LÚCIO FLÁVIO ARRIVABENE

**Adição de Resíduo da Indústria de Granito em Escória de Aciaria
BOF visando sua utilização na Produção de Cimento**

São Paulo

2012

Lúcio Flávio Arrivabene

**Adição de Resíduo da Indústria de Granito em Escória de Aciaria
BOF Visando Sua Utilização na Produção de Cimento**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Metalurgia e Materiais da Universidade de São Paulo, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Metalurgia e Materiais.

São Paulo

2012

Lúcio Flávio Arrivabene

**Adição de Resíduo da Indústria de Granito em Escória de Aciaria
BOF Visando Sua Utilização na Produção de Cimento**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Metalurgia e Materiais da Universidade de São Paulo, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Metalurgia e Materiais.

Área de concentração: Metalurgia e Materiais

Orientadora: Prof. Dra. Denise Crocce Romano Espinosa

Co-orientador: Prof. Dr. José Alberto Soares Tenório

São Paulo

2012

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de agosto de 2012.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Arrivabene, Lúcio Flávio

Adição de resíduo da indústria de granito em escória de aciaria BOF visando sua utilização na produção de cimento / L.F. Arrivabene. -- ed. rev. -- São Paulo, 2012. 165 p.

Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Resíduos Sólidos 2. Cimento (Produção) I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo, especialmente, pela força e estímulo para a conclusão deste trabalho.

A minha esposa e filha, pela compreensão e apoio no período de realização deste trabalho.

A USP, pela possibilidade de crescimento profissional e humano.

Aos meus orientadores, Professores Denise Croce Romano Espinosa e Jorge Alberto Soares Tenório, pelos ensinamentos, incentivos e sugestões.

Aos amigos do Laboratório de Ensaios de Materiais de Construção da UFES.

Aos amigos do Cimento Mizu em especial a engenheira Kênia Gomes Aires e Alexander da Silva Rangel.

Ao amigo José Roberto de Oliveira, sempre disponível para consultas que visaram a melhoria contínua do trabalho.

Ao Prof. Dr. João Luiz Calmon Nogueira da Gama, mestre dos mestres.

Aos amigos que colaboraram com o envio de material bibliográfico, para o enriquecimento deste trabalho.

A todos que me ajudaram a realizar este trabalho, o meu sincero muito obrigado.

RESUMO

A produção de aço necessita de etapas e gera resíduo, dentre eles tem-se a escória de aciaria. No estado do Espírito Santo, Brasil, a mineração de granito é uma das principais atividades econômicas gerando o resíduo de serragem de granito. Nesta pesquisa, busca-se o reaproveitamento destes resíduos, de modo a minimizar possíveis problemas ambientais, apontar a viabilidade técnica do seu uso e reciclá-los por meio de utilização na produção de cimento. Alguns dos principais componentes das escórias de aciaria, tais como, o óxido de cálcio, óxido de magnésio e o ferro metálico sofrem transformações químicas em presença de umidade, que provocam expansão volumétrica da escória. Este fenômeno aliado a reatividade da escória tem dificultado sua utilização. Este trabalho é uma contribuição ao estudo do aproveitamento da escória de aciaria, que passa a ser chamada de ss (steel slag) e do resíduo da serragem de granito, que passa a ser chamado gsw (granite sawing waste), oriundo da extração de granito. Os resíduos estão disponíveis em quantidades nos pátios das siderúrgicas e nas áreas de mineração do granito, respectivamente. Para o reaproveitamento foi realizada a caracterização física, química e mineralógica dos resíduos. Diferentes dosagens de misturas foram produzidas com ss e gsw de forma a permitir avaliação das propriedades obtidas nestas misturas visando sua utilização na produção de cimento. Desenvolveu-se misturas nas quais busca-se a basicidade na escória de aciaria, compreendida entre 4 e 5, para valores próximos ao da escória de alto-forno, na faixa de 0,9 a 1,5 cuja utilização na produção de cimento já está normatizada desde 1991 (NBR 5735, ABNT 1991). Misturas com basicidade entre 0,9 a 4 foram pesquisadas e selecionou-se a mistura com basicidade 1,2 para ser utilizada na produção de cimento. Ao longo da pesquisa foi necessária a produção de 3 (três) tipos de cimento até se equacionarem os problemas técnicos e operacionais que surgiram ao longo da mesma. Suas propriedades foram medidas e comparadas com as do cimento contendo escória de alto-forno. As análises dos resultados obtidos para o cimento produzido com a mistura são apresentadas e indicam o potencial de utilização dos resíduos como elementos de adição ao cimento apesar da heterogeneidade dos materiais.

Palavras-chaves: cimento, escória de aciaria e resíduo de serragem de granito.

ABSTRACT

Steel making requires production stages and generates waste, such as steel slag. In the State of Espírito Santo, Brazil, granite mining is one of the main economic activities, which generates granite sawing waste. This study aims at reusing these two types of waste in order to minimize possible environmental problems; point out the technical feasibility of their use; and recycle them by using in cement. Some of the main components of steel slag, such as calcium oxide, oxides, and metallic iron undergo chemical transformations in the presence of humidity, which cause slag volume expansion. This phenomenon, combined with slag reactivity, has made its use difficult. This study is a contribution to the study on reusing steel slag (ss) and granite sawing waste (gsw) deriving from granite mining. These types of waste are available in large amounts in the yards of steelmaking plants and granite mining areas, respectively. In order to reuse waste, physical, chemical and mineralogical characterizations were carried out. Different mix proportions were made with ss and gsw so as to allow the evaluation of the properties obtained from these mix designs, aiming at their use in cement production. The tests sought steel slag basicity between 4 and 5, for values close to those of blast-furnace slag – ranging from 0.9 to 1.5, whose use in cement production has been standardized since 1991 (NBR 5735, ABNT 1991). Mix designs with basicity between 0.9 and 4 were studied, and a mix with basicity 1.2 was chosen to be used in cement production. Throughout the investigation, 3 types of cement needed to be made until all the technical and operational problems arising were solved. Their properties were measured and compared to those of blast-furnace cement. The analyses of the achieved results for the cement made with that mix are presented and they show the potential use of these types of waste as admixture elements to cement, despite material heterogeneity.

Keywords: Cement, steel slag, and granite sawing waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Fluxograma da geração da escória de aciaria.....	21
Figura 2	Vista de um depósito de escória de aciaria.....	22
Figura 3	Escória de aciaria BOF e seu diagrama de equilíbrio ternário.....	23
Figura 4	Lavra de blocos de granito.....	35
Figura 5	Fluxograma de produção de rochas ornamentais.....	36
Figura 6	Fluxo de materiais no sistema econômico.....	38
Figura 7	Deposição de resíduo de granito impactando o meio ambiente.....	39
Figura 8	O rio contaminado com os rejeitos da serragem de granito.....	40
Figura 9	Escória granulada de alto-forno.....	45
Figura 10	Macroetapas da metodologia utilizada.....	52
Figura 11	Aspecto visual da escória de aciaria BOF.....	53
Figura 12	Amostra de resíduo de granito.....	53
Figura 13	Ponto de coleta da escória de aciaria.....	55
Figura 14	Forno tubular com controle de temperatura.....	57
Figura 15	Peneirador utilizado para caracterizar a escória.....	58
Figura 16	Amostra de escória peneirada.....	58
Figura 17	Tanque de bombeamento de polpa de granito.....	61
Figura 18	Bacia de decantação de lama de granito.....	61
Figura 19	Tanque de descarga de lama.....	62
Figura 20	Interação entre a mistura e o cadinho.....	67
Figura 21	Centrífuga para homogeneização da mistura.....	67
Figura 22	Preparação do cadinho.....	67
Figura 23	Interface do cadinho e forma.....	68
Figura 24	Estufa utilizada na secagem dos cadinhos.....	68
Figura 25	Forno utilizado para sinterização dos cadinhos.....	68
Figura 26	Cadinhos de alumina sinterizados.....	68
Figura 27	Forno tubular com controle de temperatura.....	69
Figura 28	Mecanismo de inserção dos cadinhos no interior do forno.....	69
Figura 29	Forno tubular indicando a temperatura.....	70
Figura 30	Retirada do cadinho do interior do forno.....	70
Figura 31	Amostra resfriada em água.....	70

Figura 32	Amostra resfriada ao forno.....	70
Figura 33	Cadinho de carbono utilizado como suporte.....	70
Figura 34	Cadinho de alumina indicando não contaminação.....	70
Figura 35	Curva granulométrica da escória de aciaria.....	82
Figura 36	Difratograma da escória de aciaria.....	86
Figura 37	Imagem da escória resfriada rapidamente.....	87
Figura 38	Espectro de EDS da escória de aciaria resfriada em água.....	87
Figura 39	Espectro de EDS da região (2) da amostra resfriada rapidamente	88
Figura 40	Curva de determinação da temperatura de fusão da escória.....	89
Figura 41	Curva de determinação da temperatura de fusão da liga Al-Si.....	90
Figura 42	Difratograma do resíduo de serragem do granito.....	94
Figura 43	Amostra do resíduo de serragem de granito.....	95
Figura 44	Curva de determinação da temperatura de fusão do granito.....	96
Figura 45	Imagem computacional da temperatura de fusão do produto.....	102
Figura 46	Imagem do produto com basicidade 1,2.....	103
Figura 47	Difratograma da amostra resfriada em água com basicidade 1,2....	104
Figura 48	Imagem do produto com basicidade 1,2.....	105
Figura 49	Micrografia da região (A) do produto com basicidade 1,2.....	105
Figura 50	Espectro de EDS do produto com basicidade 1,2.....	106
Figura 51	Difratograma do produto com basicidade 0,9.....	107
Figura 52	Micrografia do produto resfriado rapidamente com basicidade 0,9.	108
Figura 53	Micrografia de um grão do produto com basicidade 0,9.....	108
Figura 54	Espectro de EDS do produto com basicidade 0,9.....	109
Figura 55	Imagem do produto com basicidade 0,9.....	110
Figura 56	Difratograma do produto com basicidade 1,0.....	110
Figura 57	Micrografia da região (A) do produto com basicidade 1,0.....	111
Figura 58	Micrografia da região (A) mostrando um grão.....	111
Figura 59	Espectro de EDS da região (A) do produto com basicidade 1,0.....	112
Figura 60	Imagem do produto com basicidade 1,0 resfriado rapidamente.....	113
Figura 61	Espectro de EDS do produto com basicidade 1,5.....	113
Figura 62	Espectro de EDS do produto com basicidade 2,0.....	114
Figura 63	Espectro de EDS do produto com basicidade 2,5.....	115
Figura 64	Espectro de EDS do produto com com basicidade 3,0.....	116

Figura 65	Espectro de EDS do produto com basicidade 4,0.....	116
Figura 66	Difratograma do produto com basicidade 0,9 resfriado lentamente.	118
Figura 67	Micrografia do produto com basicidade 0,9.....	119
Figura 68	Micrografia da região B do produto com basicidade 0,9.....	119
Figura 69	Espectro de EDS da região A do produto com basicidade 0,9.....	119
Figura 70	Espectro de EDS da região B do produto com basicidade 0,9.....	120
Figura 71	Espectro de EDS da região C do produto com basicidade 0,9.....	121
Figura 72	Micrografia demarcando região no produto com basicidade 1,0.....	122
Figura 73	Micrografia da região A do produto com basicidade 1,0.....	122
Figura 74	Espectro de EDS da região A do produto com basicidade 1,0.....	122
Figura 75	Espectro de EDS da região B do produto com basicidade 1,0.....	123
Figura 76	Difratograma do produto com basicidade 1,2.....	124
Figura 77	Micrografia do produto com basicidade 1,2 demarcando regiões....	125
Figura 78	Micrografia da região A do produto com basicidade 1,2.....	125
Figura 79	Micrografia da região B do produto com basicidade 1,2.....	125
Figura 80	Micrografia da região 3 do produto com basicidade 1,2.....	125
Figura 81	Espectro de EDS da região A do produto com basicidade 1,2.....	126
Figura 82	Espectro de EDS da região B do produto com basicidade 1,2.....	127
Figura 83	Difratograma do produto com basicidade 4,0.....	128
Figura 84	Amostra de partícula de ferro não fragmentada.....	131
Figura 85	Amostra de partículas de ferro mostrando grãos irregulares.....	132
Figura 86	Amostra de partículas de ferro em forma de gotas.....	132
Figura 87	Influência da massa específica na resistência à compressão.....	137
Figura 88	Tempo de pega dos cimentos X superfície específica.....	140
Figura 89	Resultados da resistência à compressão dos cimentos.....	143
Figura 90	Evolução da taxa de hidratação com o tempo.....	114
Figura 91	Curva de hidratação de cimento Portland.....	145
Figura 92	Curva do calor de hidratação do cimento SDC.....	147

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Análise química das escórias de aciaria BOF e EAF.....	24
Tabela 2	Principais constituintes das escórias de aciaria BOF.....	25
Tabela 3	Proporção de ocorrência de fases das escórias de BOF.....	26
Tabela 4	Composição química média das escórias de aciaria.....	26
Tabela 5	Variação volumétrica das transformações das espécies	32
Tabela 6	Principais compostos encontrados no resíduo de granito.....	41
Tabela 7	Principais compostos encontrados nas amostras de resíduos.....	42
Tabela 8	Teores do cimento Portland	45
Tabela 9	Comparação entre escórias e alguns cimentos.....	46
Tabela 10	Porcentagem em peso dos constituintes químicos.....	47
Tabela 11	Quantidades dos constituintes na mistura	66
Tabela 12	Velocidades de aquecimento para sinterização dos cadinhos.....	68
Tabela 13	Temperaturas de aquecimento para sinterização.....	69
Tabela 14	Composição da mistura CP Indi.....	73
Tabela 15	Composição do clínquer.....	74
Tabela 16	Composição química do cimento SGC.....	74
Tabela 17	Composição química do cimento SSC.....	74
Tabela 18	Composição e massa do cimento contendo ss.....	75
Tabela 19	Composição química do cimento SDC.....	76
Tabela 20	Composição química da escória de aciaria.....	77
Tabela 21	Composição química média das escórias BOF.....	78
Tabela 22	Análise granulométrica da escória de aciaria.....	81
Tabela 23	Outras propriedades da escória de aciaria.....	83
Tabela 24	Constituintes mineralógicos dos granitos.....	84
Tabela 25	Composição química do resíduo de granito.....	91
Tabela 26	Percentagem retida do resíduo de granito.....	92
Tabela 27	Outras propriedades físicas do resíduo de granito.....	93
Tabela 28	Composição mineralógica do resíduo de granito.....	94
Tabela 29	Composição química do cimento Nassau.....	97
Tabela 30	Outras propriedades do cimento Nassau.....	98
Tabela 31	Propriedades da água.....	98

Tabela 32	Composição química do produto com basicidade 1,2.....	101
Tabela 33	Resultado do ensaio de finura Blaine.....	130
Tabela 34	Resultado da resistência à compressão do cimento SGC.....	133
Tabela 35	Resultado da resistência à compressão do cimento SSC.....	134
Tabela 36	Comparação das propriedades dos cimentos.....	135
Tabela 37	Resultado do ensaio de massa específica dos cimentos.....	136
Tabela 38	Resultado do ensaio de finura Blaine dos cimentos.....	137
Tabela 39	Resultado do ensaio de consistência.....	138
Tabela 40	Resultado do ensaio de tempo de pega dos cimentos.....	139
Tabela 41	Resultado do ensaio de expansibilidade “Lê Chatelier”	141
Tabela 42	Resistência à compressão do cimento SGC.....	142
Tabela 43	Comparação da resistência à compressão dos cimentos.....	142
Tabela 44	Resultado de primeiro ensaio do calor de hidratação do SDC.....	146
Tabela 45	Resultado do segundo ensaio de calor de hidratação do SDC.....	147
Tabela 46	Calor de hidratação dos cimentos brasileiros.....	148
Tabela 47	Calor de hidratação do SDC comparado com a norma EN 197-3...	149
Tabela 48	Resultados dos ensaios químicos dos cimentos.....	150

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
AE	Aciaria Elétrica
ALCOA	Alumínio Corporation American – Companhia americana de Alumínio
ASTM	American Society for Test and Methods – Sociedade Americana Para Testes e Métodos
BFSC	Blast Furnace Slag Cement - Cimento de Escória de Alto-Forno
BOF	Basic Oxygen Furnace – Forno à Oxigênio
CP	Cimento Portland
CST	Companhia Siderúrgica de Tubarão
DRX	X Ray Diffraction – Difração de Raios-X
DSC	Differential Scanning Calorimetry – Calorímetro Diferencial por Varredura
DTA	Differential Thermal Analysis – Análise Térmica Diferencial
EAF	Electric Arc Furnace – Forno Elétrico a Arco
EDG	Ennergy Diffraction Calorimetry – Calorímetro de Difração de Energia
EDS	Ennergy Diffraction Spectrometric – Espectrômetro de Difração de Energia
GSW	Granite Sawing Waste – Resíduo de Serragem de Granito
IFES	Instituto Federal do Espírito Santo
LD	Linz - Donawitz
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira de Regulamentação
SDC	Steel Slag and Sawing Granite Drill Cement – Cimento de Escória de Aciaria e Resíduo de Serragem de Granito Moído
SGC	Steel Slag and Sawing Granite Cement - Cimento de Escória de Aciaria e Resíduo de Serragem de Granito
SS	Steel Slag – Escória de Aciaria
SSC	Steel Slag Cement – Cimento de Escória de Aciaria
TD	Thermodilatometry - Termodilatômetro
TGA	Thermogravimetric Analysis – Analisador Termogravimétrico
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo
USP	Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

	Página
Resumo.....	VI
Abstract.....	VII
Ilustrações.....	VIII
Tabelas.....	XI
Abreviaturas e siglas.....	XIII
1.Introdução.....	17
2. Escória de aciaria.....	21
2.1. Escória de aciaria BOF na produção de aço.....	22
2.2. Estudos visando o reaproveitamento da escória de aciaria.....	28
2.3. Resíduo da serragem de granito.....	34
2.4. Alguns estudos envolvendo as escórias siderúrgicas.....	44
3. Objetivos.....	51
3.1. Objetivo geral.....	51
3.2. Objetivos específicos.....	51
4. Materiais e métodos.....	51
4.1Obtenção dos resíduos.....	52
4.2. Caracterização dos resíduos.....	54
4.2.1. Caracterização da escória de aciaria.....	54
4.2.1.1. Experiência preliminar com a escória de aciaria.....	56
4.2.1.2. Caracterização química da escória de aciaria.....	57
4.2.1.3. Caracterização física da escória de aciaria.....	58
4.2.1.4. Caracterização mineralógica da escória de aciaria.....	59
4.3. Caracterização do resíduo de granito.....	61
4.3.1. Coleta e preparação do resíduo de granito.....	61
4.3.2. Caracterização química do resíduo de granito.....	62
4.3.3. Caracterização física do resíduo de granito.....	63
4.3.4. Caracterização mineralógica do resíduo de granito.....	63
4.3.5. Caracterização dos demais materiais.....	64
4.3.5.1. Caracterização do cimento.....	64
4.3.5.1.1. Caracterização química do cimento.....	64

4.3.5.1.2. Caracterização física do cimento.....	64
4.3.5.2. Caracterização química da água.....	65
4.4. Preparação das misturas e produção dos cimentos.....	65
4.4.1. Balanço de massa para obtenção das misturas.....	65
4.4.2. Fabricação dos cadinhos para fusão das misturas.....	67
4.4.3. O forno e a fusão das misturas.....	69
4.4.4. Caracterização dos produtos.....	71
4.4.4.1. Caracterização química do produto.....	71
4.4.4.2. Caracterização física do produto.....	72
4.4.4.3. Caracterização mineralógica do produto.....	72
4.4.5. Seleção do produto.....	72
4.4.6. Produção dos cimentos.....	73
5. Resultados e discussões.....	76
5.1. Da caracterização dos materiais.....	77
5.1.1. Da caracterização da escória de aciaria.....	77
5.1.1.1 Análise química.....	77
5.1.1.2 Índice de hidraulicidade.....	79
5.1.1.3 Análise granulométrica.....	81
5.1.1.4 Caracterização mineralógica.....	83
5.1.1.4.1 Da escória com basicidade 4,66 e resfriada rapidamente.....	86
5.1.1.5 Análise térmica.....	89
5.1.2. Da caracterização do resíduo de granito.....	90
5.1.2.1 Análise química.....	90
5.1.2.2 Análise granulométrica.....	92
5.1.2.3 Caracterização mineralógica	93
5.1.2.4 Análise térmica.....	96
5.1.3. Da caracterização dos demais materiais.....	97
5.1.3.1. Caracterização do cimento referência.....	97
5.1.3.2. Caracterização da água.....	98
5.1.4. Caracterização do produto com basicidade 1,2.....	99
5.1.4.1 Caracterização química.....	100
5.1.4.2 Caracterização física.....	102
5.1.4.3 Caracterização mineralógica.....	103

5.1.4.3.1 Demais caracterizações mineralógicas.....	107
5.1.4.3.1.1 Para os produtos com outras basicidades.....	107
5.1.4.3.2 Para os produtos submetidos a resfriamento lento.....	117
5.2. Da produção dos cimentos.....	129
5.2.1 Cimento SGC.....	130
5.2.2 Cimento SSC.....	133
5.2.3 Cimento SDC.....	134
5.2.3.1. Dos ensaios e testes físicos dos cimentos.....	135
5.2.3.2. Dos ensaios e testes químicos dos cimentos.....	149
6. Conclusões.....	154
Referências bibliográficas.....	156

1 INTRODUÇÃO

A indústria siderúrgica se caracteriza pelo potencial poluidor, devido as quantidades de matérias primas que são processadas. Para cada tonelada de aço produzido, são gerados, aproximadamente, 700 quilos de emissões, efluentes e resíduos e parte destes com potencial de degradação ambiental, (ARRIVABENE,2000). Apesar dos investimentos realizados pelo setor siderúrgico em novas tecnologias, ainda existem materiais que são descartados o que representa oportunidades econômicas a serem exploradas.

Na atividade de mineração, o setor de industrialização do granito precisa de gerenciamento e conscientização da responsabilidade de se fazer um trabalho à longo prazo, com o respeito ao meio ambiente e a comunidade. O Brasil, possuidor de reservas de granitos, precisa e deve criar suas metas para o setor de rochas ornamentais que sirvam como exemplos e inovações internacionais. O Espírito Santo tem surgido no mercado mundial como um dos principais produtores de granito alcançando a marca de mais de 1 milhão de toneladas de rochas extraídas por ano na forma bruta, (ROCHAS DE QUALIDADE,1991).

Para ajudar a resolver problemas como esses, as operações de reciclagem e reutilização se apresentam como ferramentas úteis, sendo consideradas operações prioritárias no gerenciamento de resíduos sólidos, já que, na maioria dos casos, a redução da geração é tecnicamente ou economicamente inviável (BENQUERER,2000).

Esta pesquisa busca apontar a viabilidade técnica para o reaproveitamento destes dois resíduos. A produção de aço no Brasil feita em aciaria a oxigênio – BOF gera em média 100 a 150 kg de escória por tonelada de aço produzido. Segundo o Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS,2009) a produção mundial de escória de aciaria está avaliada em 192 milhões de toneladas/ano. No Brasil, pode-se considerar uma produção média anual de 13 milhões de toneladas/ano (IBS,2009) que são estocadas nos pátios das usinas integradas. Ainda não se atingiu o equilíbrio entre a geração de escória e seu reaproveitamento obrigando sua estocagem nos pátios das usinas e como consequência a degradação ambiental. O resíduo da serragem do granito é gerado em proporções que alcançam 800 mil toneladas por ano (CALMON e SILVA,2006).

A indústria já utiliza a escória de alto-forno na fabricação de cimento desde 1960, inclusive com norma para esse fim, norma NBR 5753 (ABNT,1991) devido as características que esta escória apresenta, onde pode-se apontar sua hidraulicidade (propriedade que garante aos produtos da hidratação, estabilidade a temperatura ambiente (MEHTA e MONTEIRO,1994)) que é conseguida através de resfriamento rápido, (extração de calor acima de 160°C/s, CARDOSO,2006), desta escória que apresenta basicidade compreendida na faixa de 0,9 a 1,2. Estes dois fatores, basicidade e resfriamento rápido, são fundamentais para a obtenção de escória com características cimentícias. Esta pesquisa busca a obtenção na escória de aciaria de basicidade 1,2, ou seja, pretende-se com a adição do resíduo de granito na ss aproximar sua basicidade, que em geral é alta, oscila entre 4 e 5, para valores de basicidades próximos ao da escória de alto-forno, ou seja, 1,2. Isso é possível uma vez que essa relação de basicidade é conseguida através da divisão dos compostos básicos encontrados na escória (CaO e MgO) pelos compostos ácidos da mesma (SiO₂ e P₂O₅). Como a escória de aciaria utilizada neste trabalho tem teor de óxido de cálcio de 46%, em média e teor de óxido de silício de 10%, essa relação é da ordem de 4,6 e está dentro da faixa encontrada para a escória de aciaria de um modo geral (POLESE et al.,2006). Por outro lado, o resíduo de granito possui alto teor de óxido de silício, que neste caso é de 59% enquanto que o teor de óxido de cálcio é de 4,6%.

Reciclagem é o conjunto das técnicas cuja finalidade é aproveitar detritos e rejeitos e reintroduzi-los no ciclo de produção. A reciclagem de resíduos, independentemente do seu tipo, apresenta vantagens em relação à utilização de recursos naturais primários, dentre as quais: redução do volume de extração de matérias-primas, redução do consumo de energia, menores emissões de poluentes e melhoria da saúde e segurança da população (IBRAM,1992). A vantagem mais clara da reciclagem é a preservação dos recursos naturais, prolongando sua vida útil e reduzindo a destruição da paisagem, fauna e flora. Nas últimas décadas, a pesquisa sobre a reciclagem de resíduos industriais vem sendo intensificada em todo o mundo. Na Europa e na América do Norte, a reciclagem é vista, pela iniciativa privada, como um mercado rentável. Muitas empresas investem em pesquisa e tecnologia, o que favorece a qualidade do produto reciclado e propicia eficiência do sistema produtivo contribuindo para o desenvolvimento harmônico e sustentável (CHIAVERINI,1994). Paralelamente, a reciclagem de resíduos urbanos ganha

evidência, em virtude do crescente volume de rejeitos sólidos e da indisponibilidade de locais para descarte desse material, em particular em grandes centros urbanos, com elevada densidade demográfica.

No Brasil, diversos pesquisadores, vistos mais adiante, têm-se dedicado ao estudo desse tema, obtendo resultados bastante relevantes. Todavia, a reciclagem ainda não faz parte da cultura dos empresários e cidadãos. A reciclagem de resíduos industriais está crescendo em ritmo acelerado porém ainda precisa de muita pesquisa para que o equilíbrio entre a geração e o reaproveitamento seja alcançado de modo que os rejeitos urbanos não agredam o meio ambiente, em virtude da falta de tratamentos adequados e fiscalização sobre a manipulação e descarte desses rejeitos (FELLENBERG,1980). O aproveitamento dos rejeitos industriais como material alternativo tem ocorrido em vários países do primeiro mundo, sendo três as principais razões que motivam os países a reciclarem seus rejeitos industriais (DRAGGAN,1985), os quais podem ser assim diagnosticados:

- esgotamento das reservas de matérias-primas confiáveis;
- crescente volume de resíduos sólidos, que põem em risco a saúde pública ocupando espaços e degradando os recursos naturais;
- necessidade de compensar o desequilíbrio provocado pelas altas do petróleo.

A necessidade de atender as exigências de manejo e do gerenciamento adequado dos resíduos sólidos gerados, pelas mais diversas atividades industriais, vem sendo imposta principalmente nas últimas duas décadas pelas leis ambientais (NBR 10.004 e 10.007(ABNT,2004)), pelos movimentos ecológicos no mundo e pelas tarifas ambientais que estão substituindo as convencionais. Isto está se tornando um desafio para todos os sistemas produtivos, seja ele de pequeno ou grande porte, que envolva importação e exportação de produtos, (DRAGGAN,1985).

Com a evolução mundial da produção de aço houve também a elevação da geração de escória, tanto a escória de alto-forno quanto a escória de aciaria. A utilização de escória na produção de cimento se iniciou com a escória de alto-forno. Porém, a ss por apresentar basicidade elevada entre 4 e 5, quando comparada com a escória de alto-forno que oscila entre 0,9 a 1,5 não é utilizada na fabricação de cimento (CINCOTTO et al.,1992)). A escória de aciaria BOF tem sido objeto de estudos de diversos pesquisadores, dentre eles pode-se citar Geiseler (1999), Gumiére (2002), Cruz (2000) e Crawford (1970) para sua aplicação na produção de

cimento, uma vez que, a indústria de cimento consome matéria prima em quantidade apontando nesta direção uma possível utilização da mesma.

Existem inúmeros trabalhos publicados que enfatizam a necessidade do reaproveitamento da ss em diversos países, principalmente na China com Dongxue et al.,(1997) e Chuan, (1990), no Irã com Ahmad et al.,(1999), na Austrália com Coomarasamy et al.,(1995), nos Estados Unidos, Conjeaud et al.,(1980) e na Índia com Verma (1995). Os trabalhos científicos publicados e citados nesta pesquisa tratam do reaproveitamento destes resíduos em separado.

O presente trabalho científico pretende fornecer subsídios técnicos e quiçá o desenvolvimento e implementação de processos que permitam a utilização destes dois resíduos na indústria de cimento. Após revisão da literatura, foram encontrados trabalhos científicos sobre a utilização da ss na produção de cimento. Análises das propriedades deste cimento contendo ss também foram apresentadas e comentadas por Verma (1995). Do lado do resíduo de serragem de granito, existem trabalhos científicos que indicam o seu uso na construção civil, mediante a produção de tijolos, blocos, telhas e argamassas (MENEZES et al.,2002). Fica evidenciado que o uso do resíduo de serragem de granito como elemento de adição a ss para dotá-la de basicidade que viabilize seu uso na produção de cimento é uma idéia inédita até o momento. Além disso, foram produzidos cimentos com a mistura desenvolvida com ss e gsw os quais são submetidos a testes e ensaios que geraram parâmetros, dados, variáveis de produção e aplicações que podem ser implantadas. Percebeu-se que a escória de aciaria se comporta de maneira diferente da escória de alto-forno na produção de cimento, principalmente com relação a moagem.

Comparou-se as propriedades obtidas pelo cimento fabricado com mistura de ss e gsw com as propriedades do cimento contendo escória de alto-forno. Foi necessária a execução de uma experiência inédita feita pela empresa produtora de cimento que fabricou um tipo de cimento contendo apenas a ss como elemento de adição ao clínquer. Essa simulação permitiu concluir que a ss pode ser moída até a obtenção da granulometria recomendada para a produção de cimento. Uma vez que o principal componente da ss que representou problema para a moagem foi a partícula de ferro que não se fragmenta o suficiente.

2 ESCÓRIA DE ACIARIA – SS

Dentre os diversos materiais necessários para prover os seres humanos de melhores condições de vida estão o aço e as rochas naturais, tais como granito. A indústria de fabricação de aço é de fundamental importância para um país, sendo considerada uma indústria de base para a instalação de outras indústrias, tais como a indústria automobilística que puxa uma cadeia de produtos e serviços. O Brasil é reconhecido internacionalmente como produtor de aço, aproximadamente 35 milhões de toneladas/ano (IBS,2006) com algumas empresas do setor apresentando significativo nível de excelência e competitividade. O estado do Espírito Santo produz 7,5 milhões de toneladas/ano de aço, contando com parque industrial siderúrgico. Para a fabricação do aço, produto estratégico e que envolve tecnologia para sua produção, gera-se diversos tipos de resíduos, entre eles a ss. O fluxo da escória de aciaria BOF numa usina de aço é apresentado na figura 1.

Figura 1 – Fluxo da escória de aciaria BOF numa usina de aço.

A escória de aciaria é basicamente um composto formado pelas impurezas contidas no minério de ferro, principalmente fósforo, enxofre e silício que impregnam o ferro gusa, matéria prima para o fabrico do aço. O estoque de ss é de difícil avaliação, mas pode-se estimar que existem 10 milhões de toneladas, considerando uma avaliação pessimista (FLÁVIO,2003). A figura 2, mostra o pátio de estocagem de escória de aciaria da siderúrgica capixaba.

Figura 2 – Vista do depósito de escória de aciaria BOF.

2.1 A escória de aciaria BOF na produção de aço

Basicamente existem dois tipos de escória de aciaria, as quais dependem do processo de produção do aço. Uma é a escória de aciaria elétrica gerada na produção de aço em fornos elétricos, chamada de escória de aciaria elétrica – EAF, onde o combustível principal é a eletricidade e a matéria-prima para produção do aço é sucata. Outro tipo de escória de aciaria é aquela gerada durante a produção de aço pelo processo LD (Linz-Donavitz) onde o combustível é o oxigênio e a matéria-prima é o ferro gusa líquido, escória chamada de BOF – Basic Oxygen Furnace, ou simplesmente escória LD ou BOF.

Segundo Campos (1985), as escórias de aciaria têm papel fundamental nas reações de refino, influenciando tanto a cinética das reações quanto a composição final do aço. Um dos principais objetivos no refino BOF é a formação rápida de uma

escória reativa e rica em CaO (acima de 40%), de maneira a evitar o ataque do revestimento refratário e acelerar as reações de desfosforação e dessulfuração. A formação da ss durante a produção do aço no processo LD está representada no diagrama de equilíbrio ternário do sistema CaO-FeO-SiO₂, compreendida entre a área de saturação do 2CaO.SiO₂ (C₂S), do 3CaO.SiO₂ (C₃S), e do CaO, conforme ilustrado na figura 3 (GEISELER et al.,1999).

Figura 3 – Formação da escória BOF no diagrama de equilíbrio ternário.

Geiseler (1995) e Geiseler et al.,(1999) citam que a formação inicial da ss se dá juntamente com o início do sopro, ocorrendo a oxidação do silício, ferro e manganês. A escória inicial constitui-se, portanto, de silicato de ferro-manganês. Esta escória dissolve a cal adicionada. Ao mesmo tempo, as reações de descarburização reduzem a quantidade de FeO na escória. Como resultado, a composição desloca em direção da região ternária do sistema CaO-FeO-SiO₂, conforme figura 3. Segundo Cruz et al., (2000), o monóxido de carbono escapa sob a forma de gás, enquanto que FeO, MnO e SiO₂ combinam com a cal formando a ss.

Uma quantidade de silício insolúvel forma uma camada de silicatos de cálcio sobre a superfície da cal, inibindo futuras reações. Diversos fundentes, tais como fluorita (CaF₂), 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.,2000). 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 atingindo a saturação. Desta forma, o óxido de cálcio livre e o óxido de magnésio livre estão presentes na ss.

As escórias BOF têm os teores de óxidos de ferro na faixa de 15% a 30% e também podem apresentar partículas de ferro metálico, incorporadas durante o sopro ou nos potes de escórias (CRUZ et al.,2000). Conforme as descrições de Campos (1985), o CaO oriundo da cal ou da dolomita e o MgO pode se originar da cal, dolomita ou dos refratários. Também possuem proporção CaO/SiO₂ acima de 3 sendo que as escórias dos altos-fornos estão na faixa de 1 a 1,5 (PERA,1997). Na produção do aço, são geradas escórias de diferentes características, conforme a tecnologia empregada para o refino do aço. Polese (2006) fez uma série de estudos comparativos entre a escória de aciaria BOF e a escória de aciaria elétrica EAF. A tabela 1, mostra esta comparação e percebe-se que os compostos são praticamente os mesmos, variando apenas os seus teores.

Tabela 1 – Comparação entre a escória BOF com a escória EAF.(POLESE,2006).

Compostos/elementos Determinados		Técnica	% em massa	
			BOF	EAF
Dióxido de silício	SiO ₂	Complexometria	10,03	16,47
Óxido de Alumínio	Al ₂ O ₃	Complexometria	1,19	5,76
Óxido de Ferro	Fe ₂ O ₃	Complexometria	31,24	31,02
Óxido de Cálcio	CaO	Complexometria	39,29	37,78
Óxido de Magnésio	MgO	Complexometria	8,25	4,81
Anidrido Sulfúrico	SO ₃	Complexometria	0,19	0,34
Óxido de Sódio	Na ₂ O	Complexometria	0,01	0,06
Óxido de Potássio	K ₂ O	Complexometria	-	0,02
Anidrido fosfórico	P ₂ O ₅	Colorimetria	1,92	0,76
Ferro metálico	Fe	Absorção atômica	ND	0,02
Óxido de Cálcio livre	CaO	Etileno-glicol	1,73	0,24
Outros			6,15	2,72

Nota: (-) Composto ou constituinte não detectado.

Emery (1978) e Geiseler (1995) citam que pode existir variação na composição das escórias, mesmo produzidas na mesma usina, dependendo das condições metalúrgicas e do tipo de aço. A tabela 2 apresenta a relação dos principais constituintes e seus teores em escórias geradas em algumas regiões.

Tabela 2 – Principais constituintes das escórias e seus teores.

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

Nota: (-) Composto ou constituinte não detectado.

(AF) Alto-Forno.

Emery (1978) e Geiseler (1995) salientam que as escórias BOF geralmente possuem teores na faixa de 35% até 45% de CaO livre enquanto nas escórias de aciaria elétrica o teor está em torno de 35% até 40%. Estes resultados também foram observados por Thomas (1978), 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 BOF brasileiras podem atingir até 8% (oito), para que possam ser utilizadas na construção de rodovias. Geiseler (1995), verificou também que as escórias BOF apresentam índice de basicidade (CaO/SiO₂) da ordem de 3,6. Este valor é superior a 2,0 e 1,5, obtidos para a escória de aciaria elétrica e escória de alto-forno, respectivamente. Dados similares foram obtidos também por Coomarasamy e Walzak (1995), Goldring e Juckes (1997), em estudos de caracterização de escórias BOF através de microsonda eletrônica. Goldring e

Juckes (1997) identificaram as principais fases mineralógicas encontradas nas escórias e as quantificou, conforme tabela 3.

Tabela 3 - Proporção de fases das escórias BOF. Goldring e Juckes (1997).

Fase	Fórmula	Proporção (%)
Silicato Tricálcico	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	0-20
Silicato Dicálcico	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	30-60
Outros Silicatos	-	0-10
Magnésio Cálcio 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

Nota: (-) Composto ou constituinte não detectado.

Gumiére (2004), apresenta a relação dos constituintes, principalmente, óxidos e seus teores para as escórias de aciaria BOF estudadas por ela, vide tabela 4.

Tabela 4 – Principais compostos e teores encontrados nas escórias BOF.

C. Química (%)	Gumiére et al., 2004	Gumiére, 2004	Gumiére, 2004
CaO	40,90	40,15	32-43
SiO ₂	9,20	10,29	27-38
MgO	6,70	10,56	3-18
Al ₂ O ₃	4,30	1,70	7-15
FeO	27,70	24,73	0,2-1,6
MnO	6,50	7,16	0,2-1,1
TiO ₂	0,95	0,54	0,4-2,1
CaF ₂	1,70	2,27	0,8-1,9
P ₂ O ₅	1,50	1,77	-
Cr ₂ O ₃	0,37	0,83	-

Nota: (-) Composto ou constituinte não detectado.

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 na escória de aciaria a lixiviação de elementos nocivos é insignificante, em termos de impacto ambiental. Porém a NBR 10.007 (ABNT,2004) enfatiza que os elementos cádmio, mercúrio, níquel, arsênio e chumbo, entre outros, são relevantes.

Com relação à granulometria das escórias, Chavepeyer et al.,(1979) destaca 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 naquele estudo.

Geralmente, as escórias de aciaria BOF apresentam coloração cinza, sob aspecto visual. Com relação às propriedades físicas, Motz e Geiseler (2001) citam que as escórias possuem maior massa específica em relação aos agregados de rochas naturais ($3,25 \text{ kg/m}^3$ contra $2,75 \text{ kg/m}^3$). Esta elevada massa específica está relacionada ao alto teor de óxido de ferro contido nas escórias (15% até 30%).

Os estudos de López et al.,(1989), Motz e Geiseler (2001) indicam que as escórias de aciaria apresentam resistência mecânica, à abrasão e ao choque, como consequência da presença do óxido de ferro e também possuem propriedades anti-derrapantes (superfície porosa), tornando-as recomendadas para o uso em rodovias.

No entanto, diversos autores como Crawford e Burn (1969), Emery (1978), Piret (1978), Thomas (1978), 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, seu uso como materiais de construção. Os óxidos de cálcio e de magnésio, responsáveis pela expansibilidade volumétrica da ss, possuem teores de até 45% e 9%, respectivamente, na escória de aciaria BOF, o que leva a pressupor que esta escória, provavelmente, sofrerá mais expansão volumétrica que a escória de aciaria elétrica (EAF), cujos teores destes mesmos óxidos são de 30% e 5% respectivamente.

Segundo Gumiére (2002), o fenômeno da expansibilidade volumétrica da ss 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).

2.2 Estudos visando o reaproveitamento da escória de aciaria – ss

Muitos estudos para a utilização ou reaproveitamento da ss têm tido como principal obstáculo a expansibilidade volumétrica da escória que quando aplicada em condições de confinamento, como exemplo, encapsulada em concreto a céu aberto, a umidade provoca reações com a cal (CaO) provocando a expansibilidade, segundo Motz e Geiseler, (2001). A expansibilidade volumétrica da ss pode ser reduzida, através da adição de óxido de silício, tornando-a um agregado como os agregados das rochas naturais, porém alguns insucessos ocorridos com sua utilização exigem maiores estudos (CHUAN, 1990). Ainda segundo Chuan, a ss apresenta versatilidade em suas aplicações potenciais, como por exemplo, a fração graúda, após período de “cura” (obtenção de estabilidade volumétrica), pode ser considerada como material inerte e com dureza, atrito superficial e porosidade, constituindo-se em um agregado para obras de engenharia e infra-estrutura .

Segundo Menezes et al.,(2002) as principais aplicações para a escória de aciaria são:

- Revestimento primário para rodovias e pátios, substituindo cascalhos naturais e materiais britados;
- Camadas de base e sub-base para rodovia e aeroportos, substituindo cascalhos naturais e materiais britados;
- Camadas de lastro e sub-lastro ferroviário, substituindo cascalhos naturais e materiais britados;
- Material drenante para rodovias, aeroportos, ferrovias e outras obras;
- Agregado para massa asfáltica a quente e a frio, substituindo materiais britados;
- Corretivo e fertilizante agrícola, substituindo a exploração de rochas para suprir a deficiência de alguns tipos de solos;
- Rip rap, substituindo a utilização de areais, solos e materiais britados;
- Agregados para fabricação de artefatos de concreto;

- Jateamento de estruturas, substituindo a areia natural que provoca a silicose;
- Gabiões, substituindo rochas;
- Reciclagem nos processos siderúrgicos;
- Cimento, substituindo parte do calcário;
- Aterro, substituindo escavações de solo;
- Berços de rios; e
- Tratamento de águas ácidas.

Assim, como a escória de alto-forno, a ss tem sido estudada, principalmente, quanto a sua atividade hidráulica que permita sua utilização o que seria uma alternativa a preservação dos recursos minerais.

Para mostrar a complexidade do assunto, de acordo com Gutt (1971), as escórias dos altos-fornos não são materiais pozolânicos (materiais silicosos ou silico-aluminosos) 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 quantidades de cal para a reação. A quantidade de cal necessária na ativação das escórias é menor do que nas reações pozolânicas.

Na área de mineralogia o trabalho de Conjeaud et al.,(1980) descreve o sucesso obtido na manipulação da ss ao longo do processo de produção visando seu aproveitamento na produção de cimento. Onde se dividiu a pesquisa em três etapas, as quais foram: estudos teóricos e experimentais, demonstrando a eficiência da ss cuja composição química foi manipulada especificamente para o refino do aço, caracterização estrutural da escória obtida sob condições semi-industriais e por último a definição da hidraulicidade destas escórias. Com relação à manipulação da composição química da ss foi feita uma diminuição da viscosidade simultaneamente a um aumento da zona de fusão o que apresentou algumas desvantagens ao longo do processo, tais como aumento da acidez da escória seguida do aumento de sua fluidez o que repercutiu num maior ataque aos refratários básicos do convertedor e a contaminação do banho metálico com o boro.

A utilização da ss para a construção de rodovias devido a sua resistência a abrasão, porosidade superficial, peso, ausência de plasticidade e o ângulo interno de fricção conferindo assim as escórias propriedades para tal finalidade é confirmada por Chuan (1990). Ainda segundo o mesmo autor, a China consome trezentas (300) toneladas métricas de ss para 20 (vinte) km de rodovia.

Estudos para adequar a utilização da escória como matéria-prima para a produção de cimento e clínquer tem recebido a atenção de pesquisadores, dentre eles, Montgomery (1991) que apresenta resultados preliminares de laboratório, do uso da ss, gerada na Austrália, para a produção de clínquer e cimento. Seus estudos apontam que os principais minerais para a produção de clínquer são o tricálcio silicato (C_3S), dicálcio silicato (C_2S) e o tetracálcio aluminado (C_4A), estes constituintes formam aproximadamente 75% em peso do clínquer. Após a hidratação destes compostos adiciona-se a gipsita e o cálcio sulfo-aluminado hidratados que formam os compostos que garantem a resistência e o endurecimento da pasta de cimento. Apesar da composição química da ss conter minerais similares à composição química do clínquer, a variação desta composição química gera excesso de CaO e de MgO na forma livre, e que precisam ser ativados, para garantirem hidraulicidade, em presença de elementos básicos ou sulfatos, ou seja, CaO ou $CaSO_4$. A hipótese de que a atividade pozolânica de um material depende do seu estado vítreo (influenciado pelo resfriamento), da sua finura e da composição química foi levantada por Lea,(1970). A escória de aciaria é um destes materiais uma vez que os resultados obtidos nos ensaios realizados por Gumiére et al., (2004), comprovaram esta hipótese.

Gumiére et al.,2004, submeteu a ss, visando melhoria de suas características, a um processo de granulação por resfriamento brusco (taxa de extração de calor acima de $160^{\circ}C/s$, Cardoso,2006), idêntico ao processo da escória de alto-forno, e a um processo de resfriamento lento (taxa de extração de calor menor do que $20^{\circ}C/s$, Cardoso,2006). Posteriormente fez-se a avaliação dessa atividade pozolânica segundo métodos empregados para o cimento Portland, onde se utilizou as normas NBR 5752 e 5753 (ABNT,1992), cujos resultados apontaram para uma melhora da atividade pozolânica bem como formação de produtos cimentícios em função das reações com o $Ca(OH)_2$ após a granulação da escória. O efeito dessa taxa de resfriamento e da composição química sobre as propriedades cimentícias da ss utilizada em cimento Portland foi estudado em laboratório por Murphy et al.,(1995) que confirmaram que muitas escórias de aciaria possuem composição química similar a composição química do cimento e são produzidas também em temperaturas similares à produção do clínquer. Para a ss ser utilizada na fabricação de cimento ela deve apresentar no difratograma de raios-X halo característico de estrutura amorfa na região dos silicatos, situada entre 28 e 36 graus para 2θ e pelos

estudos de Murphy et al.,(1997) as escórias de aciaria resfriadas bruscamente (taxa de extração de calor acima de 160°C/s) apresentaram estrutura amorfa, do contrário não teriam hidraulicidade.

Verma (1995) produziu cimento com escória de aciaria. O cimento conteve 40% de CaO, 21% de SiO₂, 25% de FeO e Fe₂O₃, 5% de Al₂O₃ e entre 3 a 5% de MgO. Na sua pesquisa, após moagem da escória e a produção do cimento com ss, chamado de Steel Slag Cement ele conclui que este cimento necessita de mais tempo para alcançar a mesma resistência à compressão do que o cimento Portland. Avaliou também que este cimento apresenta calor de hidratação de 146 J/g aos 3 dias que comparado ao cimento Portland comum 197 J/g é menor, porém é um cimento que apresenta resistência à abrasão, impermeabilidade e resistência à corrosão. O cimento de escória de aciaria apresentou microexpansão quando em condições de cura (obtenção de estabilidade volumétrica). Microexpansão são vazios encontrados no interior do cimento provocando sua fragilidade.

Diferente da escória de alto-forno que possui normas para sua utilização na fabricação de cimento, a ss ainda não atingiu esse desenvolvimento. As dificuldades estão nas suas características físicas, mineralógicas e a composição química das pozolanas. Para a escória de alto-forno, o grau de vitrificação deve ser no mínimo 67%, embora exista relação entre o estado vítreo e a atividade pozolânica ou a formação de produtos cimentícios em virtude das reações com o Ca(OH)₂ (MEHTA e MALHOTRA, 1996).

Em 1997, Dongxue et al.,(1997) apresentou estudo de durabilidade do cimento Portland produzido com escória de aciaria BOF, onde foi avaliado o ataque por sulfatos, carbonatação, ataque pela água do mar, reação álcali-agregado e a resistência. O cimento foi produzido a partir de uma mistura contendo ss (42% de CaO), escória de alto-forno (49% de CaO), clínquer (65% de CaO) e gipsita. O percentual de clínquer foi aumentando gradativamente. O estudo mostrou que o cimento de ss se caracteriza pelo aumento da resistência após 180 dias, expansibilidade moderada, resistência à sulfatos e ao dióxido de carbono, diminuição da reação álcali-agregado e ao ataque pela água do mar.

Murphy et al.,(1997) ao estudar a mineralogia da escória de aciaria BOF, apresentou comparação entre as espécies mineralógicas da ss e do cimento Portland onde percebe-se diferenças significativas entre elas e segundo o autor a principal deficiência da ss está no silicato tricálcico, cuja resistência inicial contribui

para a formação de soluções sólidas após a hidratação do cimento Portland. A presença da solução sólida de wustita (FeO), que é a fase mineral predominante na ss não ocorre no cimento Portland e essa solução sólida de wustita tem a habilidade de retirar mais de 27% do cálcio impedindo sua combinação.

Ahmad e Masoud (1999) fizeram algumas misturas envolvendo a escória de alto-forno com ss e calcário para a produção de cimento Portland e concluíram que mais estudos deveriam acontecer, pois resultados preliminares indicavam a possibilidade de utilização dessa mistura ao clínquer para produção de cimento e de elementos de construção.

Os autores, Gumiére (2002), Chuan (1990) e Dongxue et al.,(1997) afirmam que a dificuldade para o aproveitamento da ss está na expansibilidade volumétrica devido a presença de óxidos, tais como o CaO, MgO e os óxidos de ferro. Em presença de umidade, estes óxidos hidratam, aumentando de volume. A expansão pode estar associada ao polimorfismo do silicato dicálcico (C₂S) e à oxidação e corrosão do ferro metálico. Assim como, o entendimento de que o óxido de cálcio é responsável pela expansibilidade inicial, enquanto que o óxido de magnésio pela manutenção do fenômeno de expansibilidade. Em resumo, apresentam-se alguns aspectos sobre o fenômeno de expansibilidade volumétrica da escória de aciaria, a seguir:

a) Machado (2000), apresenta uma série de razões para justificar estes fenômenos de expansibilidade e reatividade onde são apresentadas as variações volumétricas em função das transformações ocorridas nas principais espécies químicas presentes na ss. Os principais constituintes com suas transformações que ocorrem e suas respectivas variações volumétricas estão apresentadas na tabela 5.

Tabela 5 – Variação volumétrica das transformações das espécies químicas.

Constituinte	Transformado para	Var. Volume (%)
Periclásio (MgO)	Brucita (Mg (OH) ₂)	119,5
Cal (CaO)	Portlandita (Ca(OH) ₂)	99,4
Ferro Metálico	Hidróxido (Fe(OH) ₂)	271,7
Ferro Metálico	Goetita (FeO(OH) ₂),	192
Ferro Metálico	Wustita (FeO),	77,4
Ferro Metálico	Hematita (Fe ₂ O ₃)	328,7
Cal (CaO)	Calcita (CaC ₃),	105,9

b) Em escórias de aciaria que foram utilizadas na construção de rodovias, observa-se que ocorre expansão de volume em relação às dimensões originais. Este fenômeno conduz à expansão destrutiva da ss, devido as reações químicas que provocam a expansão e o aparecimento de erupções superficiais na pista, (CHUAN,1990). Estas erupções superficiais têm como características principais a formação de trincas radiais de pequeno tamanho e a expansão do revestimento que, em alguns casos, podem atingir alguns centímetros de altura. Apesar dessas erupções superficiais, isoladamente, não passam de um dano basicamente estético e sem maiores conseqüências estruturais, em quantidades podem se tornar um problema funcional. Portanto, o uso de escórias de aciaria não curadas, deve ser evitado por apresentarem potencial de expansibilidade (ALBERNAZ et al.,2000).

c) Baltazar (2001) cita que o problema encontrado no destino imediato da ss, ou seja, não curada, como material de construção está na sua reatividade e/ou expansibilidade causada pela hidratação e/ou carbonatação dos óxidos de cálcio e magnésio presentes em sua composição química. Não existe ainda tratamento padrão, rápido e econômico que permita o seu uso na construção civil, apesar dos tratamentos até o momento, dentre eles, cita-se a adição de gipsita e clínquer (CONJEAUD et al,1980) visam eliminação ou diminuição de óxidos presentes e responsáveis pela expansão volumétrica da ss.

Portanto, existe uma variedade de aplicações, algumas já consagradas e outras ainda em fase de estudos, como visto anteriormente. Mas, sem dúvida, na construção civil vislumbra-se possibilidades para o uso da ss. Além disso, a grande empregabilidade da ss curada (expansibilidade volumétrica estabilizada) é na construção de rodovias onde em cada quilômetro de via construída podem ser empregados, em média, 4.000 m³ de escória de aciaria (FLÁVIO, 2003).

A avaliação da atividade pozolânica da ss também foi objeto de estudos, dentre eles destaca-se Gumiére (2004) que comprovou essa atividade pozolânica em seus estudos, utilizando-se de normas aplicadas para cimento Portland (NBR 5753 (ABNT,2010) e NBR 5752 (ABNT,1992). Realizou-se ensaios pelo método químico, segundo a Norma NBR 5753 (ABNT,2010) e pelo método das argamassas NBR 5752 (ABNT,1992). A atividade pozolânica só ocorreu em ss que sofreu processo de granulação. Nesta pesquisa, busca-se verificar as características da ss quando líquida, de receber como adição o resíduo de serragem de granito objetivando estudar suas características de hidraulicidade após mistura.

Para ser utilizada, a ss tem restrições com relação ao teor de ferro metálico, que em alguns casos pode chegar a 30%. Portanto para algumas de suas utilizações precisa ser submetida a uma separação magnética, para a eliminação ou diminuição do ferro (CRUZ et al.,2000).

Entretanto, diferentemente da escória de alto-forno, a utilização da ss na fabricação de alguns produtos (ladrilhos, pisos, tijolos) ainda é um obstáculo a ser superado. Tal fato se deve a relação CaO/SiO_2 presente na composição da ss (em torno de 4), fazendo com que haja CaO livre (GEYER, 1996). A fase CaO livre apresenta expansão e leva-se longo tempo, em média 6 meses, para a sua estabilização volumétrica, e além disto, o CaO livre diminui o grau de vitrificação da escória (OLIVEIRA, 2000).

Percebe-se, que na maior parte dos estudos e pesquisas consultadas ao longo da revisão bibliográfica, cita que a ss só estará curada (estabilizada volumetricamente) se permanecer estocada, sob as intempéries, por um período de tempo superior a seis meses (CINCOTTO et al.,1992). Isto dificulta operacionalmente a indicação deste material como elemento de construção.

2.3 Resíduo de serragem de granito - gsw

O estado do Espírito Santo, em virtude de sua posição geográfica privilegiada e da infra-estrutura de portos, ferrovias e rodovias, instaladas, destaca-se como natural depósito e fluxo de mercadorias, incentivando o crescimento do intercâmbio comercial entre o Brasil e os outros países. Na expectativa de desenvolver e acelerar o crescimento econômico estadual, estabeleceu-se prioridades setoriais para criar estímulos e fomentar o surgimento de novas indústrias e empresas que possam vir a ser fontes de novas receitas (IPT,1993). Dentre elas a atividade de mineração de granito.

Estas novas atividades econômicas devem estar conscientes do papel relevante que devem exercer nas áreas onde atuam, dispondo das condições necessárias e suficientes para o seu posicionamento, de forma competitiva nos cenários nacional e internacional, com tecnologia moderna e apropriada. Devem também, buscar produtividade elevada, reduzindo custos e os impactos causados

ao meio ambiente, delineando o caminho para sua sobrevivência neste mercado, que é de forte competição. A figura 4, mostra a lavra de granito.

Figura 4 - Extração de blocos de granito.

No cotidiano, pode-se perceber a ampla utilização de rochas ornamentais na construção civil. A confecção de materiais alternativos, tendo como constituintes os resíduos gerados nas indústrias de transformação de rochas, pode promover o aparecimento de novas oportunidades de trabalho e renda, imprescindíveis ao processo de desenvolvimento. Neste sentido, vale ressaltar a importância da criação de entidades civis, de abrangência local ou não, até mesmo sem fins lucrativos, que atuem junto às empresas e instituições de ensino e pesquisa, tendo como finalidade viabilizar a geração de competência para o desenvolvimento da finalidade que se deseja alcançar.

O que se propõe é o desenvolvimento de materiais de menor custo, tornando a reciclagem uma atividade mais acessível proporcionando longevidade para os recursos naturais. E ainda, neste propósito, deve-se partir para a busca de soluções cooperadas, envolvendo a comunidade científica e o setor empresarial. O intercâmbio universidade - indústria representa, assim, o desenvolvimento de tecnologias alternativas, para que uma atividade industrial fomente comprometimento ao meio ambiente, obtendo-se, a partir deste procedimento, produtos competitivos em quaisquer mercados consumidores, sejam nacionais ou internacionais. Contudo, estas mudanças necessitam de planejamento para melhor se aproveitarem os resíduos gerados durante todas as etapas de produção, de formação qualificada e de treinamento das pessoas envolvidas.

Com potencial para aumentar sua participação na produção e exportação de rochas ornamentais, as regiões produtoras do estado do Espírito Santo e do restante do país, devem resguardar suas características ambientais, monitorando e controlando as atividades industriais e comerciais deste setor, visto que é cada vez maior a preocupação com o meio ambiente. Na figura 5, tem-se o fluxograma da produção do granito.

Figura 5 - Fluxograma de produção das rochas ornamentais.

A industrialização de rochas ornamentais representa um dos mais tradicionais, importantes e significativos setores da economia do estado do Espírito Santo. O estado abriga todas as atividades da cadeia de produção do setor, além da maioria das atividades de apoio, como fabricantes e fornecedores de máquinas, equipamentos e outros insumos industriais, além de prestadores de serviço (ABREU e CARVALHO, 1994). Sua principal característica é a regionalização, principalmente centrada no município de Cachoeiro de Itapemirim e Castelo, localizados ao sul do estado do Espírito Santo. Entretanto, outras regiões já representam importante atividade no setor, como Nova Venécia e Barra de São Francisco, situadas ao norte do estado.

O setor emprega atualmente aproximadamente 15 mil pessoas, em cerca de 650 empresas, o que representa 50% dos teares do país, sendo a grande maioria composta de micro e pequenas empresas, que vão desde a extração mineral até o

beneficiamento final dos produtos. Trata-se, do terceiro setor industrial do estado em número de empresas, embora seja o segundo em emprego de mão-de-obra e geração de impostos (CALIMAN,1995).

Os principais maciços graníticos são conhecidos com as denominações de Santa Angélica, Garrafão, Várzea Alegre, Ibituba, Afonso Cláudio, Castelo, Itapina, Alfredo Chaves, Iconha, Rio Novo do Sul, Alto Chapéu, Venda Nova do Imigrante, Linda Aurora, Palmital e Aracê (IPT,1993).

As análises realizadas por Abreu e Carvalho (1994) revelam que, em pouco mais de vinte anos, o segmento das rochas ornamentais no estado do Espírito Santo sairá da condição de inexpressividade, para ocupar a posição de uma das potencialidades na geração de novas fontes de renda (empregos, impostos) na economia capixaba. Atualmente, pode-se observar que este setor industrial se constitui como um estratégico instrumento na busca do desenvolvimento regional, visto que pode ajudar a empreendê-lo, de forma integrada, distribuída, descentralizada e sustentada. O número de empresas que atuam no setor e sua crescente evolução são indicadores precisos da importância relativa que o setor vem assumindo na economia do Espírito Santo.

Estes fatos são importantes, tanto em nível regional quanto nacional, pois o Espírito Santo representa, praticamente, 70% da produção de mármore no país e cerca de 30% da de granito, com potencial de crescimento para o caso do granito (CALIMAN,1995). A demanda mundial de mármore e granito é de cerca de 370 milhões de m², representando um potencial de mercado a ser alcançado por empresas capixabas (DESSAUNE,1995).

Todo processo de industrialização constitui-se num dos componentes principais da poluição ambiental. Estes problemas de poluição ambiental podem originar conflitos, evitáveis quando tomadas providências que promovam o desenvolvimento harmônico e sustentável. A figura 6, indica o fluxo de materiais em um sistema econômico e as possibilidades de seu reaproveitamento, desde que sejam observados critérios sanitários e ambientais. Como consequência destes processos de industrialização, são gerados os resíduos (sólidos, líquidos ou gasosos). Esses subprodutos quando descarregados sem quaisquer cuidados, representam risco em potencial à saúde pública e ao meio ambiente. A sociedade civil cobra das autoridades assim como também das indústrias, providências que minimizem estes danos ambientais (MOLLER et al.,1995).

Figura 6 - Fluxo de materiais no sistema econômico de Moller e Barros (1995).

Ao se observar o lado econômico, a geração desordenada e a deposição final sem critérios ambientais, podem ser identificados como fontes de desperdício de insumos e de matérias-primas. Sob condições adequadas para cada situação, estes materiais podem ser reaproveitados, diminuindo assim o consumo dos recursos naturais e a necessidade de tratamento, armazenamento ou eliminação dos rejeitos, tendo como consequência, a redução dos riscos gerados.

Ao lado da ação antropogênica no meio ambiente, existe também a poluição natural que, frequentemente, não é levada em consideração. Por causa da ocorrência da poluição natural, o comprometimento do homem, pelos fatores poluentes gerados, é ainda mais acentuado (FELENBERG,1980). Nos últimos anos, os mais diversos setores industriais vêm sendo citados como fontes de contaminação e/ou poluição do meio ambiente. Um dos pontos cruciais para os produtores de materiais pétreos reside na forma de como melhor aproveitar os resíduos provenientes dos processos de industrialização das rochas ornamentais.

Conforme análise de Sauterey (1978), a construção civil é o ramo da atividade tecnológica que, pelo volume de recursos naturais consumidos, parece ser o mais indicado a absorver os resíduos sólidos. O aproveitamento de rejeitos deve ser encarado como atividade complementar, que poderá inclusive, contribuir para a redução de custos finais, a partir da adição de valor ao resíduo. Os depósitos de rejeitos não podem ser vistos como locais puros e de simples armazenamento. Um exemplo dessa deposição pode ser vista na figura 7.

Figura 7 - Deposição de resíduo de granito impactando o meio ambiente.

O Brasil apresenta centenas de tipos esteticamente diferentes de granitos. Dentre os estados produtores de granitos, destacam-se os estados de São Paulo, Minas Gerais, Bahia, Pernambuco, Espírito Santo, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul e Ceará. Entre os produtores de mármore, destacam-se: Espírito Santo, Minas Gerais, Bahia, Paraná, Piauí e Mato Grosso do Sul (CARUSO e STELLIN,1989).

Os países que dispõem de importantes recursos geológicos e onde a produção se encontra em pleno desenvolvimento são: Espanha, Índia, Brasil, África do Sul, Finlândia e China. Existem alguns países, como Portugal, Japão, Cuba, Canadá, México, Itália e Estados Unidos que dispõem de boas reservas, mas têm algumas dificuldades de ordem comercial e ambiental. Além disso, em alguns países a produção encontra-se reduzida: Suécia, Noruega, França, Alemanha, Bélgica e Suíça (FIEC,1992).

Nas regiões onde se processam estas rochas, os resíduos provenientes das indústrias podem ser responsáveis pela contaminação direta dos rios ou do próprio solo, além de ser responsável pela desfiguração da paisagem, o que vem preocupando as autoridades e a população. O sistema de desdobramento de blocos destas rochas, para a produção de chapas, gera quantidade significativa de rejeito na forma de lama, geralmente constituída de: água, gralha, cal e rocha moída. Costuma-se utilizar outros materiais, tais como: calcário moído, escórias dos altos-fornos, em substituição à cal (FREIRE e MOTTA,1995). A figura 8 nos mostra este contraste frente aos rios.

Figura 8 - O rio é contaminado com os rejeitos da serragem do granito.

Este material é proveniente da polpa abrasiva utilizada no tear, que têm como principais objetivos: lubrificar e resfriar as lâminas, evitar a oxidação das mesmas, de modo a impedir o aparecimento de manchas nas chapas, servir de veículo ao abrasivo (granalha) e limpar os canais entre as chapas.

Em regiões montanhosas e com chuvas esta situação fica ainda mais crítica, pois a contaminação ambiental pode tomar proporções ainda maiores, alcançando uma área de degradação maior. As intempéries se encarregam de espalhar o rejeito da serragem provocando o aumento da poluição, da contaminação do solo por meio da lixiviação e solubilização, e da agressividade junto a fauna e flora local. A presença de metal como o ferro e de álcalis, como o sódio e potássio podem aprofundar estes impactos. Os principais compostos com seus respectivos teores encontrados em rochas graníticas são mostrados nas tabelas 6 e 7, a seguir.

Tabela 6 – Principais compostos encontrados no resíduo da serragem.

Determinações realizadas		Cinza 1 Corumbá1	Cinza 2 Corumbá	Cinza Cristal	Rose	Verde 1 Labrador	Verde 2 Labrador
Compo. Química (%)	Óx. de Magnésio (MgO)	1,08	0,81	5,73	0,37	0,47	0,46
	Dióx. de Silício (SiO ₂)	57,52	58,1	48,58	55,91	59,58	60,42
	Óx. de Ferro (Fe ₂ O ₃)	14,94	16,43	13,94	12,35	9,55	12,51
	Óx. de Alumínio (Al ₂ O ₃)	13,53	12,81	8,07	17,67	13,0	14,19
	Óx. de Cálcio (CaO)	4,04	3,77	8,61	3,23	7,53	3,5
Álcalis	Óx. de Sódio (Na ₂ O)	1,89	1,81	2,21	4,09	1,46	1,63
Totais	Óx. de Potássio (K ₂ O)	2,75	2,06	5,71	6,25	5,86	5,64
(%)	Equiv. Alcalino (Na ₂ O)	5,02	5,14	5,97	8,2	5,31	5,34
	SiO ₂ + Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	85,99	87,34	70,59	85,93	82,13	87,12
Determinações realizadas		Verde Ubatuba	Preto 1	Preto 2	Preto Aurora	Dourado Carioca	Amarelo Juparanã
Compo. Químico (%)	Óx. de Magnésio (MgO)	6,36	8,25	5,53	0,74	0,94	0,47
	Dióx. de Silício (SiO ₂)	50,12	46,35	-	61,82	66,65	63,6
	Óx. de Ferro (Fe ₂ O ₃)	13,14	15,46	-	14,16	7,94	13,3
	Óx. de Alumínio (Al ₂ O ₃)	16,01	16,05	16,90	12,89	13,25	11,51
	Óx. de Cálcio (CaO)	7,0	7,86	5,11	4,31	3,77	3,5
Álcalis	Óx. de Sódio (Na ₂ O)	1,32	1,07	1,45	1,53	1,62	1,42
Totais	Óx. de Potássio (K ₂ O)	5,56	2,75	1,45	2,52	5,29	6,05
(%)	Equiv. Alcalino (Na ₂ O)	4,98	2,88	2,4	3,19	5,10	5,4
	SiO ₂ + Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	79,27	77,86	-	88,87	87,84	88,41

Nota: (-) Composto ou constituinte não detectado.

Tabela 7 – Principais compostos encontrados em alguns tipos de resíduo de granito.

Determinações Feitas		Amarelo	Branco	Marron	Ver. Brasil	Capri
Componentes Químicos (%)	MgO	1,1	0,88	1,42	0,75	1,30
	SiO ₂	58,55	65,35	60,95	63,72	61,10
	Fe ₂ O ₃	14,23	10,99	8,15	13,37	6,92
	Al ₂ O ₃	11,49	10,60	14,65	9,0	14,78
	CaO	5,92	4,57	4,68	3,77	5,65
Álcalis Totais (%)	Na ₂ O	3,21	2,29	4,1	3,52	2,60
	K ₂ O	4,99	4,71	5,94	5,66	4,69
	Eq. Na ₂ O	6,49	5,39	8,01	7,24	5,69
	SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	84,27	86,94	83,75	86,09	82,80
Determinações Realizadas		S.recuper. granalha	C.recup. granalha	Gran.Bran	Marm.Bran.	Resíd. Serrag.
Componentes Químicos (%)	MgO	1,21	1,28	2,72	0,98	1,65
	SiO ₂	56,90	61,10	59,20	52,78	57,72
	Fe ₂ O ₃	16,65	6,92	8,98	21,71	11,24
	Al ₂ O ₃	14,41	14,78	13,99	13,55	14,55
	CaO	5,27	5,65	4,84	4,04	6,19
Álcalis Totais (%)	Na ₂ O	1,65	2,60	2,01	2,4	1,74
	K ₂ O	3,93	4,69	4,77	4,04	4,44
	Eq. Na ₂ O	4,23	5,69	5,15	5,06	4,63
	SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	87,69	82,80	82,17	88,04	83,51

Em serradas produzindo chapas de 2,0 cm de espessura, 20 a 25% do bloco é transformado em finos. O volume total de rejeito gerado (entre 20 e 25%) e consequentemente, seu manuseio e disposição final geram problemas técnicos, ambientais e econômicos para as serrarias (FREIRE e MOTTA, 1995). A título de exemplo, realizando um cálculo aproximado, pode-se estimar que a quantidade de rejeito gerado, se somente o granito estivesse em processo de serragem, é de aproximadamente 4.000 t/mês, considerando que a indústria de serragem estaria trabalhando com 50% da capacidade (CALMON e SILVA, 2006).

Ressalta-se, que a legislação ambiental está cada vez mais rígida, com todos os setores de produção e, também, estão em vigor a série de normas NBR

ISO 14.000 (ABNT,1996) de gestão ambiental, com as quais as empresas estão se adequando para conseguir e garantir uma posição de prestígio e respeito perante a sociedade e no mercado atuante, seja ele nacional ou internacional. Diante estas idéias, este trabalho fundamenta-se, principalmente nas expectativas de se explorar tecnologicamente as potencialidades do rejeito da serragem de blocos de granito, utilizando-o como adição em ss na busca de relações entre cálcio e silício que permitam sua utilização como mistura na produção de cimento para a construção civil. Deve-se buscar o desenvolvimento de tecnologias de reciclagem ou o aproveitamento dos subprodutos gerados nesses processos, podendo assim, as perdas serem convertidas em fontes de receita financeira para a própria empresa.

Portanto, vislumbra-se o reaproveitamento dos rejeitos na forma de cacos de rocha da extração, da serraria que são beneficiados sobre a forma de brita, pó de pedra ou como agregado de produtos sintéticos. Também, as granalhas e lâminas, sem utilidade para o processo de serragem, podem ser vendidas como sucata para as indústrias siderúrgicas, ao invés de serem simplesmente descartados em lugares totalmente inadequados. Outras utilizações destes resíduos da industrialização do mármore (pó) são seus usos para a fabricação de papel, na indústria de produtos farmacêuticos (aspirina), como corante de material da construção civil, em fundições e como substituto ao carbonato de sódio (ROCHAS DE QUALIDADE, 1990).

Nas instalações produtoras de peças e ladrilhos para construção, obtiveram-se resultados satisfatórios na quantidade de sobras que puderam ser recuperadas. Neste caso, os resíduos foram desidratados, de modo tradicional e seco em forno rotativo. Na fabricação destas peças, aproveitam-se as sobras de cimento, areia e aditivo, para eliminar as dificuldades de homogeneização durante a fase de mistura.

Objetivando o desenvolvimento de novas técnicas de plantio, análises foram efetuadas com relação ao uso destes resíduos na agricultura. Os agrônomos procuram alternativas para o uso de novos produtos, desenvolvendo a chamada “agricultura orgânica”, que é baseada exclusivamente no uso dos rejeitos gerados nos processos de industrialização dos recursos naturais, dos quais espera-se obter resultados satisfatórios na regeneração e fertilização do solo, podendo assim, desenvolver variedades de benefícios que um material considerado poluente pode gerar, se gerenciado de forma adequada (ROCHAS DE QUALIDADE,1990). Neste caso específico, os rejeitos gerados no processo, sob forma de pó de rocha, resgatam formas de vidas pioneiras, na formação do solo como fungos e líquens.

Comumente encontrados nas crostas das rochas, eles se integram na decomposição da matéria orgânica, liberando nutrientes para o solo. Convém ressaltar, que o segredo deste método está na dosagem equilibrada dos resíduos, da qual consegue atingir níveis satisfatórios, em termos de qualidade e de economia, com o custo inferior destes quando comparado com fertilizantes utilizados na agricultura convencional (ROCHAS DE QUALIDADE,1991).

O resíduo de granito devido seu teor de sílica, pretende-se apontar, nova linha de pesquisa para o seu aproveitamento que pode estar no ajuste da composição química da ss. O ajuste de composição se dará através da adição do resíduo de granito contendo 59% de SiO e 4% CaO, na escória de aciaria, que possui aproximadamente 46% CaO e 10% de SiO₂, seguido de resfriamento rápido em água objetivando tornar a mistura vítrea, que é outro requisito básico para sua utilização na produção de cimento (GUMIERE et al.,2004).

2.4 Alguns estudos envolvendo as escórias e o resíduo de granito

Os resíduos sólidos tratados nesta pesquisa são os provenientes das indústrias siderúrgicas e do beneficiamento de rochas ornamentais, respectivamente a escória de aciaria BOF (ss) e o resíduo da serragem de granito (gsw), visando à produção de misturas para a fabricação de cimento.

Em usinas siderúrgicas onde a fabricação do aço é realizada através de alto-forno a coque, que geram aproximadamente 300 kg de escória por tonelada de ferro gusa, em contrapartida o alto-forno que utiliza como combustível carvão vegetal a geração de escória é inferior a este valor, em torno de 120 kg (JOHN,1995).

A principal utilização da escória de alto-forno (figura 9) é na indústria de cimento. A escória de alto-forno granulada representa a maior parte da geração, isto se deve ao fato, de que essa escória sendo obtida através de um resfriamento rápido, com água, fragmentou seus constituintes, não permitindo que haja tempo para que os cristais se formem originando grãos de textura lisa e formato angular, conferindo-lhe propriedades hidráulicas necessárias para a produção de cimento (CINCOTTO et al.,1992).

Figura 9 - Escória granulada de alto-forno utilizada na produção de cimento.

No Brasil, a produção de cimento de escória de alto-forno é normatizada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. A NBR 5735 (ABNT,1991) que fixa as condições exigíveis no recebimento do cimento Portland de alto-forno (CP III), de classes 25 MPa, 32 MPa e 40 MPa. Classes estas que representam os mínimos de resistência à compressão aos 28 dias de idade. A NBR 5735 (ABNT,1991) definiu como sendo o cimento Portland de alto-forno, um aglomerante hidráulico obtido pela mistura homogênea de clínquer Portland e escória granulada de alto-forno, moídos em conjunto ou separado. A escória granulada de alto-forno trata-se de um subproduto do tratamento do minério de ferro em alto-forno, obtido sob forma granulada por resfriamento rápido, constituído em sua maior parte de silicatos e alumino-silicatos de cálcio. Seus teores estão descritos na tabela 8.

Tabela 8 - Teores do cimento Portland de alto-forno. NBR 5735 (ABNT,1991).

Sigla	Classe de resistência	Componentes (% em massa)		
		Clínquer + sulfatos de cálcio	Escória granulada de alto-forno	Mat. Carbonáceo
CP III	25 MPa	65 - 25	35 - 70	0 - 5
	32 MPa			
	40 MPa			

A tabela 9 nos mostra a comparação entre as escórias do Brasil com cimento Portland e com cimento de alto-forno.

Tabela 9 - Comparação entre escórias e alguns cimentos (JONH,1995).

Constituinte	Escória Básica	Escória Ácida	Cim. Portland	Cim.Alto-Forno
CaO	40-45	24-39	66	50
SiO ₂	30-35	38-55	22	27
Al ₂ O ₃	11-18	8-19	5	8,5
MgO	2,5-9,0	1,5-9,0	-	7
Fe ₂ O ₃	0,0-2,0	0,4-2,5	3	1,5
FeO	0,0-2,0	0,2-1,5	-	-
S	0,5-1,5	0,03-0,20	-	-
CaO/SiO ₂ média	1,31	0,68	3	1,85

Nota: (-) Composto ou constituinte não detectado.

Percebe-se que os principais componentes da escória de alto-forno são os mesmos encontrados no cimento Portland. As escórias dos altos-fornos podem ser classificadas de acordo com a relação CaO/SiO₂ em ácidas (<1,0) ou básicas (>1) (JOHN; AGOPYAN, 1992).

Segundo Cruz et al.,(2000), a escória de alto-forno geralmente é empregada da seguinte forma:

- Como matéria-prima da fabricação de cimento de alto-forno;
- Em mistura com clínquer Portland em várias proporções para produção de cimento de escória de alto-forno;
- Em mistura com gipsita e pequenas adições de cimento ou cal para produção de cimentos supersulfatados;
- Em mistura com cal hidratada para utilização final.

Por sua vez, a ss tem sido usada na produção de cimento, como substituto parcial do clínquer Portland, pois ela contém elementos parecidos com o clínquer, em quantidades consideráveis, tais como silicato dicálcico (2CaO-SiO₂) e por vezes silicato tricálcico (3CaO-SiO₂) (BRANCO, 2004). Porém o uso da ss tem suas limitações, devido a sua expansibilidade volumétrica, decorrente da presença, principalmente, de óxidos de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO) livre (POLESE; RODRIGUES e SILVA, 2006). De acordo com Neto (2002), a pesquisa sobre escória no Brasil avançou em duas frentes:

- O uso da escória como aglomerante, comandada pelo IPT, sem clínquer;
- O uso da escória como adição ao cimento Portland, comandada pela Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP.

Para Machado (2000), a composição química da ss é semelhante ao do cimento Portland, podendo ser utilizada para compor a matéria-prima da produção do clínquer. Entretanto os teores dos elementos expressos em forma de óxidos presentes, isto é, Si^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} e Ca^{2+} , são diferentes. A tabela 10 compara a composição química da escória de alto-forno, de aciaria e de alguns cimentos (MURPHY; MEADOWCROFT e BARR, 1997).

Tabela 10 – Porcentagem em peso dos constituintes químicos.

Constituinte	(%) em peso				
	Cim. Portland	Escória de AF	Esc. Aciaria	Alta Alumina	Cimento AF
CaO	64,1	36-45	35,0	37,7	50
SiO ₂	22,0	33-42	18,0	5,3	27
Al ₂ O ₃	5,5	10-16	3,6	38,5	8
Fe ₂ O ₃	3,0	0,3-2,0	8,8	12,7	2,5
MgO	1,4	3-12	11,5	0,9	7
SO ₃	2,1	-	-	1,0	1,5
MnO	-	0,2-1,5	6,5	-	-
FeO	1,9	-	16,6	3,9	0,9

Nota: (-) Composto ou constituinte não detectado.

Também, segundo Cruz et al.,(2000), os constituintes indesejáveis nos agregados de escória são: silicato dicálcico (C_2S), os sulfetos e o teor de óxido de ferro. No entanto, como já mencionado, a transformação do silicato dicálcico da forma β para φ conduz à expansão e desintegração da escória. Entretanto, este fenômeno apenas ocorre para teores de cal acima de 20% e sua presença deve ser controlada através da relação CaO/SiO_2 , ou basicidade da escória.

De acordo com Cruz et al.,(2000), a densidade aparente da escória de alto-forno varia amplamente dependendo da sua porosidade, mas na maioria dos casos, está entre 1,9 e 2,8 g/cm³. Estes valores são comparáveis com os valores do

calcário ($2,4 \text{ g/cm}^3$), do granito ($2,7 \text{ g/cm}^3$) e do basalto ($2,95 \text{ g/cm}^3$), porém menores do que os da escória de aciaria, entre $3,2$ e $3,3 \text{ g/cm}^3$. Devido aos teores de FeO, MnO e de Al_2O_3 na ss, as condições para fabricação de cimento Portland, imposta pela NBR 5735 (ABNT,1991) não é satisfeita, uma eventual utilização desse rejeito na fabricação de tais materiais de construção civil deve incluir a redução parcial dos óxidos instáveis (MgO e FeO) e a adição de agentes estabilizantes do CaO e MgO livres, tais como SiO_2 e Al_2O_3 , até níveis compatíveis com a composição do clínquer ou da escória de alto-forno (CRUZ et al.,2000).

Entretanto, o ajuste de composição química e conseqüente ajuste da basicidade, seria possível através da adoção de processo pirometalúrgico, processo que envolve temperatura elevada, ($\approx 1000^\circ\text{C}$) que permitisse a redução dos óxidos instáveis FeO e MgO e a dissolução dos óxidos estabilizantes como SiO_2 e Al_2O_3 , além da separação das partículas metálicas ou formadas na redução (CRUZ et al., 2000). Tais óxidos estão presentes nos resíduos de granito. Além disso, a composição pré-definida (granito moído, cal e granalha de ferro ou aço) e a ausência de grãos mistos entre os componentes básicos dos rejeitos gerados (SILVA,1998), impulsionaram estudos de viabilidade da utilização dos mesmos em diversos setores da indústria. Porém a geração mensal de resíduo ultrapassa o consumo dos setores industriais mencionados e não conseguem consumir todo rejeito gerado (RIBEIRO; CARRISO e CARVALHO,2004).

Na usina siderúrgica situada no estado do Espírito Santo produz-se em média, por ano, 2,5 milhões de toneladas de co-produtos (escória de aciaria, alcatrão, escória de alto-forno, sucatas de aço, lama de alto-forno, entre outros), resultantes de 5 milhões de toneladas anuais de aço. Atualmente com a expansão da Companhia, que aumentou a sua produção de aço em 50%, para 7,5 milhões de toneladas, a siderúrgica capixaba passou a produzir 3,75 milhões de toneladas/ano de co-produtos. Em 2007, 70% dos co-produtos da usina foram vendidos para outras empresas e 30% são aproveitados internamente (IBS,2007). Porém as escórias geradas, principalmente a de alto-forno, são utilizadas para diversos fins, tais como:

- Como agregado na construção rodoviária, como substituto para o cascalho em pavimentação de estradas, aplicação já apontada por (MURPHY et al.,1997), substituindo a brita gnaissica, sendo seu custo inferior ao da mesma, e por apresentar resistência ao desgaste cerca de 50% maior, caracterizando qualidade técnica superior em relação aos agregados naturais;

- Na produção de tijolos, telhas, blocos e revestimentos cerâmicos, inertizando os agentes poluentes (FERREIRA et al.,2002);
- Como fertilizantes agrícolas, devido aos teores de CaO e P_2O_5 , ou como aditivos no cultivo de plantas ou algas (MACHADO, 2000);
- Produção de vidros e vitrocerâmicas para utilização como revestimento em construção civil, utilizando 60% de escória de aciaria, 35% de areia e 5% de carbonato de sódio, Na_2O (FERREIRA et al., 2001);
- Na produção de cimento, como substituto parcial do clínquer Portland, pois ela contém elementos parecidos com o clínquer, em quantidades consideráveis, tais como silicato dicálcico ($2CaO-SiO_2$) e por vezes silicato tricálcico ($3CaO-SiO_2$) (BRANCO,2004);
- Estabilização de solos devido a resistência ao desgaste, coeficiente de forma, rugosidade superficial e angulosidade. Também é utilizada para o desenvolvimento da resistência a lixiviação dos solos (MACHADO,2000);
- Entre outros fins, como: fabricação de gabiões, execução de aterros, construção de peças de quebra mar, etc. (BRANCO,2004);

Porém o uso da ss tem suas limitações, devido a sua expansibilidade volumétrica, decorrente da presença principalmente de óxidos de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO) livre (POLESE; RODRIGUES e SILVA,2006). Segundo Branco (2004) a utilização da ss pode trazer benefícios:

- Ambientais: redução na deposição da escória em aterros, diminuir a necessidade de utilização dos recursos naturais, evitando a degradação;
- Técnicos: apresenta inúmeras possibilidades de uso e vantagens, citadas anteriormente, em relação aos materiais que pode substituir, tal como a brita;
- Econômicos: a construção de estradas representa 1/3 da demanda de escória, sendo que esse rejeito tem custo inferior ao da brita, até certa distância média de transportes, ideal para utilização em zonas urbanas.

Este trabalho está focado no gerenciamento dos resíduos sólidos das indústrias de fabricação de aços gerados no processo de conversores a oxigênio LD pois cerca de 90% da produção de aço no Brasil é feita através deste processo (IBS,1999), e também, porque dentre os diversos tipos de ss, aquelas produzidas neste processo são as que apresentam problemas com a expansibilidade volumétrica e da indústria de extração mineral. O objetivo é facilitar etapas desse gerenciamento que é o reaproveitamento. O tipo de reaproveitamento será a

reutilização, sendo que a ss necessita de tratamento prévio para serem reutilizadas. A reutilização da ss e do gsw pode ser considerada como ganho para o meio ambiente, pois ao se substituir os materiais convencionais como as rochas britadas, as areias, os calcários, os cascalhos, entre outros, elimina-se a extração desses materiais e, por conseguinte, os impactos ambientais dessas atividades.

Nota-se que o desafio é estudar o comportamento dos constituintes do gsw, contendo sílica e cálcio, que quando adicionados a ss líquida podem ou não formar compostos cimentícios, identificar os mecanismos em que isso ocorre permitindo difundir no meio industrial os procedimentos que permitirão seu uso e como consequência incentivar o uso destes resíduos sólidos que se avolumam nas cidades do Brasil e do mundo, caso a investigação tenha resultado satisfatório.

Este trabalho tem por objetivo, obter bases do conhecimento, para a transformação de resíduos oriundos de processos industriais, em matéria-prima, pois a viabilização do aproveitamento das escórias siderúrgicas e do resíduo proveniente do beneficiamento do granito como material para construção civil é uma solução técnica, econômica e ambientalmente adequada. A utilização do material reciclado pode implicar na diminuição da extração de recursos naturais e evidenciar um lucro social através da disponibilidade de materiais alternativos.

Portanto, a adequação da composição química da ss através da adição de gsw, tem por intuito, transformar dois resíduos gerados em escala industrial, que causam impactos ao meio ambiente, quanto à destinação e disposição final, utilizando-os como matéria-prima para a indústria de cimento.

Segundo Gumiére, Molin e Vilela (2004), a reciclagem e o aproveitamento de resíduos siderúrgicos e do beneficiamento do granito 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.

3 Objetivos

3.1 Objetivo geral

Estudar a viabilidade técnica da adição do resíduo de serragem de granito em escória de aciaria obtendo uma mistura com basicidade que permita sua utilização na produção de cimento.

3.2 Objetivos específicos

- Caracterizar a escória de aciaria e o resíduo de serragem de granito para avaliar a possibilidade de uso destes resíduos juntos para produzir cimento;
- Identificar/adaptar processo de moagem, para a escória de aciaria, que permita a obtenção da granulometria recomendada para produção de cimento;
- Caracterizar o produto obtido com a fusão da mistura de escória de aciaria com resíduo de serragem de granito e identificar suas fases mineralógicas e sua atividade hidráulica;
- Produzir cimento a partir do reaproveitamento de resíduos sólidos e medir suas propriedades principais;
- Comparar as propriedades do cimento comercial com as do cimento contendo escória de aciaria e resíduo de serragem de granito;

4 Materiais e Métodos

Os resíduos utilizados neste trabalho são materiais que foram submetidos ao estudo de viabilidade técnica de seu reaproveitamento como matéria-prima para a fabricação de cimento. A construção civil aponta diversos caminhos para o

reaproveitamento de resíduos, dentre eles está a utilização de escória de alto-forno para a fabricação de cimento. A utilização desta escória como matéria-prima do cimento, provocou mudanças na cinética das reações de hidratação e na microestrutura dos concretos (MAGALHÃES,2007). Busca-se avaliar a mesma viabilidade para a ss e para o gsw. A metodologia desta pesquisa obedeceu as macroetapas apresentadas na figura 10:

Figura 10. Macroetapas da metodologia utilizada.

4.1 Obtenção dos materiais

Os materiais e resíduos utilizados nesta pesquisa foram:

1) escória de aciaria (ss), figura 11, doada por uma siderúrgica localizada no Espírito Santo, com produção anual de cerca de 7,5 milhões de toneladas de aço.

2) resíduo da serragem do granito (gsw), figura 12, oriundo da atividade de mineração, fornecido por empresa localizada no município de Cariacica, também no estado do Espírito Santo, que promove a serragem de blocos de granito no montante de 50 mil toneladas por ano.

3) cimento Nassau tipo CP III 32 RS (contendo escória de alto-forno).

4) demais materiais foram o gesso, o calcário e o clínquer fornecidos por uma empresa fabricante de cimento, localizada no município de Serra, Espírito Santo, além de água.

Para a ss e o gsw fez-se a caracterização química, caracterização física e caracterização mineralógica. Inicialmente, faz-se a caracterização da ss e em seguida, realiza-se a caracterização do resíduo gerado durante a serragem do granito. Para a caracterização dos resíduos e das misturas obtidas foram utilizadas as seguintes técnicas:

- análise química por via úmida;
- análise química por fluorescência de raios-X;
- mineralogia por difração de raios-X;
- análise granulométrica a laser;
- análise granulométrica com peneirador mecânico;
- determinação de temperatura de fusão por diferença térmica;
- determinação de temperatura de fusão pelo pirômetro ótico;
- análise qualitativa de micro-regiões por EDS acoplado ao MEV.

Para a caracterização do cimento produzido fez-se testes e ensaios físicos e químicos, os quais foram:

a) Testes e ensaios físicos

- finura e massa específica;
- água da pasta;
- tempo de pega;
- superfície específica;
- calor de hidratação;
- expansibilidade “Lê Chatelier”.

b) Testes e ensaios químicos

- perda ao fogo;
- resíduo insolúvel;
- trióxido de enxofre;
- álcalis totais;
- sulfato de cálcio.

4.2 Caracterização dos materiais

4.2.1 Caracterização da escória de aciaria (ss)

Para a escória de aciaria não existem normas específicas para as quais devemos submetê-las, para sua caracterização. Como a caracterização de um material precisa ter parâmetro para avaliar suas propriedades com a dos demais materiais utilizados para um mesmo fim, fica definida a utilização de normas e padrões estabelecidos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, usados para resíduos e agregados, conforme o caso.

A escória após britagem e peneiramento é empilhada nos pátios de armazenamento a céu aberto. O empilhamento é feito considerando-se o tamanho das partículas. As partículas cujo diâmetro é maior que 25 mm retornam ao britador para nova britagem. As amostras foram coletadas na saída do britador primário (figura 13) cujo diâmetro das partículas é menor ou igual a 25 mm. Teve-se a preocupação de não utilizar amostra de escória estocada a céu aberto, uma vez

que, sofre lixiviação e solubilização com o tempo, alterando assim suas características.

Objetivando-se utilizá-la como elemento de adição ao cimento Portland, ela foi amostrada, reduzida e caracterizada utilizando-se as seguintes normas: NBR NM 248 (ABNT,2003); NBR NM 52 (ABNT,2003); NBR NM 46 (ABNT,2003); NBR NM 44 (ABNT,1995); NBR NM 26 (ABNT,2001); NBR 7211 (ABNT,2005) e NBR 10007 (ABNT,2003). A amostragem foi feita conforme indicado na figura 13.

Figura 13 - Ponto de coleta das amostras de escória de aciaria.

Inicialmente, a usina siderúrgica doou 150 kg de escória com diâmetro compreendido entre 19 a 25 mm. Do lote doado do resíduo, fez-se a redução da amostra, para 15 kg, segundo os procedimentos norteados pela norma NBR 9941 (ABNT,1991). Essa amostra foi submetida a britagem em britador de mandíbulas instalado no pátio da usina siderúrgica que doou a escória. Após esta britagem primária as partículas cominuídas apresentaram diâmetro na faixa de 9,5 mm até 0,15 mm. Partículas maiores do que 9,5 mm retornaram ao britador para nova britagem, até que toda massa ficasse compreendida na faixa de 0,15 mm a 9,5 mm.

O passo seguinte foi obter a escória na granulometria recomendada pela norma NBR NM 76 (ABNT,2003) para realizar as caracterizações. Para tal, a amostra de escória foi moída em moinho de anéis em porções de 300 g durante 15 minutos. Preparou-se o ambiente do recipiente onde se deposita a amostra a ser

moída, moendo-se 100g do material. Com o recipiente devidamente preparado, iniciou-se a moagem. Para cada moagem, o produto obtido foi peneirado objetivando a retirada de partículas maiores do que 0,075 mm que é o recomendado para cimento, conforme NBR NM 76 (ABNT,2003). Deu-se então início a caracterização da ss.

4.2.1.1 Experimento preliminar com a escória de aciaria – ss

Fez-se ensaio preliminar que consistiu num experimento básico realizado com a ss. Na escória de alto-forno, o grau de vitrificação é conseguido devido à taxa de extração de calor (CINCOTTO et al.,1992). Submeteu-se a ss com basicidade 4,66 ao mesmo processo de resfriamento rápido pelo qual passa a escória de alto-forno visando observar se este fato também se repete.

Preparou-se um cadinho de carbono recoberto com tinta refratária a base de zirconita. Aplicou-se três camadas de tinta na superfície do cadinho que ficou em processo de secagem por 2 dias. Após secagem, o cadinho foi colocado em frente a um maçarico por 2h para o aquecimento da película de tinta formada até sua temperatura atingir aproximadamente 700°C, medida por meio de pirômetro ótico. Amostra de 150 g de escória moída com granulometria de 0,044 mm foi colocada neste cadinho e o material levado ao forno de fusão (figura 14). O material foi mantido a 1350°C até estar totalmente fundido. A escória fundida foi submetida a resfriamento em água (alta taxa de extração de calor). Fez-se a difração de raios-X da escória resfriada obtida nesta etapa, e o difratograma será apresentado no capítulo de resultados.

Figura 14. Forno de fusão da escória.

4.2.1.2 Caracterização química da escória

As escórias de aciaria utilizadas neste trabalho foram analisadas pelo método da fluorescência de raios-X. Percebe-se que pode ocorrer heterogeneidade no material durante sua geração, ou seja, pode ocorrer a incorporação de metal pela escória. Para a análise, foram preparados 100 g de amostras com granulometria de 0,044 mm. O ensaio por fluorescência de raios-X foi realizado no laboratório químico da aciaria da usina siderúrgica doadora da escória.

Retirou-se, da amostra preparada, 5 g. Esta amostra foi colocada sobre uma fita condutora de dupla-face da marca Carbonium Scientific G 3232 e inserida no porta-amostra. A amostra preparada foi levada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado com EDS, localizado no laboratório de metalografia da usina siderúrgica que doou a escória. Obteve-se espectros da amostra assim como análise química qualitativa feita pela técnica de EDS.

4.2.1.3 Caracterização física da escória de aciaria

Para a análise granulométrica, utilizou-se de acordo com a ABNT, as peneiras da série normal (76 mm; 38 mm; 19 mm; 9,5 mm; 4,8 mm; 2,4 mm; 1,2 mm; 0,6 mm; 0,3 mm; 0,15 mm; 0,075 mm; 0,044 mm) e da série intermediária (64 mm; 50 mm; 32 mm; 25 mm; 12,5 mm; 6,3 mm). O ensaio da determinação da composição granulométrica das amostras foi executado, de acordo com a NBR NM 248 (ABNT, 2003). As figuras 15 e 16 apresentam os equipamentos utilizados na determinação granulométrica da escória e da amostra peneirada, respectivamente.

Figura 15 – Equipamentos para a caracterização granulométrica.

Figura 16 – Escória peneirada.

Da amostra de ss preparada, tomou-se 200 g que foi colocada no peneirador mecânico durante 15 minutos. Após o peneiramento, as amostras retidas em cada peneira foram pesadas e suas percentagens expressas, gerando uma curva granulométrica da amostra retida em função do diâmetro da partícula.

Outras propriedades físicas da escória também foram avaliadas no laboratório de ensaios de materiais de construção da Ufes, tais como: o diâmetro máximo característico, o módulo de finura, a massa específica, superfície específica e material pulverulento.

Por último, determinou-se a temperatura de fusão da escória de aciaria. Preparou-se uma amostra da escória contendo 50 g retiradas da peneira 0,044 mm, da qual retirou-se 3 mg que foi colocada no cadinho de alumina e levada ao analisador termogravimétrico do laboratório de caracterização do Ifes.

Outra medida de temperatura de fusão da ss foi obtida no Hall Tecnológico do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP com o auxílio de pirômetro ótico. Aproximadamente 500 g de escória foram colocadas num cadinho de grafite, com capacidade para 0,5 l o qual pintou-se com duas demãos de tinta refratária sendo levado ao forno de indução e após a fusão completa da escória, o pirômetro ótico foi direcionado a escória líquida e medida sua temperatura.

4.2.1.4 Caracterização mineralógica da escória de aciaria

Para a análise mineralógica da escória, retirou-se, da amostra preparada, 5 g. Esta porção foi colocada sobre uma fita condutora de dupla-face da marca Carbonium Scientific G 3232 e inserida no porta-amostra e levada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), acoplado com EDS, localizado no laboratório de metalografia da usina doadora da escória. Obteve-se espectros de EDS, assim como análise química qualitativa e difratograma, que serão apresentados no capítulo de resultados. A técnica de difratometria, foi usada para caracterizar mineralogicamente tanto a escória de aciaria quanto o resíduo de granito. Far-se-á uma pequena descrição deste método de difração.

Quando raios-X de uma dada frequência atingem um átomo, eles interagem com seus elétrons, fazendo-os vibrar com a mesma frequência do feixe de raios-X. Como os elétrons se tornam cargas elétricas em vibração, eles reirradiam os raios-X sem mudar a frequência. Esses raios refletidos saem dos átomos em muitas direções, ou em outras palavras, os elétrons “espalham” o feixe de raios-X em todas as direções. Contudo quando os raios-X são refletidos não por uma rede de átomos dispostos num único plano, mas por átomos de vários planos paralelos igualmente espaçados, como é o caso dos cristais, a interferência construtiva (quando o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão) somente ocorre sob condições altamente restritas. Este fenômeno é quantificado através da Lei de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 d \sin\theta \quad \text{onde: } n \rightarrow \text{número inteiro (1,2,3,...)} \quad \text{Eq. (4)}$$

$\lambda \rightarrow$ comprimento de onda em Angstrom (Å).

$d \rightarrow$ distancia interplanar

$\theta \rightarrow$ ângulo de incidência ou de reflexão do feixe de raios-X .

A caracterização mineralógica, também faz uso do microscópio eletrônico de varredura (MEV). O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificar elementos químicos de uma amostra sólida. Trata-se de instrumento versátil para observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos devido a sua alta resolução. Outra característica importante do MEV é o aspecto tridimensional da imagem obtida devido a grande profundidade alcançada. Além disso, possibilita a análise em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, pois a imagem eletrônica complementa a imagem ótica. A imagem formada a partir do sinal captado através da varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons retroespalhados e/ou dos elétrons secundários.

Os elétrons retroespalhados, por definição, possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados, com energia próxima ao dos elétrons primários, são aqueles que sofreram espalhamento elástico e são eles que formam a maior parte do sinal, e provém das camadas mais superficiais da amostra.

Os elétrons secundários resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. São elétrons de baixa energia (< 50 eV) e formarão imagens com alta resolução. Na configuração física dos MEV comerciais somente os elétrons secundários gerados próximos a superfície da amostra podem ser detectados. O contraste da imagem é dado, sobretudo pelo relevo da amostra. Os elétrons secundários, gerados pela interação elétron-átomo da superfície da amostra tem um livre caminho médio (de 2 a 20 nm), por isso, somente aqueles gerados junto a superfície podem ser reemitidos, porém são muito vulneráveis à absorção pela topografia da superfície.

4.3 Caracterização do resíduo de granito – gsw

4.3.1 Coleta e preparação do resíduo

O resíduo de granito foi doado por empresa localizada no Município de Cariacica (ES) no montante de 150 kg em seu estado natural. Entende-se por estado natural o pó de serragem de granito misturado a água, que é utilizada no momento da serragem dos blocos, formando uma polpa. Essa polpa é recolhida em tanques de bombeamento, conforme mostra a figura 17, e lançadas em bacias de decantação, conforme figura 18.

Figura 17. Tanque de bombeamento de polpa de granito.

Figura 18. Bacia de decantação da lama de granito.

Os 150 kg de polpa doada foram secos em estufa a 105°C por 24 horas. Após secagem retirou-se uma amostra representativa de 15 kg, segundo procedimentos especificados na norma NBR NM 27 (ABNT,2001). O resíduo de granito a ser

caracterizado, foi coletado segundo a norma NBR 10.004 (ABNT,2004) para título de amostragem, de preservação e de estocagem de resíduos sólidos procurando a obtenção de amostras representativas. Foram utilizadas, as peneiras da série normal (76 mm; 38 mm; 19 mm; 9,5 mm; 4,8 mm; 2,4 mm; 1,2 mm; 0,6 mm; 0,3 mm; 0,15 mm; 0,075 mm;0,044mm) e da série intermediária (64 mm; 50 mm; 32 mm; 25 mm; 12,5 mm; 6,3 mm). O ensaio da determinação da composição granulométrica das amostras foi executado, de acordo com a NBR NM 248 (ABNT,2003).

Para caracterizar o resíduo, o processo de amostragem foi feito sempre com cuidado de evitar ao máximo qualquer alteração do resíduo, quanto às suas condições reais de geração. A coleta de amostras foi realizada diretamente no tanque de recirculação de lama, localizada logo abaixo do tear, no instante em que ocorre a descarga da lama, conforme figura 19.

Figura 19 - Tanque de descarga da lama.

4.3.2 Caracterização química do resíduo de granito

Para a análise química do gsw preparou-se uma porção de 2g com granulometria de 0,044 mm enviada ao laboratório da empresa Celqa (SP). Fez-se a análise química por espectrofotometria de absorção atômica. O espectrofotômetro de absorção atômica e seus acessórios é um aparelho projetado para realização de análises químicas, as quais utilizam como reagentes para abertura de amostra o HCl concentrado, o carbonato duplo de sódio e potássio ou o carbonato de sódio anidro. Para o gsw utilizou-se o HCl concentrado (Pró-análise, PA).

4.3.3 Caracterização física do resíduo de granito

Para a análise granulométrica do resíduo de granito preparou-se 200 g da amostra que foi colocada no peneirador mecânico. O tempo de peneiramento foi de 15 minutos. Para análise granulométrica utilizou-se, de acordo com a NBR NM 248 (ABNT,2003), as peneiras com as seguintes malhas: 1,200 mm; 0,600 mm; 0,300mm; 0,150 mm; 0,075 mm; 0,044 mm. Depois de peneiradas, as amostras retidas em cada peneira foram pesadas e suas percentagens expressas.

O resíduo da serragem do granito também foi caracterizado para outras propriedades físicas para o seu reaproveitamento como elemento de adição ao clínquer ou mesmo como elemento de adição ao cimento. São elas: o diâmetro máximo característico, o módulo de finura, a massa específica, superfície específica e o teor de material pulverulento. Estas propriedades foram medidas no laboratório de materiais de construção da Ufes.

4.3.4 Caracterização mineralógica do resíduo de granito

O granito é composto essencialmente de quartzo, feldspato e mica. Feldspato é um termo geral usado para descrever um grupo de minerais de alumino-silicatos contendo sódio, cálcio e potássio. O feldspato composto por sódio é denominado albita, enquanto que os compostos por potássio e cálcio são denominados, respectivamente, ortoclásio e anortita (RIBEIRO; CARRISO e CARVALHO, 2004).

Para a caracterização mineralógica do gsw preparou-se uma amostra contendo 5g de resíduo obtido na peneira 0,044 mm. A amostra foi levada ao laboratório de física da USP e analisada no difratômetro.

Também realizou-se estudos de microscopia na amostra de granito para caracterizar as fases presentes no resíduo. Preparou-se amostra contendo 30g coletadas da peneira 0,044 mm. Desta amostra retirou-se aproximadamente 2g que foi colocada sobre fita condutora de dupla-face da marca Carbonium Scientific G 3232 e inserida no porta-amostra e levada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) com EDS acoplado, do laboratório de metalografia da usina.

4.3.5 Caracterização dos demais materiais

4.3.5.1 Caracterização do cimento

4.3.5.1.1 Caracterização química do cimento

O cimento utilizado como referência foi o cimento contendo de 35 a 70% de escória de alto-forno, o cimento CP III 32 - RS da marca NASSAU, usado em ambiente litorâneo, que exige um cimento do tipo resistente ao ataque por sulfatos. Este cimento é comercializado no mercado brasileiro e foi comprado em loja de material de construção, não sendo, portanto, nenhum cimento especial.

Avaliou-se as propriedades estipuladas pela norma NBR 5735 (ABNT,1991) para o cimento, dentre elas pode-se citar: perda ao fogo, resíduo insolúvel, trióxido de enxofre, álcalis totais e o sulfato de cálcio. Todos os ensaios foram realizados no laboratório de concreto de Furnas Centrais Elétricas.

4.3.5.1.2 Caracterização física do cimento

Para a caracterização física do cimento, utilizou-se 5 kg do cimento Nassau CP III 32 - RS comprado em loja de material de construção, do mesmo saco do qual retirou-se amostra para fazer a caracterização química.

Avaliou-se as seguintes propriedades para o cimento: granulometria, água da pasta, tempo de início e fim de pega, massa específica, superfície específica, expansibilidade “Lê Chatelier” e resistência à compressão. Todos estes ensaios foram realizados no laboratório de ensaios de materiais da Ufes.

4.3.5.2 Caracterização da água

A origem da água utilizada para a produção das misturas de cimento é a água de torneira para uso doméstico, captada do rio Jucu, que é o manancial que abastece toda a região local onde se desenvolveu a pesquisa. Avaliou-se a dureza da água expressa em mg/mol e o pH. A análise de água foi feita no laboratório de análises químicas do Ifes.

A partir da caracterização dos materiais envolvidos neste trabalho, torna-se possível a produção das misturas e dos cimentos. Para os cimentos produzidos comparou-se suas propriedades com as propriedades do cimento CP III 32 – RS, ou blast furnace slag cement (BFSC).

4.4 Preparação das misturas e produção dos cimentos

Esta macroetapa foi dividida em itens visando facilitar o desenvolvimento da pesquisa. Estes itens são:

- balanço de massa para preparação as misturas;
- fabricação de cadinho;
- seleção das misturas;
- fusão das misturas;
- caracterização do produto;
- produção dos cimentos;
- avaliação das propriedades.

4.4.1 Balanço de massa para obtenção das misturas

Após a caracterização química dos resíduos, foi possível a preparação das misturas. As massas utilizadas na mistura entre ss e gsw para compor a relação CaO/SiO_2 requerida para as basicidades foram calculadas levando-se em

consideração os resultados da análise química da escória e do resíduo de granito e tendo como padrão 100 g de ss. Essas massas são mostradas na tabela 11.

Com o intuito de verificar quais constituintes mineralógicos surgem quando se aumenta a basicidade da mistura, produziu-se misturas com basicidades que vão de 0,9 até mistura com basicidade 4, também mostradas na tabela 11.

Tabela 11 - Quantidades dos constituintes na mistura p/ relação CaO/SiO₂.

Basicidade	ss (g)	gsw (g)	Massa fundida (g)
0,9	18,00	13,59	500
1,0	21,00	13,75	500
1,2	20,00	10,20	15000
2	42,00	27,50	300
3	63,00	41,25	300
4	82,00	55,00	300

Todas as misturas elaboradas foram levadas, uma por vez, para um misturador mecânico acionado por período de 15 minutos, visando garantir a homogeneização das mesmas. O objetivo desta homogeneização é melhorar as condições de fusão das misturas.

4.4.2 Fabricação dos cadinhos para fusão das misturas

As misturas produzidas com as basicidades especificadas, na tabela 11, estavam prontas para a fusão. A primeira mistura com basicidade 0,9 foi colocada em cadinho de MgO para a fusão, no entanto notou-se que o cadinho estava reagindo com a mistura, como mostra a figura 20. Foi necessário mudar o cadinho.

Figura 20 – Interação mistura x cadinho.

Optou-se em preparar cadinhos de alumina. Os cadinhos foram preparados no laboratório de refratários do Ifes utilizando barbotina de alumina para sua confecção. A barbotina é uma mistura de alumina produzida pela Alcoa, cuja especificação é A1000SG, contendo 99,7% de grau de pureza e usa dispersante a base de metacrilato de amônio e água deionizada contendo 40% de sólidos. A barbotina após preparada é deixada por um período de 24 horas para ocorrer a cura da mistura (estabilização volumétrica). A mistura foi introduzida em um recipiente e centrifugada com o intuito de homogeneizar, conforme figuras 21 e 22. Cumprida esta etapa, o líquido homogeneizado foi colocado em formas de gesso para cadinhos de diâmetro igual a 6 cm e colocado em estufa para secagem, como mostram as figuras 23 e 24, respectivamente.

Figura 21 - Centrifuga utilizada para a homogeneização da Barbotina.

Figura 22 - Preparação do cadinho de alumina.

Figura 23 - Interface entre o cadinho e a forma de gesso.

Figura 24 - Estufa utilizada na secagem do cadinho.

Depois de retirado da forma de gesso, os cadinhos foram sinterizados em um forno EDG F-1700°C, e as temperaturas de aquecimento estão apresentadas na tabela 12. Produziu-se um total de 6 cadinhos de alumina.

Tabela 12 - Velocidades de aquecimento para sinterização dos cadinhos.

Temperatura (°C)	Velocidade de aquecimento (°C/min)	Permanência na temperatura máxima (min)
0 – 100	1	120
100 – 300	1	10
300 – 1600	5	240

As figuras 25 e 26 mostram o forno utilizado para sinterização dos cadinhos.

Figura 25 - Forno utilizado para sinterizar os cadinhos de alumina.

Figura 26 - Cadinho de alumina após sinterizados.

4.4.3 O forno e a fusão das misturas

Para a fusão das misturas utilizou-se o forno tubular Flyever, existente no laboratório de tratamentos térmicos do Ifes, com capacidade de aquecimento de até 1600°C. As figuras 27 e 28 apresentam fotografias do forno e do mecanismo de introdução do cadinho no interior do forno, respectivamente.

Figura 27 - Forno tubular Flyever – Modelo FE 50 RP Controlador.

Figura 28 - Mecanismo de introdução do cadinho no interior do forno.

Amostras de aproximadamente 100 g das misturas, foram colocadas no cadinho de alumina, que por sua vez, foi colocado em um cadinho de carbono para introduzi-lo ao forno.

As temperaturas dos ensaios utilizadas para a fusão das misturas estão apresentadas na tabela 13, exemplificando a faixa de temperatura de aquecimento do forno, mantendo a amostra na temperatura de 1500°C por um tempo aproximado de 15 minutos, que são suficientes para garantir a completa fusão das amostras. A **mistura fundida** de agora em diante, receberá o nome de **produto**.

Tabela 13 - Temperaturas para a fusão das misturas.

Temperatura (°C)	Velocidade de aquecimento (°C/min)	Permanência na Temperatura máxima (min)
25 – 800	1	-
800 – 1500	5	15

As figuras 29 a 32 apresentam fotos do forno mostrando a temperatura final de trabalho, a retirada do cadinho do forno e os produtos resfriados em água e ao forno, respectivamente.

Figura 29 - Forno tubular, indicando a temperatura final de ensaio.

Figura 30 - Retirada do cadinho do interior do forno.

Figura 31 - Mistura resfriada em água, de acordo com o indicado pela seta.

Figura 32 - Mistura resfriada ao forno.

As figuras 33 e 34 apresentam o cadinho de carbono utilizado como suporte para o cadinho de alumina, identificando que não ocorreu contaminação da amostra.

Figura 33 - Cadinho de carbono utilizado como suporte para o cadinho.

Figura 34 - Cadinho de alumina indicando que não ocorreu contaminação.

4.4.4 Caracterização do produto

Após fusão das misturas para a obtenção dos produtos, fez-se inspeção visual para verificar o aspecto superficial, a consistência, a cor e o brilho do produto obtido. Percebeu-se que algumas porções não se fundiram totalmente sendo descartadas. A caracterização do produto utilizou, em sua maioria, as mesmas técnicas e equipamentos utilizados na caracterização dos resíduos, quais sejam:

- análise química por fluorescência de raios - X;
- mineralogia por difração de raios - X;
- análise granulométrica com peneirador mecânico;
- determinação de temperatura de fusão por diferença térmica;
- análise química qualitativa de micro-regiões por EDS acoplado ao MEV.

Para o produto com basicidade 1,2 (a mesma basicidade da escória de alto-forno) fez-se a caracterização química, física e mineralógica. Para todas as outras basicidades fez-se apenas a caracterização mineralógica objetivando verificar quais os constituintes mineralógicos que são formados, em cada produto. Para a caracterização, os produtos foram preparados com a seguinte metodologia:

- moagem feita no moinho de anéis durante 15 minutos;
- os produtos foram peneirados na série especificada pela norma NBR NM 76 (ABNT,2003) no peneirador mecânico também especificado anteriormente. Da peneira 0,044 mm, retirou-se as amostras para a caracterização. Para a basicidade 1,2 preparou-se 15 kg de amostra para sua caracterização.

4.4.4.1 Caracterização química do produto

Do produto obtido, retirou-se amostra de 100 g com granulometria de 0,044 mm para a análise química. Fez-se a análise química apenas na amostra com basicidade 1,2, por ser o objeto de nosso estudo. As demais basicidades não foram analisadas quimicamente. Fez-se a análise química por meio de fluorescência de raios-X no laboratório químico da aciaria da usina que doou a escória. Fez-se

também a análise química qualitativa por EDS acoplado ao microscópio eletrônico de varredura para a mistura com basicidade 1,2.

4.4.4.2 Caracterização física do produto

Da amostra disponível, retirou-se 200 g que foi colocada no peneirador mecânico durante 15 minutos e as porções retidas em cada peneira foram pesadas e calculadas suas percentagens para a classificação segundo a norma NBR NM 76 (ABNT,2003). Determinou-se, ainda, sua superfície específica e sua massa específica.

A caracterização realizada pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) permitiu a observação dos grãos, quanto a sua geometria.

4.4.4.3 Caracterização mineralógica do produto

A caracterização mineralógica foi realizada para todos os produtos e para as diferentes basicidades. Também fez-se nos produtos resfriados rapidamente e em amostras que foram resfriadas lentamente, caso dos produtos com basicidade 0,9, basicidade 1 e basicidade 1,2.

Retirou-se amostra com 10 g com granulometria de 0,044 mm de cada produto (mistura fundida) e fez-se a difração de raios-X.

4.4.5 Seleção dos produtos

Finalizada a etapa de caracterização, definiu-se como produto adequado àquele que apresenta basicidade 1,2 justamente por ser a mesma basicidade da escória de alto-forno utilizada na produção de cimento.

4.4.6 Produção dos Cimentos

Com o produto caracterizado, passa-se para a etapa de produção do cimento. A partir da experiência na produção de cimento da equipe de profissionais de empresa cimenteira instalada no estado do Espírito Santo, sugeriu-se a produção de cimento com 50% (cinquenta por cento) de produto (ss e gsw fundidos) e 50% dos constituintes utilizados na produção de cimento Portland, os quais são o calcário, o gesso e o clínquer. Outro fator a ser considerado é o teor de óxido de ferro do produto. A Associação Brasileira de Cimento Portland - ABCP recomenda não ultrapassar 4 % (quatro por cento). Os cimentos foram produzidos levando-se em consideração os seguintes fatores:

- a) O teor elevado de óxido de ferro na ss (27%);
- b) basicidade do produto igual a 1,2;
- c) granulometria do produto próxima do Blaine do cimento Portland (300 à 450 m²/kg).
- d) diminuir o teor de ferro ao valor mais próximo possível de 4% sem alterar a basicidade do produto.

Todos os cimentos pesquisados foram produzidos na indústria cimenteira instalada no estado do Espírito Santo.

Inicialmente fez-se uma mistura contendo 20 % de gesso, 30% de calcário e 50% de clínquer, mistura essa utilizada na indústria de cimento Portland. Essa mistura recebeu o nome de “CP Indi”, e é mostrada na tabela 14.

Tabela 14 - Composição da mistura denominada CP Indi.

Constituinte	Gesso	Calcário	Clínquer	Total
(%)	20	30	50	100

Por sua vez, o clínquer é composto de minério de ferro, calcário e escória de alto-forno em percentuais que estão especificados na tabela 15. Cabe informar que em algumas situações, que não tive acesso, o minério de ferro pode ser substituído por escória de aciaria.

Tabela 15. Composição do clínquer usado para produção dos cimentos.

Constituinte	Minério de ferro	Calcário	Escória AF	Total
(%)	20	30	50	100

Com o clínquer preparado e a mistura “CP Indi”, também, passou-se para a produção de 3 (três) tipos de cimento:

1) O Steel Slag and Sawing Granite Cement, o qual passa-se a chamar de SGC, é o cimento obtido ao se misturar cinquenta por cento de CP Indi (clínquer + calcário + gesso) com cinquenta por cento de produto obtido e com basicidade 1,2. A composição final do cimento SGC é a mostrada na tabela 16.

Tabela 16 - Composição do cimento SGC obtido e seu teor de ferro total.

Constituinte	CP Indi	Produto	Total
(%)	50	50	100
Massa (g)	302	302	604
Teor de ferro total no cimento (%)			6,97

Essa mistura é então levada para o processo de moagem industrial normal feita na fabricação dos cimentos. O tempo de moagem foi de 40 minutos. Após moagem a mistura vai para o forno rotativo piloto do laboratório de cimento, da própria fábrica, para a sua queima e obtenção do cimento.

2) O Steel Slag Cement, o qual passa-se a chamar SSC, que é o cimento produzido apenas com a ss adicionada a mistura composta de escória de alto-forno, calcário, minério de ferro e gesso sem o gsw. A composição percentual deste cimento é apresentada na tabela 17. Informa-se que o teor de ferro total deste cimento é de 2,34%.

Tabela 17 - Composição do cimento SSC.

Constituinte	Mistura					Total
	Esc. AF	Calcário	Min. ferro	Gesso	ss	
Massa (tons)	20	12	4	4	5	45

Objetivando investigar o efeito da ss quando adicionada ao “CP Indi” para fabricação de cimento, fez-se uma experiência inovadora e acima tudo ousada na produção de cimento contendo ss, porém sem o gsw. A experiência teve as seguintes etapas:

- Tomou-se 5 (cinco) toneladas de ss com teor de óxido de ferro de 27% e juntou-se a ela 40 (quarenta) toneladas de mistura contendo escória de alto forno, calcário, minério de ferro e gesso. Essa mistura foi para o processo de moagem, e posterior queima. Portanto, fez-se um cimento conforme a descrição abaixo. A distribuição em massa e suas percentagens podem ser visualizadas na tabela 18.

- 5.000 kg de escória de aciaria com teor de FeO de 27%;
- 40.000 kg de mistura composta de:
 - 20 t de escória de alto-forno
 - 12 t de calcário
 - 4 t de minério de ferro
 - 4 t de gesso

Tabela 18 - Composição percentual do cimento contendo ss.

Composição do cimento (%)				
ss	Mistura			
11,12	88,88			
	Esc. AF	Calcário	Minério de Fe	Gesso
	44,44	26,66	8,88	8,88

- Outro fator considerado foi o aumento do teor de ferro total da mistura. Considerando o processo padrão de produção do clínquer para obtenção do cimento Portland com a escória de alto-forno, o ferro total obtido na mistura, após moagem, está compreendido na faixa de 2 a 2,5% (dois à dois virgula cinco) (ABCP,2004). Este teor de ferro total compreende o ferro contido no clínquer, calcário e gesso.

3) O Steel Slag and Sawing Drill Cement, o qual passa-se a chamar SDC, que é o cimento obtido ao se misturar o produto obtido com o “CP Indi” e que foi submetido a moagem especial. Sua composição é mostrada na tabela 19.

Tabela 19 - Composição do cimento SDC.

Constituinte	CP indi	ss x gsw	Total
(%)	50	50	100
Massa (g)	302	302	604

Essa nova moagem foi realizada em moinho de garras e obedeceu aos seguintes parâmetros:

- o produto foi seco em estufa a 105°C por 24 horas;
- o tempo de moagem foi de 40 minutos para cada 604 g de mistura;
- fez-se inspeção visual da amostra a cada 10 minutos visando monitorar o processo de moagem e verificar se o mesmo estava apresentando resultado.

Após 40 minutos de moagem fez-se nova inspeção visual e se definiu que a mistura estava pronta para a queima e obtenção do cimento SDC.

Todos os cimentos produzidos tiveram suas propriedades avaliadas. Determinou-se propriedades físicas e propriedades químicas. Para efeito de comparação de propriedades utilizou-se o cimento com escória de alto forno CP III 32 - RS, que doravante chamar-se-á BFSC (Blast Furnace Slag Cement).

5. Resultados e Discussões

Os resultados e discussões serão apresentados obedecendo a metodologia utilizada. Portanto, serão apresentados na seguinte ordem:

- caracterização dos materiais;
- produção e seleção das misturas;
- propriedades dos cimentos produzidos.

5.1 Caracterização dos materiais

5.1.1 Caracterização da escória de aciaria – ss

5.1.1.1 Análise química

Fez-se a análise química da ss utilizando-se a técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X em equipamento da marca Phillips modelo TWO 1480 do laboratório químico da aciaria, da usina doadora da escória. A curva de calibração do equipamento utilizou como padrões os óxidos dos respectivos elementos. Visando garantir confiabilidade do resultado preparou-se um lote contendo 3 amostras, retirado dos 150 kg inicialmente doados. O resultado apresentado na tabela 20, corresponde a média dos resultados obtidos pela análise química feita nessas 3 amostras do mesmo lote de escória. O desvio padrão foi de $\pm 0,5$.

Tabela 20 – Composição química da escória de aciaria.

Composição Química	Teores (%)
CaO	46,00
FeO	27,00
SiO ₂	10,00
MgO	7,00
MnO	6,00
P ₂ O ₅	2,00
Al ₂ O ₃	1,50
S	0,04
Outros	0,46

Ao analisar a tabela 20, percebe-se que o teor de CaO, FeO, SiO₂, MgO e MnO perfazem mais de 96 % da escória. A composição química da escória de aciaria não apresenta grandes variações dos teores dos constituintes principais, como pode se constatar pela tabela 21 (IBS,1998), que apresenta a composição

química média das escórias de aciaria BOF geradas em alguns países. Sua composição química é variável e depende do processo. Nota-se que a composição da escória de aciaria estudada é compatível com composições apresentadas na tabela 21, pelo IBS (1998); Motz e Geiseler (2001); Viklund-White e Ye (1999).

Os principais elementos e compostos encontrados foram o óxido de cálcio, óxido de ferro (FeO), óxido de silício e óxido de magnésio, além do enxofre em percentual bem reduzido, menor do que 0,5%. Importante salientar o alto teor do óxido de ferro na escória, 27%. Valor considerado alto quando comparado com outros resíduos utilizados na fabricação de elementos de construção civil, como exemplo a escória de alto-forno, cujo teor do óxido de ferro está abaixo de 1%, (ARRIVABENE,2000).

Tabela 21 - Composição química média das escórias de aciaria BOF.

Referências: IBS (1998); Motz e Geiseler (2001); Viklund-White e Ye (1999).

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

Nota: (-) Composto ou componente não detectado.

Observa-se, a presença do metal ferro, na forma combinada (FeO) e manganês também na forma oxidada, e os demais metais considerados que também estão na forma combinada, que são o alumínio (Al), o silício (Si) e o magnésio (Mg). Os teores de CaO livre são variáveis indo de 0% até 10%, Burgos et al.,(1999). Em geral, os componentes químicos da ss apresentam teores de FeO, MgO e CaO livre que podem comprometer a estabilidade das misturas a serem produzidas, (BURGOS et al.,1990), entretanto mais análises e resultados serão apresentados para a avaliação da ss e sua possível utilização na fabricação de cimento.

Durante estudos, Burgos et al., (1999, APUD MACHADO, 2000), comenta que a escória de aciaria possui uma fase metálica que fica incorporada a ela durante o sopro de oxigênio, estas partículas metálicas também podem influenciar na instabilidade volumétrica da escória formando produtos corrosivos ou oxidados. Além de que, durante o vazamento da escória e do aço, ocorre a passagem de aço para a escória e esta apresenta um teor de aproximadamente 12% de ferro metálico.

Diferentemente da escória de alto-forno que é usada na fabricação de cimento, a ss não possui esta utilização, fato que se deve a relação CaO/SiO_2 , que varia de 3 a 5,0. Na escória de alto-forno essa mesma relação varia entre 0,9 a 1,5 nas usinas siderúrgicas. A relação CaO/SiO_2 que possui a escória de aciaria faz com que se tenha CaO livre também. Esta fase apresenta expansão com longos tempos para a sua estabilização, o que impede a sua utilização na produção de cimento. Por outro lado, a utilização de escória de aciaria em proporções que podem chegar até a 4% na composição do clínquer, traz efeitos positivos, tais como a redução do consumo de energia e a diminuição na emissão de gases típicos da indústria do cimento, o CO_2 , por exemplo (OLIVEIRA, 2000).

Os resultados obtidos na caracterização da ss indicam sua natureza básica, onde os óxidos principais são: o óxido de cálcio (CaO) com 46 %, o óxido de ferro (FeO) com 27% e o óxido de silício (SiO_2) com 10% conferindo a escória basicidade de 4,6 sendo acima da basicidade da escória de alto-forno que é de 1,2. Tal valor de basicidade impede o uso da ss na produção de cimento, além de comprometer sua estabilidade volumétrica. Torna-se necessária a correção desta basicidade, que foi feita mediante a adição do gsw, cujos teores dos óxidos de sílica (59%) e de cálcio (4,6%) permitiram a obtenção da basicidade 1,2.

5.1.1.2 Índice de Hidraulicidade

Uma barreira para o uso da ss como material de construção está relacionada com sua expansibilidade volumétrica causada pela hidratação ou carbonatação dos óxidos de cálcio e magnésio presentes na sua composição química, (BALTAZAR, 2001). O CaO livre diminui a vitrificação da escória assim como retarda o início de pega do cimento, fatores prejudiciais ao cimento (OLIVEIRA, 2000). Para que a

basicidade da escória de aciaria atinja os valores recomendados para uso na fabricação de cimento é preciso que se tenha a relação CaO/SiO_2 com os valores encontrados na escória de alto-forno (CINCOTTO et al.,1992).

Somente a composição química da ss não é suficiente para se determinar sua reatividade, existem outros elementos que a influenciam, tais como estrutura, tipos de defeitos na estrutura, porcentagem de Al_2O_3 , valor da basicidade, quantidade da fase vítrea, quantidade de poros (UCHIKAWA,1986). Como a forma de resfriamento da escória líquida altera suas propriedades, fez-se o cálculo de seu índice de hidraulicidade, aplicando-se três metodologias distintas:

a) calculado com base na composição química e utilizando-se de alguns parâmetros citados por Cincotto et al.,(1992) para a escória de alto-forno, no qual o valor obtido atende o limite estipulado pela norma NBR 5735 (ABNT,1991) quando aplicado para a ss.

$$\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} > 1 \rightarrow \frac{46 + 7 + 1,5}{10} = 5,45 \quad \text{Eq. (1)}$$

b) aplicando-se a norma alemã DIN 1164/2005.

$$\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + 1/3 \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + 2/3 \text{Al}_2\text{O}_3} \geq 1 \rightarrow \frac{46 + 7 + 0,5}{10 + 1} = 5,27 \quad \text{Eq. (2)}$$

c) aplicando a metodologia de Dron (1986).

$$\frac{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}{[\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3]^2} \geq 0,18 \rightarrow \frac{46 \cdot 1,5}{(10 + 1,5)^2} = 0,52 \quad \text{Eq. (3)}$$

O cálculo da hidraulicidade feito com base na sua composição química e utilizando-se de alguns parâmetros citados por CINCOTTO et al.,(1992) para a escória de alto-forno, quando aplicados para a ss mostrou que atende aos limites impostos por estas metodologias, indicando sua potencialidade para a indústria de cimento.

5.1.1.3 Análise granulométrica

Fez-se o ensaio de determinação da composição granulométrica da escória no laboratório de resíduos do Ifes e os resultados estão apresentados na tabela 22.

A norma utilizada para realizar o ensaio foi a NBR 7217 (ABNT,1984) e foi medida a percentagem de material retido e a percentagem de material acumulado e percebe-se pelo resultado obtido que a maior percentagem de material retido está na peneira de malha 2,4 mm, que alcançou 27,7%. Também, fez-se a determinação granulométrica através do granulômetro a laser. Este ensaio foi realizado no laboratório de concreto de Furnas Centrais Elétricas, sendo que a curva granulométrica obtida neste ensaio está apresentada na figura 35.

Tabela 22 - Análise granulométrica da escória de aciaria estudada.

Peneiras (mm)	Agregado	% retida	% acum R	% acum P
6,300	-	-	-	100,0%
4,800	6	1,0%	1,0%	99,0%
2,400	173	27,7%	28,7%	71,3%
1,200	98	15,7%	44,4%	55,6%
0,600	84	13,5%	57,9%	42,1%
0,300	73	11,7%	69,6%	30,4%
0,150	73	11,7%	81,3%	18,8%
0,075	49	7,9%	89,1%	10,9%
0,043	68	10,9%	100,0%	0,0%

Nota: (-) Não avaliado.

Figura 35 – Curva granulométrica da escória de aciaria BOF.

A norma NBR 7217 (ABNT,1987) descreve o método para a determinação granulométrica de agregados, de onde se podem tirar algumas conclusões acerca da distribuição granulométrica do resíduo e das diferentes parcelas presentes.

As partículas minerais que se apresentam menores do que 0,075 mm são denominadas como materiais pulverulentos. Sendo assim, pode-se observar que o resíduo apresenta 10,9 % de materiais pulverulentos. A soma das porcentagens retidas acumuladas, em massa, nas peneiras utilizadas nestes ensaios (6,300mm; 4,800mm; 2,400mm; 1,200mm; 0,600mm; 0,300mm; 0,150mm; 0,075mm; 0,044mm), dividida por 100, é caracterizada como sendo o módulo de finura do material, ou seja, 0,55. A abertura de malha, em mm, da peneira da série normal, na qual apresenta uma porcentagem retida acumulada igual ou imediatamente inferior a 5% em massa é a dimensão máxima característica. Deste modo, observa-se que a dimensão máxima característica do resíduo é de 4,8 mm.

Outras propriedades avaliadas para a ss e que devem ser consideradas para sua utilização como elemento de adição ao clínquer para cimento são mostradas na tabela 23.

Tabela 23 - Outras Propriedades da escória de aciaria.

PROPRIEDADE	Escória	NBR
Dimensão Máxima Caract. (mm)	4,8	NM 248/03
Módulo de Finura	0,55	NM 248/03
Massa Específica (kg/m ³)	3,21	NM 52/03
Superfície Específica (m ² /kg)	216	NM 76/03
Absorção (%)	1,03	NM 43/03
Argila em Torrões (%)	0,22	NM 44/03
Material Pulverulento (%)	10,9	NM 46/03

A superfície específica da escória de aciaria apresentou valor de 216 m²/kg. O teor de material pulverulento é considerado elevado apesar da norma não estabelecer limites, porém quanto maior seu valor, maior a quantidade de material que ocupa volume que poderia ser aproveitado com material de maior resistência.

Mais atenção deve ser dada ao teor de material pulverulento da ss, que além de ser elevado (10,7%) indica a presença de menos compostos que conferem resistência à compressão ao cimento.

5.1.1.4 Caracterização mineralógica

A caracterização mineralógica da escória de aciaria é fundamental para a pesquisa em curso, uma vez que o objetivo da mesma é a produção de cimento. Para cimentos, em geral a presença de minerais é o que define sua principal propriedade mecânica chamada de resistência à compressão, (NEVILLE,1997).

Após a retirada do aço do convertedor LD, ele é basculado primeiro, pois possui maior densidade, em seguida é feita a retirada da escória, que por sua vez é basculada dentro do vagão pote de escória (figura 1, página 21). Essa escória de aciaria que foi submetida a caracterização mineralógica é a escória resfriada ao ar.

A mineralogia da escória de aciaria foi amplamente estudada e difundida pela literatura sendo os seus constituintes mineralógicos principais apresentados na tabela 24 (POLESE et al.,2006).

Tabela 24 – Constituintes mineralógicos da escória BOF. (POLESE et al.,2006).

Composto	Fórmula
Alumínio	Al
Afuilita	$\text{Ca}_3(\text{SiO}_3.\text{OH})_2.2\text{H}_2\text{O}$
Alita – Silicato tricálcico	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$
Aluminato de cálcio	$\text{CaO}.2\text{Al}_2\text{O}_3$
Aluminato de cálcio	$2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$
Anatase	TiO_2
Antigorita	$\text{Mg}_3.\text{Si}_2\text{O}_5.(\text{OH})_4$
Aragonita	CaCO_3
Augite	$(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe}^{2+},\text{Al},\text{Fe}^{3+},\text{Ti})[(\text{Si},\text{Al})_2.\text{O}_6]$
Basaluminite	$\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}.5(\text{H}_2\text{O})$
Birnessite	$\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27}.9\text{H}_2\text{O}$
Bredigita	$\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$
Brownmillerita	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$
Brucita	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
Calcita	CaCO_3
Cal livre	CaO
Cal em solução sólida	CaO
Caulinita	$\text{Al}_4.\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Carbonato de sódio	Na_2CO_3
Crisotila	$\text{Mg}_3.\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Cyrllovite	$\text{NaFe}_3^{+3}[(\text{OH})_2 \text{PO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Dolomita	$\text{Ca}.\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$
Ertixiite	$\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$
Etringita	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 32(\text{H}_2\text{O})$
Ferrita de cálcio hidratada	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$
Ferroaluminato de cálcio hidratado	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$
Gesso	$\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$
Goetita	$\text{FeO}(\text{OH})$
Hematita	Fe_2O_3
Hexaluminato de cálcio	$\text{CaO}.\text{Al}_{12}\text{O}_{12}$

Larnita (α C ₂ S)	2CaO.SiO ₂
Magnesita	MgCO ₃
Metatenardita	Na ₂ SO ₄
Micas	Variável
Monoaluminato de cálcio	CaAl ₂ O ₄
Monosulfoaluminato de cálcio hidratado	4CaO.Al ₂ O ₃ .SO ₃ . 13H ₂ O
Periclásio	MgO
Pirita	FeS ₂
Portlandita	Ca(OH) ₂
Quartzo	SiO ₂
Ranquinita	Ca ₃ Si ₂ O ₇
Silicato de cálcio hidratado	CaO.SiO ₂ .(H ₂ O) ₄
Spessartina	Mn ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂
Sulfato de potássio	K ₂ SO ₄
Sulfato de magnésio hidratado	MgSO ₄ .5MgO.8H ₂ O
Sulfato de sódio hidratado	Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O
Sulfotrialuminato tetracálcico	[Ca ₄ (Al ₆ O ₁₂)SO ₄]
Takanelite	(Mn,Ca)Mn ₄ O ₉ .H ₂ O
Tenardita	Na ₂ SO ₄
Tridimita	SiO ₂
Vaterita	CaCO ₃
Wustita	FeO
* compostos identificados por apenas dois raios.	

Os principais constituintes mineralógicos apresentam em sua composição o cálcio, em maiores proporções, além do silício (Si), o alumínio (Al) e o magnésio (Mg). A tabela 24 mostra também a presença esporádica de elementos alcalinos como o potássio (K) e o sódio (Na). Percebe-se a presença de elementos minoritários, como o Mn e o Fe, entre outros. Segundo Arrivabene (2000), enquanto a escória de alto-forno utilizada na produção de cimento contém em média 17 (dezessete) constituintes minerais principais a escória de aciaria contém em média 35 (trinta e cinco), além disso, pode-se afirmar que existem minerais encontrados na escória de alto-forno que estão presentes também na escória de aciaria.

A figura 36 mostra o difratograma de raios-X da ss. Verifica-se que a análise revela a presença de pequenas porções de produtos cristalinos e o halo vítreo nas proximidades dos 32° (2θ).

Figura 36 - Difratograma de raios-X da ss com halo amorfo e estado vítreo.

O resultado obtido no difratograma de raios-X para a escória de aciaria, com seus halos amorfos, confirma o resultado apresentado por Murphy et al.,(1997).

O resultado da caracterização mineralógica da ss, evidencia que os principais constituintes mineralógicos são: cálcio, silício e alumina. Nota-se também a presença de outros picos, para 43° , para 55° e para 62° , o que confirma a presença de material de natureza cristalina em pequenas quantidades, também encontradas na escória de alto-forno (MURPHY et al.,1995).

5.1.1.4.1 Da escória resfriada rapidamente

Para verificar o que ocorre com a escória com basicidade 4,66 que é a escória gerada na produção de aço, no que tange aos seus constituintes mineralógicos, fundiu-se 10 g da mesma, com granulometria 0,044mm, e submeteu-se esta escória a um resfriamento rápido, feito em água. Desta amostra, fez-se análises e seus resultados são mostrados a seguir.

Obteve-se análises químicas qualitativas da escória de aciaria através de MEV (que possui EDS acoplado) do laboratório de metalografia da usina siderúrgica doadora da escória. Da amostra fundida e resfriada rapidamente, fez-se análises em 2 (dois) pontos da mesma amostra, indicados pelo número 1 e número 2, na figura 37, respectivamente. O objetivo desse resfriamento rápido é verificar quais são os principais constituintes minerais presentes na escória.

Figura 37 – Imagem da ss com basicidade 4,66 e submetida a resfriamento rápido, obtida em MEV, elétrons espalhados, indicando a posição dos 2 pontos analisados.

Figura 38 - Espectro de EDS da ss com basicidade 4,66 resfriada rapidamente, relativa ao ponto 1 indicado na figura 37, obtida em MEV com EDS acoplado.

No ponto 1, marcado na figura 37, tem-se 34,07% de CaO e no ponto 2 tem-se 33,48% de CaO e 21,78% de Fe.

Observa-se na figura 38, que ficam evidenciados os picos de cálcio, ferro e oxigênio. Para a mesma amostra, porém no ponto 2, indicado na figura 37, o perfil do EDS dado pela figura 39 é semelhante ao da figura 38, e os picos evidenciados são o de oxigênio, de silício, de cálcio, de ferro e de alumínio. Portanto os picos de oxigênio, de ferro e de cálcio são comuns aos dois pontos analisados. Pode-se concluir que apesar dos picos de silício e de alumínio só aparecem para o ponto 2, ambos espectros são coerentes com o resultado obtido para a análise química da escória, pois a mesma contém 46% de CaO, 27% de FeO e 10% de SiO₂, conforme pode ser verificado na tabela 20, apresentada na página 78 . A energia característica do ferro é de 0,5 keV, enquanto que a energia característica do silício é de 1,8 keV. Entretanto percebeu-se também que para produtos com outras basicidades (1,2; 2; 3 e 4) estes foram os tipos de difratogramas que apareceram, e que serão mostrados mais adiante.

Figura 39 - Espectro de EDS da ss com basicidade 4,66 resfriada rapidamente, relativa ao ponto 2 indicado na figura 37, obtida em MEV com EDS acoplado.

5.1.1.5 Análise térmica

Como resultado final da caracterização da escória, com basicidade 4,66, fez-se a análise térmica diferencial (Differential Thermal Analysis - DTA) com o objetivo de avaliar sua temperatura de fusão. A figura 40, apresenta a curva de aquecimento da escória de aciaria, enquanto que a figura 41 apresenta a curva de aquecimento para uma liga de alumínio-silício, utilizada como referência. Observa-se, que na curva da liga de Al-Si (figura 41) ocorre um pico na parte superior e um pico na parte inferior da curva denotando um comportamento simétrico, ou seja, a parte superior da curva é simétrica à parte inferior. Tal fato indica que, ao sofrer um ciclo de aquecimento, a liga alumínio-silício forma os mesmos compostos e as mesmas fases. Por outro lado, quando se observa a curva da escória de aciaria, verifica-se que ela não apresenta nenhum pico tanto na parte superior quanto na parte inferior da curva, indicando um comportamento assimétrico, o que permite concluir que ao sofrer um ciclo de aquecimento a escória forma novos compostos e novas fases. Pela curva observa-se que a temperatura de fusão da escória é de 1319,25 °C.

Figura 40 - Curva de determinação da temperatura de fusão da escória.

Figura 41 - Curva de determinação da temperatura de fusão da liga Al-Si.

Para a escória de aciaria fez-se a determinação da temperatura de fusão também através do pirômetro ótico onde se obteve o valor de 1280°C. Portanto, a diferença de medida obtida para a temperatura de fusão da ss foi de 39,25°C (1319,25 – 1280), que quando comparado com a temperatura de fusão obtida através do diagrama ternário das escórias, o mesmo aponta para uma faixa de temperatura entre 1280°C a 1350°C donde se conclui que os valores encontrados estão dentro da faixa indicada no diagrama ternário da escória.

5.1.2 Caracterização do resíduo de serragem de granito - gsw

5.1.2.1 Análise química

Inicia-se apresentando os resultados encontrados para a caracterização química do resíduo de serragem de granito (gsw). Fez-se a análise química utilizando-se as seguintes técnicas;

- silício determinado por fluorização/gravimetria;
- sódio e potássio determinados por fotometria de chama (fotômetro micronal B 262)

- boro determinado por colorimetria, espectro micronal B 380;
- umidade determinada por estufa a 105°C;
- demais elementos determinados por espectrofotometria de absorção atômica - espectro Perkin Elmer 2380.

Também nesta análise, para se levantar a curva de calibração do equipamento foram utilizados como padrões os óxidos dos respectivos elementos. O resultado da análise química do resíduo de granito é apresentado na tabela 25.

Tabela 25 – Composição química do resíduo de granito.

Elemento	Composição Química (%)
SiO ₂	59,66
Al ₂ O ₃	18,15
FeO	6,77
CaO	4,56
K ₂ O	3,65
Na ₂ O	3,06
MgO	1,76
Fe	1,75
Outros	0,64

Os resíduos provenientes do beneficiamento do granito são constituídos, em sua maior parte, por óxidos: sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃), cal (CaO) e óxidos alcalinos (Na₂O e K₂O). A granalha é a principal responsável pela presença de ferro.

O teor elevado de óxido de silício (59,66%) é determinante para a correção da basicidade da escória de aciaria. O uso do gsw para reduzir a basicidade da ss mostrou ser eficiente e deve ser feito levando-se em consideração o teor de sílica e de cálcio, principalmente. Com relação ao teor de óxido de ferro pode-se afirmar que quanto menor o seu teor no gsw menor o teor de ferro no produto.

5.1.2.2 Análise granulométrica

Quanto à caracterização física do gsw, tem-se o resultado da composição granulométrica, apresentada pela tabela 26. Este ensaio foi realizado no laboratório de resíduos do Ifes em peneirador mecânico. Usou-se a NBR NM 248 (ABNT,2003).

Tabela 26 – Porcentagem retida, conforme especificação das peneiras.

Malha (mm)	Massa (g)	Ret.Simples (%)	Ret. Acumulada (%)
1,200	30,64	15,32	15,32
0,600	29,04	14,57	29,89
0,300	105,46	52,73	82,62
0,150	4,36	2,18	84,80
0,075	22,08	11,04	95,84
0,044	0,98	0,49	96,33
Fundo	7,44	3,72	100,00

A norma NBR NM 248 (ABNT,2003) descreve o método para a determinação granulométrica de agregados, de onde se podem tirar algumas conclusões acerca da distribuição granulométrica do resíduo e das diferentes parcelas presentes.

As partículas minerais que se apresentam menores do que 0,075 mm, são denominados como materiais pulverulentos. Sendo assim, pode-se observar que o resíduo apresenta 4,21 % de materiais pulverulentos, portanto, trata-se de material com granulometria fina. A soma das porcentagens retidas acumuladas, em massa, nas peneiras utilizadas nestes ensaios (1,200mm; 0,600mm; 0,300mm; 0,150mm;) dividida por 100, é caracterizada como sendo o módulo de finura do material, ou seja, 2,12.

A abertura de malha, em mm, da peneira da série normal, na qual apresenta uma porcentagem retida acumulada igual ou imediatamente inferior a 5% em massa é a dimensão máxima característica (DMC), cujo valor é de 0,150 mm.

Também avaliou-se outras propriedades físicas do resíduo de serragem de granito (gsw) objetivando conhecer seus valores e compará-los com as da escória de aciaria (ss). Os resultados podem ser observados na tabela 27.

Tabela 27 - Outras características físicas do resíduo de granito.

PROPRIEDADE	gsw	NBR (ABNT)
Dimensão Máxima Caract. (mm)	0,15	NBR NM 248/03
Módulo de Finura	0,84	NBR NM 248/03
Massa Específica (kg/m ³)	2,81	NBR NM 52/03
Superfície Específica (m ² /kg)	128	NBR NM 76/98
Material Pulverulento (%)	4,21	NBR NM 46/03

Como este material será utilizado na produção de mistura que será fundida, gerando o produto, que por sua vez, será utilizado para a fabricação de cimento, este valor de superfície específica, pode ser considerado baixo, já que para cimento o valor recomendado pela ABCP deveria estar compreendido entre 300 a 450 m²/kg, apesar da norma não estipular valor (ABCP,2000). O valor da massa específica encontrada foi de 2,81 kg/m³.

O módulo de finura obtido foi 0,84 e o de material pulverulento 4,21% não se caracterizando como valor alto para materiais pulverulentos, quando comparado com o da ss que foi 10,9%. A dimensão máxima característica é 0,150 mm. A massa específica obtida ficou baixa, 2,81 kg/m³, quando comparada com os valores encontrados nos cimentos produzidos no Brasil que esta entre 2,9 a 3,2 kg/m³.

5.1.2.3 Caracterização Mineralógica

A importância da determinação dos constituintes mineralógicos em matéria-prima usada na fabricação de cimento reside no fato de que pode ocorrer a presença de elementos potencialmente reativos, como exemplo, o C₂S (beta silicato di-cálcio) (MEHTA e MONTEIRO,1994). Como o objetivo desta pesquisa é a utilização da escória de aciaria misturada ao resíduo de granito para produção de cimento, deve-se a ter nas propriedades da escória e do resíduo que são importantes para a produção de cimento, das quais pode-se citar o tempo de pega, superfície específica e principalmente a hidraulicidade (MEHTA e MONTEIRO, 1994), que no caso da escória é afetada pelo seu grau de vitrificação.

Fez-se a análise de difração de raios-X para o gsw, o difratograma obtido neste ensaio está apresentado na figura 42.

Figura 42 – Difratometria de raios-X do resíduo de granito.

Identificou-se picos de difração característicos das fases cristalinas referentes ao quartzo(q), que é o maior pico observado, microclina (f -feldspato potássico - KAlSi_3O_8), albita (a - feldspato sódico - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e ilita/mica (i/m). Ainda, pode-se observar a presença de dolomita (d) e hematita (h) no resíduo.

Ribeiro et al.,(2004) estudaram a caracterização mineralógica de resíduos do corte de granito da região de Medeiros Neto – BA, que foi caracterizado macro e microscopicamente. Os resultados estão apresentados na tabela 28.

Tabela 28 – Composição mineralógica do resíduo de granito.

Minerais	Massa (%)
Quartzo	34,4
Microclínio	40,2
Oligoclásio	23,3
Granalha	2,0
Biotita	< 0,1

O rejeito em questão é extremamente rico em feldspato, 40% de microclínio e 23,3% de oligoclásio, indicando a potencialidade de sua utilização como matéria

prima nas indústrias de vidros e cerâmicas. Destacou-se também a presença de quartzo, que representa 34,4% da amostra. Este teor também indica a possibilidade de utilização deste material como areia feldspática, sendo o quartzo um elemento vitrificante. A granalha, que representa cerca de 2% da amostra é a principal responsável pela presença de ferro no rejeito.

A análise do gsw foi realizada no microscópio eletrônico de varredura, acoplado com EDS, do laboratório de metalografia da usina siderúrgica doadora da escória. Os resultados são apresentados a seguir.

Segundo mostraram as análises qualitativas feitas por meio de EDS, a amostra de resíduo de serragem de granito possui, basicamente, três fases distintas: branca, cinza claro e cinza escuro, vide figura 43. A partícula identificada como P1 é a cinza escura, a P2 é a partícula branca e a P3 é a partícula cinza clara.

Figura 43 – Imagem do resíduo de granito obtida em MEV, com EDS acoplado, elétrons secundários.

A partícula P1 é a fase cinza escura e caracteriza-se pelos fragmentos da própria rocha granítica, pois é constituída por grande proporção do elemento silício. A partícula P2 (fase branca) é caracterizada como sendo constituída, na sua maior proporção, pelo elemento ferro e por outros elementos (Si, Ca, Al) em menor quantidade; então, esta fase constitui a fração metálica do resíduo, proveniente da granalha utilizada como elemento abrasivo, para auxiliar o processo de serragem de blocos de rochas ornamentais, ou ainda, do desgaste que ocorre com as lâminas utilizadas nos teares, para serrar as rochas. A última fase, cinza claro, identificada como P3, é

caracterizada como sendo constituída de outros componentes da mistura abrasiva (cal e resíduo da própria rocha). Segundo Sérgio (2000), na fase branca a proporção de ferro pode chegar a 95% e a de silício a 5%, enquanto que nas fases cinza claro e cinza escuro o que predomina é o silício com 40% e 100%, respectivamente.

5.1.2.4 Análise térmica

Como resultado final da caracterização do resíduo de granito, fez-se a determinação da temperatura de fusão do resíduo de granito através da técnica de análise térmica diferencial (Differential Thermal Analysis - DTA). O valor encontrado para a temperatura de fusão do resíduo de granito foi de 1397,48°C, vide figura 44.

A figura 44 apresenta a curva de temperatura do resíduo de granito. Observa-se, nesta curva seu perfil com comportamento assimétrico, quando comparado com o comportamento da liga de Al-Si, indicada pela figura 41 (página 90) ou seja, a parte superior da curva não é simétrica à parte inferior, não existe actividade no perfil da curva vermelha, existe apenas a declividade, observada pela presença de um “vale”. Essa assimetria indica que, ao sofrer um ciclo de aquecimento, ocorre a formação de novos compostos e novas fases.

Figura 44 - Determinação da temperatura de fusão do resíduo de granito.

5.1.3 Caracterização dos demais materiais

Os demais materiais utilizados na pesquisa e que foram caracterizados apresentaram os seguintes resultados:

5.1.3.1 Caracterização do cimento referência – cimento CP III 32 - RS

a) o cimento Nassau CP III-32-RS analisado no laboratório de concreto de Furnas Centrais Elétricas apresentou composição química conforme tabela 29.

Tabela 29 - Composição química do cimento CP-III-32-RS.

PROPRIEDADES DO CIMENTO CP III-32-RS		Valor	Limite NBR 5735/91
Componentes Químicos (%)	Perda ao fogo	2,37	≤ 4,5
	Resíduo insolúvel	0,89	≤ 1,5
	Trióxido de enxofre (SO ₃)	1,54	≤ 4,0
	Óxido de magnésio (MgO)	7,07	---
	Dióxido de silício (SiO ₂)	27,20	---
	Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	1,52	---
	Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	7,59	---
	Óxido de cálcio (CaO)	50,27	---
	Óxido de cálcio livre (CaO)	1,29	---
	Álcalis Totais	Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,21
		Óxido de potássio (K ₂ O)	0,39
		Equivalente Alcalino	0,47
	Sulfato de cálcio (CaSO ₄)	1,62	---

Nota: (-) Valor não estipulado pela norma.

Os componentes químicos do cimento encontram-se todos dentro dos limites estabelecidos pela norma NBR 5735 (ABNT,1991). Outras características do cimento também foram avaliadas, cujos valores estão na tabela 30, e verifica-se que

para todas as propriedades medidas os valores encontrados estão dentro da faixa estipulada pelas normas.

Tabela 30 - Outras propriedades do cimento CP-III-32-RS.

Propriedade		Resultado	Limite	Norma (ABNT)
Finura na peneira 0,075 mm(%)		0,6	≤ 8%	NBR NM 76/03
Finura na peneira 0,044 mm(%)		0,02	NE	NBR NM 76/03
Água da pasta (%)		31,4	NE	NBR NM 43/03
Início de pega		2h 45min	≥ 1	NBR NM 65/03
Fim de pega		4h 30min	≥ 1	NBR NM 65/03
Massa Espec. (kg/dm ³)		2,938	2,9 a 3,2	NBR NM 23/01
Superfície Específica (m ² /kg)		425	NE	NBR NM 76/03
Exp. "Lê Chatelier." (mm)	a quente	0	≤ 5	NBR 11582/91
	a frio	0	≤ 5	
Resistência à Compressão (MPa)	3 Dias	17,1	≥ 10	NBR 7215/96
	7 "	26,9	≥ 20	NBR 7215/96
	28 "	43,3	≥ 32	NBR 7215/96

Nota: (NE) Valor não especificado pela norma.

5.1.3.2 Caracterização da água

A água utilizada nos ensaios necessários para o desenvolvimento do cimento teve como propriedades avaliadas o pH e a dureza, medida através do óxido de cálcio, cujos resultados estão apresentados na tabela 31. Nota-se que as duas propriedades avaliadas apresentam valores dentro dos limites estipulados pela norma.

Tabela 31 – Propriedades da água. (NBR NM 137,ABNT,1997).

PROPRIEDADE	RESULTADO	LIMITE
pH	6,5	6,0 à 9,0
Dureza (mg/L)	4,0	500

5.1.4 Caracterização do produto com basicidade 1,2 resfriada rapidamente

Conforme já definido anteriormente, chama-se **produto** a mistura fundida, ou seja, a mistura é levada ao forno de fusão e após sua fusão forma-se uma única massa fundida a qual da-se o nome de produto.

Os resultados e discussões para o produto serão apresentados de acordo com a sequencia utilizada para sua caracterização, ou seja, resultados da caracterização química, em seguida os resultados obtidos de sua caracterização física e finalmente os resultados obtidos na caracterização mineralógica.

Inicialmente pensou-se em produzir um único produto de resíduo de granito e escória de aciaria com a basicidade idêntica a basicidade da escória de alto-forno, que é de 1,2 e cujo uso na fabricação de cimento é normatizado no Brasil desde 1991, através da norma NBR 5735 (ABNT,1991). Produziu-se então essa primeira mistura composta de 100g de escória de aciaria e 51 g de resíduo de granito de modo a se atingir a basicidade 1,2 pretendida. Como a geração de escória de aciaria vem aumentando com o aumento da produção de aço, vislumbrou-se a possibilidade de se obter produtos com outras basicidades, de modo a viabilizar também maior consumo de escória. Produziu-se também, misturas com outras basicidades (0,9; 1,5; 2; 3 e 4). Toda mistura produzida foi submetida ao processo de moagem, por um tempo aproximado de 15 minutos para cada mistura. Utilizou-se um moinho de anéis montado sobre molas, que permitia uma checagem visual da mistura até que a mesma estivesse com boas condições de homogeneização para garantir uma boa fusão. As misturas foram fundidas, obtendo-se os produtos, em porções de no máximo 300 g cada, devido a dificuldade imposta pelo forno quanto ao volume interno disponível. Este forno levava em média de 2 a 3 horas para seu aquecimento completo, conforme recomendações do manual do fabricante. Todos os produtos se fundiram numa faixa de temperatura compreendida entre 1250°C a 1350°C e levaram em média de 7 a 10 minutos.

Como para a escória de alto-forno com basicidade 1,2 a sua hidraulicidade depende do grau de vitrificação que por sua vez depende do resfriamento (CINCOTTO et al.,1992), os produtos fundidos também foram submetidos a diferentes tipos de resfriamento. Os produtos com basicidade 0,9, basicidade 1 e basicidade 1,2 foram submetidos a dois tipos de resfriamentos, quais sejam,

resfriamento rápido feito em água e resfriamento lento feito no interior do próprio forno de fusão.

Os produtos provenientes do resfriamento ao forno e em água para as três basicidades, foram caracterizados mineralogicamente com o intuito de se observar se ocorreu a formação das fases mineralógicas ideais para a atividade hidráulica das escórias, e para isso utilizou-se as seguintes técnicas:

- Difractometria de raios-X (DRX);
- Espectrometria de fluorescência de raios-X
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Espectrometria de dispersão de energia (EDS).

Cabe informar que fez-se a caracterização química, a caracterização física e a caracterização mineralógica apenas para o produto com basicidade 1,2 que é o objeto principal de nossa pesquisa. Para os demais produtos com basicidades que variam de 0,9 a 4 fez-se apenas a caracterização mineralógica pois o objetivo foi verificar a presença ou não das fases que conferem hidraulicidade a estes produtos.

5.1.4.1 Caracterização Química

Inicia-se a apresentação dos resultados obtidos para a caracterização química do produto com basicidade 1,2 o qual foi resfriado rapidamente. Estas duas condições, ou seja, a basicidade 1,2 e o resfriamento rápido foram impostas ao produto para que o mesmo possa ser utilizado na produção de cimento que são condições pelas quais, a escória de alto-forno é submetida, sendo estas condições que conferem a escória de alto-forno sua hidraulicidade. A basicidade de 1,2 é conseguida para a mistura baseada no balanço de massa, já apresentado na tabela 11 página 66, e nas análises químicas dos resíduos, escória de aciaria e de serragem de granito.

O resfriamento rápido, tal qual na produção de clínquer de cimento Portland, visa evitar a decomposição da alita - $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ que é a principal fase do clínquer do cimento Portland (CINCOTTO et al.,1992).

Para a análise química do produto resfriado rapidamente e com basicidade 1,2 utilizou-se a técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X em equipamento da marca Phillips modelo TWO 1480 do laboratório químico da aciaria, da usina doadora da escória. A curva de calibração do equipamento utilizou como padrões os óxidos dos respectivos elementos. O resultado da análise química é apresentado na tabela 32.

Tabela 32 - Composição química do produto com basicidade 1,2 resfriado rapidamente (%), comparada a escória de alto-forno.

Componente Químico	Produto	Faixa Global (AF)
CaO	32,02	32-43
SiO ₂	26,75	27-38
FeO	20,75	0,2-1,6
Al ₂ O ₃	7,11	7-15
MgO	5,25	3-18
MnO	3,99	0,2-1,1
P ₂ O ₅	1,32	-
K ₂ O	1,25	-
Na ₂ O	1,12	-
TiO ₂	0,31	0,4-2,1
B ₂ O ₃	0,17	-
S	0,03	0,8-1,9

Nota: (-) Não avaliado.

Ao se analisar o resultado da composição química deste produto, verifica-se que o óxido de cálcio, óxido de silício, óxido de ferro e o óxido de alumínio representam mais de 86% do produto, sendo portanto os óxidos principais da mistura. Nota-se também o valor considerável do óxido de ferro (wustita) sendo de 20,75%. Observa-se também, que os óxidos de cálcio, silício, ferro, alumínio, magnésio e manganês possuem teores que se encaixam dentro da faixa global da escória de alto-forno, granulada utilizada na fabricação de cimento, apresentada por Pereira (1995).

5.1.4.2 Caracterização física

Para a fusão das misturas e obtenção dos produtos fundidos, fez uma simulação computacional (Thermocalc), para se ter uma idéia de qual seria a temperatura de fusão destas misturas, o resultado é dado pela figura 45.

Figura 45 – Imagem computacional obtida pelo programa thermocal para simular a temperatura de fusão da mistura com basicidade 1,2.

Nota: As curvas de 1 a 8 são respectivamente:

- (1) Escória de aciaria
- (2) Frações das fases ($\text{CA}_3\text{O}_3\text{-MGO-SiO}_2$)
- (3) Frações das fases ($\text{CA}_3\text{O}_3\text{-SiO}_2$)
- (4) Frações das fases ($\text{FEO-AL}_2\text{O}_3$)
- (5) Frações das fases (FEO)
- (6) Frações das fases (CAO-SiO_2)
- (7) Frações das fases ($\text{MN}_2\text{O}_2\text{-SiO}_2$)
- (8) Frações das fases (FE_3O_4)

Ao se aplicar o programa de simulação computacional Thermocalc para a determinação de temperatura de fusão para a mistura envolvendo a escória de aciaria e o resíduo de granito o valor encontrado foi de 1320°C aproximadamente, conforme pode se verificar na figura 45. Na prática, os produtos se fundiram na faixa de temperatura entre 1280°C a 1350°C indicadas pelo forno de fusão.

5.1.4.3 Caracterização mineralógica

a) Do produto com basicidade 1,2 e resfriamento rápido

Como se trata do produto que é o nosso principal objetivo, inicia-se a caracterização mineralógica por ele. O produto com basicidade 1,2 que foi submetido ao resfriamento rápido feito em água apresentou o aspecto mostrado pela figura 46, a seguir.

Figura 46 – Aspecto do produto com basicidade 1,2 resfriado rapidamente.

A técnica de difratometria de raios-X é uma das ferramentas utilizadas na verificação do grau de vitrificação das escórias. Como o grau de vitrificação da escória depende do tipo e da velocidade do resfriamento (CINCOTTO et al.,1992), aplicou-se esta técnica para o produto com basicidade 1,2. No difratograma de raios-X do produto com basicidade 1,2 e que é mostrado pela figura 47, verifica-se que a análise revelou a presença de halo vítreo nas proximidades dos 32° (2 θ). Observa-

se também, picos de menores intensidades indicando a presença de pequenas porções de materiais cristalinos.

Figura 47 – Difratograma de raios-X do produto com basicidade 1,2.

Estes picos de menores intensidades, são:

- um pico nas proximidades de 36°;
- um pico nas proximidades de 44°;
- um pico nas proximidades de 58°;
- e um pico nas proximidades de 62°.

Este resultado corrobora com os estudos de Mehta e Malhotra (1996), feitos na escória de alto-forno, onde ele afirma que o grau de vitrificação da escória de alto-forno para ser utilizada na produção de cimento deve ser no mínimo de 65%. Portanto na escória de aciaria, conforme difratograma apresentado pela figura 47, mostra que existe pequena fração cristalina também, assim como na escória de alto-forno.

Para a caracterização mineralógica do produto com basicidade 1,2 foi preparada uma amostra com 2g da qual uma porção suficiente foi colocada sobre uma fita condutora de dupla-face da marca Carbonium Scientific G 3232 que foi inserida no porta-amostra e levada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), com EDS acoplado, do laboratório de metalografia da usina doadora da escória. A figura 48, mostra a imagem de elétrons secundários obtida em MEV ao se observar uma dada região do produto.

Figura 48 - Imagem do produto com basicidade 1,2 e resfriado rapidamente obtida em MEV, elétrons secundários.

Na figura 49, esta apresentada micrografia do produto resfriado rapidamente com basicidade 1,2 obtida pelo MEV e a figura 50 apresenta a análise por EDS realizada em um ponto da região demarcada na figura 49.

Figura 49 - Micrografia do produto com basicidade 1,2 e resfriado rapidamente, demarcando a região (A) submetida à análise por EDS.

Nota-se na figura 49 que o produto com basicidade 1,2 e resfriado rapidamente é composto por partículas de formato irregular. A parte cinza da imagem mostra a matriz que é composta basicamente de óxido de cálcio (CaO). A região (A) demarcada na figura 49, é um precipitado, porém não se pode afirmar qual é o elemento precipitado, havendo uma tendência de que pode ser um precipitado de silício, uma vez que, na figura 50, o pico maior é de silício. Faz-se

necessário salientar que na literatura estudada não se encontrou estudos metalográficos envolvendo mistura de escória de aciaria com resíduo de granito e também diagrama de fases com estas misturas, fatos que tornam a análise metalográfica pouco precisa, por falta de parâmetros para avaliação qualitativa. Estas avaliações foram obtidas através do estudo de diagramas de fases binários contendo o SiO_2 e CaO .

Fez-se a análise por EDS no ponto da região (A) demarcada na figura 49. O resultado é o espectro mostrado na figura 50.

Figura 50 – Espectro de EDS de um ponto da região (A) do produto com basicidade 1,2 e resfriado rapidamente.

Verifica-se pela figura 50, que foram identificados picos de silício, de cálcio e de potássio nas partículas do produto com basicidade 1,2. Isto evidencia o que mostrou a caracterização química deste produto onde os dois primeiros elementos estão presentes em maior quantidade (cálcio com 32% e silício com 26%). Os picos de ouro são contaminações decorrentes da cobertura condutora. A energia característica do silício é de 1,80 keV e que corresponde a existência do maior pico na energia. Percebe-se também que o segundo maior pico na energia corresponde ao cálcio e atinge o valor de 3,60 keV. Estes resultados confirmam o resultado apresentado para a análise química que indica que o cálcio e o silício são os constituintes principais deste produto.

5.1.4.3.1 Demais caracterizações mineralógicas

5.1.4.3.1.1 Para os produtos com outras basicidades e resfriamento rápido

a) Produto com basicidade 0,9

Para a caracterização mineralógica dos produtos com basicidades diferentes e obtidos por meio de resfriamento rápido, a amostra de produto de cada basicidade foi preparada segundo o procedimento já descrito para a basicidade 1,2. Nestas caracterizações também foi utilizado o MEV, com EDS acoplado, da usina doadora da escória de aciaria. Preparou-se uma amostra com 2g da qual uma porção suficiente foi colocada sobre uma fita condutora de dupla-face da marca Carbonium Scientific G 3232 que foi inserida no porta-amostra e levada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), com EDS acoplado, do laboratório de metalografia da usina doadora da escória. A figura 51 apresenta o difratograma obtido.

Figura 51 - Difratograma do produto com basicidade 0,9 e resfriado em água.

No difratograma da figura 51, percebe-se além do halo amorfo nas proximidades dos 32°, outro pico nas proximidades do 44°. Ao se comparar os

difratogramas do produto com basicidade 0,9 (figura 51) com o difratograma do produto com basicidade 1,2 (figura 47, página 104), ambos resfriados em água, nota-se uma maior quantidade de picos no produto com basicidade 1,2, porém ambos corroboram os estudos de Mehta e Malhotra (1996) que afirma a existência de porções de material cristalino na escória.

Nas figuras 52 e 53 estão apresentadas as micrografias do produto com basicidade 0,9 e resfriado rapidamente obtidas pelo MEV, com EDS acoplado. Na figura 52 é indicada uma região (A) de onde fez-se análise por EDS de um ponto daquela região. O espectro deste EDS é apresentado na figura 54.

Figura 52- Micrografia do produto com basicidade 0,9 resfriado rapidamente, demarcando a região (A) submetida à análise por EDS.

Figura 53 - Micrografia da região demarcada na figura anterior e submetida à análise por EDS, mostrando um grão.

A imagem da figura 52, mostra que o produto com basicidade 1,2 possui matriz de cálcio (parte mais clara da figura). A região (A) demarcada na figura 52, mostra a presença de precipitado, cujo EDS desta região indica que tal precipitado pode ser o silício, uma vez que o maior pico verificado é de silício, porém esta análise não é conclusiva. O EDS mostrado pela figura 54, dá indicações de que outros precipitados podem ocorrer, dentre eles, pode-se citar potássio, ferro, manganês, magnésio e sódio.

Figura 54 - Espectro de EDS do produto com basicidade 0,9 e resfriado rapidamente de um ponto na região (A) indicada na figura 52.

Verifica-se pela figura 54, que os maiores picos identificados foram de silício e de cálcio nas partículas do produto com basicidade 0,9. Isto evidencia o que mostrou a caracterização química deste produto onde os dois elementos estão presentes em maior quantidade (cálcio com 32% e silício com 26%). Os picos de ouro são contaminações decorrentes da cobertura condutora. A energia característica do silício é de 1,80 keV e que corresponde a existência do maior pico na energia. Percebe-se também que o segundo maior pico na energia corresponde ao cálcio e atinge o valor de 3,60 keV. Estes resultados, confirmam o resultado apresentado para a análise química que indica que o cálcio e o silício são os constituintes principais deste produto e é semelhante ao mostrado nas figuras 50 e 54.

Para este mesmo ponto demarcado na região (A) da figura 52, obteve-se uma imagem deste produto que é mostrada na figura 55.

Figura 55 – Imagem do produto com basicidade 0,9 de um ponto da região (A) demarcado na figura 52 obtida em MEV com EDS acoplado, elétrons secundários.

b) Para o produto com basicidade 1,0

Para o produto com basicidade 1,0 e resfriado rapidamente o resultado de sua análise por difração de raios-X é mostrada na figura 56, a seguir.

Figura 56 - Difratoograma do produto com basicidade 1,0 e resfriado em água.

De maneira análoga ao produto de basicidade 0,9 e resfriado rapidamente este difratograma apresentou o mesmo resultado, ou seja, verifica-se que o difratograma não revelou a presença de produtos cristalinos em quantidades, apenas o halo vítreo nas proximidades dos 32° (2θ). Este difratograma quando comparado com o difratograma da figura 47 (página 104) também mostra outros picos, quais sejam: nas proximidades dos ângulos 42° , dos 46° , dos 58° dos 61° , dos 64° e dos 68° . Isso indica, mais uma vez, a presença de material de natureza cristalina no produto, mesmo que em pequenas porções.

Nas figuras 57 e 58 estão apresentadas micrografias do produto com basicidade 1,0 e resfriado rapidamente obtidas pelo MEV, com EDS acoplado.

Figura 57 - Micrografia do produto com basicidade 1,0 resfriado rapidamente, demarcando a região (A) submetida à análise por EDS.

Figura 58 - Micrografia da região demarcada na figura anterior e submetida à análise por EDS.

Para este produto com basicidade 1,0 e resfriado rapidamente, fez-se a micrografia de um ponto desta região (A), demarcado na figura 57, mostrando que o grão possui formato irregular (figura 58). Para este produto, de maneira análoga aos demais produtos, verifica-se a possível matriz de cálcio (região cinzenta da figura 57) salpicada de precipitados, onde existe uma maior tendência de ser o silício, porém, o EDS apresentado na figura 59, indica também a presença de ferro, manganês, potássio e alumínio. Neste caso também a análise não é conclusiva.

Figura 59 - Espectro de EDS do produto com basicidade 1,0 e resfriado rapidamente de um ponto na região (A) indicada na figura 57.

Verifica-se pela figura 59, que os maiores picos identificados foram de cálcio e de silício nas partículas do produto com basicidade 1,0. Os picos de ouro são contaminações decorrentes da cobertura condutora. A energia característica do cálcio é de 3,60 keV e que corresponde a existência do maior pico na energia. Percebe-se também, que o segundo maior pico na energia corresponde ao silício e atinge o valor de 1,80 keV. Estes resultados confirmam o resultado apresentado pela análise química que indica que o cálcio e o silício são os constituintes principais deste produto (cálcio com 32% e silício com 26%) e este espectro é semelhante ao mostrado na figura 50 (página 106). Para este mesmo ponto demarcado na região (A) da figura 57, obteve-se uma imagem (figura 60) cujo aspecto, quando comparado ao aspecto obtido para o produto de basicidade 0,9 observado na figura 55 (página 110), mostra serem aspectos diferentes.

Figura 60 – Imagem do produto com basicidade 1,0 de um ponto da região (A) demarcado na figura 58 obtida em MEV com EDS acoplado, elétrons secundários.

c) Para o produto com basicidade 1,5

Objetivando dar uma amplitude maior ao trabalho também foram objetos de investigações, produtos com basicidades maiores. Inicia-se a apresentação dos resultados da caracterização mineralógica para o produto com basicidade 1,5 e resfriada rapidamente. O seu espectro de EDS pode ser visualizado na figura 61.

Figura 61 - Espectro de EDS do produto com basicidade 1,5 e resfriado rapidamente, obtido em MEV com EDS acoplado.

Verifica-se pela figura 61, que os picos maiores foram identificados como de ferro, de silício e de cálcio. A energia característica do ferro é de 0,50 keV, enquanto que para o silício é de 1,80 keV e o do cálcio é de 3,60 keV. O pico mais a esquerda e bem próximo ao eixo, corresponde ao oxigênio.

d) Para o produto com basicidade 2,0

Para o produto com basicidade 2,0 e resfriado rapidamente, feito em água, o seu espectro EDS é apresentado na figura 62, a seguir.

Figura 62 - Espectro de EDS do produto com basicidade 2,0 e resfriado rapidamente, obtido em MEV com EDS acoplado.

Verifica-se pela figura 62, que os maiores picos identificados foram de ferro e de cálcio. A energia característica do ferro é cerca de 0,50 keV, enquanto que para o cálcio é de 3,60 keV. Este espectro difere do espectro feito para a basicidade 1,5 no que tange a quantidade de picos, enquanto que para a basicidade 2 tem-se apenas dois picos maiores (ferro e cálcio), exceção do oxigênio, enquanto no espectro da basicidade 1,5 tem-se três picos maiores (ferro, silício e cálcio). Também neste espectro o pico a esquerda e bem próximo ao eixo apesar de não estar identificado corresponde ao oxigênio.

e) Para o produto com basicidade 2,5

Para o produto com basicidade 2,5 e resfriado rapidamente, em água, o resultado de seu espectro é mostrado na figura 63.

Figura 63 - Espectro de EDS do produto com basicidade 2,5 e resfriado rapidamente, obtido em MEV com EDS acoplado.

Percebe-se pela figura 63, que os maiores picos identificados foram de silício, ferro e de cálcio. Os mesmos identificados para a basicidade 1,5. A energia característica do silício é cerca de 1,80 keV, enquanto que para o ferro é de 0,50 KeV e o do cálcio é de 3,60 keV. Este espectro difere dos demais por apresentar maior quantidade de picos.

f) Para o produto com basicidade 3,0

Para o produto com basicidade 3,0 e resfriado rapidamente, em água, o resultado de seu espectro é mostrado na figura 64.

Figura 64 - Espectro de EDS do produto com basicidade 3,0 e resfriado rapidamente, obtido em MEV com EDS acoplado.

Percebe-se pela figura 64, que o maior pico identificado é o de cálcio, não existindo outros picos relevantes, com exceção do pico de oxigênio. A energia característica do cálcio é cerca de 3,60 keV. Este espectro de EDS difere dos demais por apresentar apenas um pico relevante.

g) Para o produto com basicidade 4,0

Para o produto com basicidade 4,0 e resfriado rapidamente, em água, o resultado de seu espectro é mostrado na figura 65.

Figura 65 - Espectro de EDS do produto com basicidade 4,0 e resfriado rapidamente, obtido em MEV com EDS acoplado.

Observa-se, ao analisar todos estes espectros de EDS para os produtos com diferentes basicidades, porém submetidos ao mesmo tipo de resfriamento que foi o resfriamento rápido feito em água, que para a faixa de basicidade compreendida entre 0,9 à 1,2 os elementos encontrados são os mesmos variando apenas a intensidade dos picos. Os principais elementos encontrados são: cálcio, ferro, manganês, potássio e silício.

Observa-se que, a medida que a basicidade aumenta, a quantidade de picos no espectro diminui, caracterizando a identificação de menos elementos presentes. Como a presença de elementos diminui, tem-se o mesmo elemento difracionando uma quantidade maior de energia, como pode-se observar na dimensão cps (comprimentos por segundo) das figuras 62 à 66, onde o valor varia de 4 até 20 cps.

De modo geral para todos os produtos, independentes de suas basicidades os espectros de EDS foram semelhantes quanto aos elementos presentes nos produtos, sendo os elementos mais constantes o cálcio, silício, ferro, potássio, manganês e magnésio.

5.1.4.3.2 Para os produtos submetidos a resfriamento lento

Objetivando verificar como seria a influência do tipo de resfriamento na formação dos constituintes mineralógicos dos produtos fez-se uma série de produtos com diferentes basicidades, as quais serão apresentadas a seguir, que foram fundidas e resfriadas lentamente, no interior do forno. O procedimento foi simples e consistiu basicamente em fundir o produto e deixá-lo, resfriando no interior do forno, o qual era desligado até sua temperatura atingir a temperatura ambiente.

a) Para o produto com basicidade 0,9

Inicia-se a apresentação dos resultados da caracterização mineralógica pelo produto com basicidade 0,9 e resfriado lentamente no interior do forno. O difratograma deste produto é mostrado pela figura 66, a seguir.

Figura 66 - Difratoograma do produto com basicidade 0,9 e resfriada ao forno.

O produto com basicidade 0,9 e resfriado lentamente apresenta estado cristalino. Este estado cristalino se deve ao processo de resfriamento lento. Pode-se observar que os compostos presentes no produto são basicamente os mesmos, gehlenita e akermanita, variando apenas a intensidade dos picos. Estes compostos são os mesmos encontrados na escória de alto-forno, corroborando com os resultados descritos por Arrivabene (APUD BATTAGIN et al., 1990).

A presença destas fases mineralógicas pode ser devido ao acerto da composição química da ss com o gsw, ajustando sua basicidade para valores similares aos encontrados para a escória de alto-forno, o que corrobora com o descrito por Cruz et al. (2000), da necessidade de ajuste da composição química da escória do processo LD que permitisse a redução dos óxidos instáveis FeO e MgO e a dissolução dos óxidos estabilizantes como SiO₂ e Al₂O₃ (POLESE et al., 2006) devido as suas limitações, em função da expansibilidade, decorrente da presença, principalmente, de óxidos de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO) livres.

Nas figuras 67 e 68 estão apresentadas as micrografias da amostra resfriada lentamente com basicidade de 0,9 no MEV, e as figuras 69 à 71 apresentam a análise por EDS realizada em alguns pontos da amostra, conforme regiões demarcadas na figura 67.

Figura 67 – Micrografia do produto com basicidade 0,9 resfriada lentamente, demarcando as regiões (A), (B) e (C) submetida à análise por EDS.

Figura 68 – Micrografia da região (B) demarcada na figura anterior e submetida à análise por EDS, elétrons secundários.

Na figura 67, foram demarcadas 3 (três) regiões. A região (A) de cor mais clara presente na figura mostra que se tem um precipitado, assim como na região (B). A região (C) indica a presença da matriz. Ao se analisar o EDS feito para cada região, pode-se indicar as seguintes observações:

a) para a região (A) o precipitado pode ser o elemento ferro ou manganês, uma vez que, o pico de maior energia mostrado pelo EDS desta região aponta para estes elementos.

Figura 69 – Espectro da região (A) demarcada na figura 68, do produto com basicidade 0,9 e resfriado lentamente.

b) Para a região (B), mais escura, o precipitado tem uma tendência maior de ser silício, pois o pico de maior energia é o do elemento silício, conforme pode ser visto na figura 70. Como este produto tem basicidade 0,9, isso indica que a quantidade de SiO_2 é maior do que a quantidade de CaO , corroborando com a idéia do precipitado ser de óxido de silício. O diagrama de fases destes dois óxidos (CaO e SiO_2) também sugerem essa interpretação, ressaltando-se que estas análises não são conclusivas, pelos mesmos motivos já expostos anteriormente.

A seguir na figura 70, tem-se o espectro de EDS para a região (B), demarcada na figura 68, do produto com basicidade 0,9 e resfriado lentamente.

Figura 70 – Espectro da região (B) demarcada na figura 69, do produto com basicidade 0,9 e resfriado lentamente

Para esta região (B) do produto com basicidade 0,9 ficam evidenciados que os picos maiores são o de silício e o de cálcio. Depois aparecem os picos de menores intensidades que são o de ferro e de manganês, portanto diferentes daqueles apresentados na região (A) do mesmo produto. Aqui também tem-se a película condutora de ouro que é contaminante. Nota-se também que a energia característica do pico de silício é cerca de 1,80 keV e para o cálcio é de 3,60 keV.

Para a região (C) do produto com basicidade 0,9 resfriada lentamente o resultado de seu espectro de EDS é apresentado na figura 71.

Figura 71 – Espectro de EDS da região (C) do produto com basicidade 0,9 e resfriado lentamente.

Os se observar o espectro desta região (C) e compará-lo com o espectro de EDS da região (B), percebe-se que ela apresenta não só a mesma intensidade para os picos como também os mesmos elementos até se atingir o nível de energia de 6,3 keV. A partir daí a intensidade dos picos varia assim como os elementos também já não são mais os mesmos. Verifica-se também pela figura 68 que os pontos B e C estão muito próximos.

b) Para o produto com basicidade 1,0

Na figura 72 esta apresentada micrografia demarcando duas regiões que serão objeto da caracterização mineralógica e na figura 73, esta apresentada a micrografia do produto resfriado lentamente com basicidade 1,0 obtidas em MEV, acoplado com EDS. Em seguida, as figuras 74 e 75 apresentam a análise por EDS realizada em alguns pontos da amostra, conforme regiões demarcadas na figura 72.

Figura 72 - Micrografia do produto com basicidade 1,0 resfriado lentamente, demarcando as regiões (A) e (B) submetidas à análise por EDS.

Figura 73 - Micrografia da região (A) demarcada na figura 72 e submetida à análise por EDS, elétrons secundários.

Pela figura 72, demarcando a região (A), onde o EDS desta região, indica que o maior pico é o de cálcio, esta matriz pode ser deste mesmo elemento, considerando-se além do EDS o diagrama de fases binários do CaO e o SiO₂. Estas análises também não são conclusivas. Percebe-se também a presença de precipitados que podem ser de ferro, manganês e potássio.

Figura 74 – Espectro de EDS da região (A) do produto resfriado lentamente e com basicidade 1,0.

Verifica-se pela figura 74 que os picos de maior intensidade são os de cálcio, de ferro de manganês e de potássio. A energia característica para o cálcio e potássio é de aproximadamente 3,60 keV, enquanto que para o ferro e manganês é cerca de 6,30 keV.

A próxima análise qualitativa feita pelo EDS foi da região (B), demarcada na figura 72, do produto com basicidade 1,0 e resfriado lentamente, no interior do forno. O resultado é apresentado pela figura 75. Para esta região pode-se esperar que a matriz seja de óxido de silício (SiO_2), corroborando com o maior pico encontrado no EDS.

Figura 75 – Espectro de EDS da região (B) do produto com basicidade 1,0 e resfriado lentamente.

Este espectro apresenta como principais picos o de silício e o de cálcio, além de picos de menor intensidade como o de ferro, de potássio e de alumínio. A energia característica para o pico de maior intensidade, que é o de silício, é cerca de 1,80 keV. De uma maneira geral os espectros encontrados para as duas regiões analisadas são semelhantes e se encaixam perfeitamente aos demais espectros encontrados para as outras basicidades estudadas dos produtos obtidos com o resfriamento lento.

c) Para o produto com basicidade 1,2

O último produto analisado é o produto com basicidade 1,2 e resfriado lentamente dentro do forno, segundo os mesmos procedimentos já descritos para as basicidades anteriores. O resultado do seu difratograma é mostrado pela figura 76.

Figura 76 - Difratograma do produto resfriado ao forno com basicidade 1,2.

Este produto com basicidade 1,2 e resfriado lentamente no interior do forno, também apresenta estado cristalino, que por sua vez, também se deve ao fato de estar relacionado ao processo de resfriamento lento. Pode-se observar que os compostos foram basicamente os mesmos, encontrados no produto com basicidade 0,9 e submetido ao mesmo tipo de resfriamento. A diferença está apenas na intensidade dos picos. Os compostos formados são a gehlenita e a akermanita, sendo o pico de maior intensidade encontrado próximo ao halo de 32° (2θ) para a gehlenita.

Na figura 77 foram demarcados três pontos que serão objeto de análises pelo MEV acoplado com o EDS. As micrografias do produto resfriado lentamente com basicidade 1,2 obtidas pelo MEV, estão apresentadas nas figuras 78 a 80 e mostram que as partículas apresentam formato irregular.

Figura 77 - Micrografia do produto com basicidade 1,2 resfriado lentamente, demarcando as regiões (A), (B) submetida à análise por EDS.

Figura 78 - Micrografia da região (A) demarcada na figura 77 e submetida à análise por EDS.

Figura 79 - Micrografia da região (B) demarcada na figura 77 e submetida à análise por EDS.

Figura 80 - Micrografia da região (3) demarcada na figura 77.

Pelas imagens apresentadas pelas figuras 77 a 80, pode-se observar:

- a) Na figura 77 tem-se uma matriz de cálcio rica em silício, contendo precipitados espalhados ao longo de toda matriz. Os precipitados (que podem ser de silício, ferro, manganês ou potássio, indicados pelo EDS) apresentam grãos com geometria

irregular e tamanho de grão próximo, indicando que o crescimento dos grãos ocorreu de maneira homogênea.

b) Nas figura 78 e 79 percebe-se pequenos agrupamentos de grãos formando camadas e veios indicando a existência de estrutura de solidificação.

c) Na figura 80 nota-se uma completa heterogeneidade quanto a granulometria dos grãos e sua geometria, onde predomina a presença de grãos arredondados.

A primeira análise qualitativa feita pelo EDS para o produto com basicidade 1,2 e resfriado lentamente no interior do forno foi para a região (A), indicada na figura 77, é mostrado na figura 81.

Figura 81 – Espectro de EDS da região (A) do produto com basicidade 1,2 e resfriado lentamente.

O espectro de EDS da região (A) avaliada mostra que existem três picos de maior intensidade que são o silício, o cálcio e o potássio, respectivamente. A energia característica para o maior pico, que é o de silício é cerca de 1,80 keV. Aparecem também alguns picos de ouro inerentes a contaminação devida a película da cobertura condutora. O espectro da região (B) é mostrado pela figura 82, a seguir.

Figura 82 – Espectro de EDS da região (B) do produto com basicidade 1,2 e resfriado lentamente.

Percebe-se, ao analisar o espectro de EDS da figura 82, a existência de dois picos com maiores intensidades que são dos elementos ferro e manganês, respectivamente. Sua energia característica é cerca de 6,30 keV. Nota-se também uma série de picos de menores intensidades para vários elementos, dentre eles, pode-se citar o carbono, o oxigênio, o sódio, o magnésio, o alumínio, o silício, o potássio e o cromo.

d) Para o produto com basicidade 4

Para finalizar os estudos sobre os tipos de resfriamentos e suas consequências sobre os constituintes minerais que surgem nos produtos obtidos fez-se a última análise justamente sobre o produto com basicidade 4 e resfriado lentamente no interior do forno. O resultado é apresentado na figura 83 que mostra o difratograma deste produto e que foi submetido a resfriamento lento.

Figura 83 – Difratoograma do produto com basicidade 4 e resfriado lentamente.

Os resultados obtidos para os produtos com basicidade 0,9, basicidade 1, basicidade 1,2 e basicidade 4, resfriados ao forno, apresentaram estado cristalino. Isto se deve ao fato de estar relacionado ao processo de resfriamento lento das amostras. Foram identificadas as fases mineralógicas akermanita e gehlenita. Os compostos identificados para todas as amostras foram os mesmos, variando apenas a intensidade dos picos. Segundo Battagin et al.,(1990), a akermanita e gehlenita são consideradas fases mineralógicas ideais para a atividade hidráulica das escórias.

E mais, pode-se concluir também que após feita toda a caracterização mineralógica dos produtos obtidos com diferentes basicidades e diferentes resfriamentos, a presença de fases mineralógicas ocorre devido ao acerto da composição química da escória de aciaria BOF com o resíduo de granito (gsw), ajustando sua basicidade para o valor 1,2 encontrado para a escória de alto-forno que corrobora com o descrito por Cruz et al.,(2000), da necessidade de ajuste da composição da escória do processo LD que permitisse a redução dos óxidos instáveis FeO e MgO e a dissolução dos óxidos estabilizantes como SiO₂ e Al₂O₃ e por Polese et al., (2006) devido as suas limitações, em função da expansibilidade volumétrica, decorrente da presença, principalmente, de óxidos de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO) livre.

5.2 Produção dos cimentos

Após a caracterização completa dos resíduos e dos produtos, selecionou-se o produto com basicidade 1,2 submetido ao resfriamento rápido, objetivando utilizá-lo na fabricação de cimento tal qual é feito com a escória de alto-forno.

A produção de cimento, segundo Mehta e Monteiro (1992) exige a consideração de vários fatores, tais como:

- normas que estipulam composição química e resistência à compressão, principalmente;
- o tipo de cimento a ser produzido e a sua aplicação;
- as matérias-primas que serão usadas devem atender requisitos de qualidade, tais como impureza, teor de umidade e granulometria;
- o tipo de clínquer a ser usado na produção do cimento;
- equipamentos compatíveis com o nível de produção e com o tipo de cimento;
- mão-de-obra especializada;
- tecnologia que proporcione a obtenção de produto que atenda as necessidades e as demandas do mercado.

As matérias-primas utilizadas na produção de cimento foram: gesso, calcário, minério de ferro e clínquer, além da escória de aciaria e do resíduo de granito. O clínquer é produzido em usina de calcinação localizada no estado de Sergipe (Brasil). A metodologia utilizada para a produção dos cimentos obedeceu a sequência de etapas comumente utilizadas pela indústria cimentícia brasileira, onde destaca-se como principais etapas:

- a produção de clínquer;
- a mistura de clínquer com gesso, calcário e minério de ferro;
- a moagem;
- e a queima.

Inicialmente produziu-se mistura com gesso, calcário e clínquer, mistura essa chamada de mistura “CP Indi”. Essa mistura “CP Indi” foi então utilizada na produção de cimento. Teve-se a preocupação de utilizar os procedimentos prescritos pelo Manual Técnico da Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP para nortear a produção dos cimentos. Em seguida fez-se ensaios e testes químicos e físicos com estes cimentos para avaliar suas propriedades e compará-las com as

propriedades do cimento CP III – 32 – RS, cimento este utilizado como cimento referência. Os cimentos foram produzidos conforme já descrito no item 4.4.6 (a página 73) e tiveram suas propriedades medidas e comparadas com as propriedades do cimento referência.

5.2.1 Cimento SGC

O primeiro cimento produzido foi o Steel Slag and Sawing Granite Cement - SGC que foi submetido ao ensaio de finura Blaine e massa específica, cujo resultado pode ser observado na tabela 33.

Tabela 33 – Resultado do ensaio de Finura Blaine e massa específica para o cimento SGC produzido.

FINURA (%) - NBR NM 76/2003			
# 200		# 325	
Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Massa Inicial (g)	Massa Inicial (g)
20	6,86	10	3,89
% Retido	34,3	% Retido	38,9
Finura Blaine (m² / kg)			
T (°C)	Temp.(s)	Mas. Esp. (g/cm ³)	Blaine
25	30	3,17	265

O conhecimento da massa específica de um cimento permite controlar, ao longo do seu processo de produção, os teores de escória, de pozolana e de calcário que serão incorporados ao clínquer e ao gesso. Além destes fatores, o conhecimento da massa específica do cimento constitui metodologia auxiliar e necessária para o cálculo da finura através do método da permeabilidade ao ar.

Definida como sendo a quantidade de massa por unidade de volume, a massa específica expressa o volume ocupado pelos grãos, excluídos os vazios entre eles, tais como trincas e bolhas de ar. Este ensaio foi realizado utilizando a técnica do frasco volumétrico de “Lê Chatelier”. O valor obtido para este cimento é de 3,17

g/cm^3 e está dentro dos limites para os cimentos produzidos comercialmente, cujo valor está compreendido no intervalo de 2,90 a 3,20 g/cm^3 (ABCP, 2000).

Contudo, ao analisar as partículas do cimento obtido, percebe-se que a superfície específica atingiu valor de 265 m^2/kg devido à presença de partículas de óxido de ferro que não se fragmentaram durante o processo de cominuição, ao qual foi submetido. Além de não se fragmentarem, essas partículas de óxido de ferro permaneceram arredondadas conforme pode ser observado na figura 84.

Figura 84 - Amostra da partícula de óxido de ferro não fragmentada.

De acordo com os dados da tabela 33, percebe-se alguns fatos relevantes que foram observados neste cimento. Inicialmente, observa-se que o processo de moagem não foi suficiente para fragmentar as partículas do óxido de ferro. Este fato foi comprovado mediante a análise do que ficou retido na peneira #200, cujas partículas eram em sua totalidade de óxido de ferro corroborando a suspeita inicial de que o mesmo apesar de ter sido submetido a um processo de moagem não conseguiu a fragmentação recomendada pela ABCP, para a superfície específica das partículas utilizadas na produção de cimento.

A figura 85 mostra partículas de óxido de ferro (FeO) contidos na escória que acabam aparecendo também no cimento SGC, pois não se fragmentam durante a moagem para a produção do cimento SGC e são partículas ligeiramente arredondadas, irregulares e com dimensões muito heterogêneas. Também foi constatada a presença de óxido de ferro na forma de gotas, tanto na escória quanto no cimento SGC, vide figura 86.

Figura 85 - Partículas irregulares e não fragmentados de FeO da escória.

Figura 86 – Óxido de ferro em gotas presentes na escória e no cimento SGC.

O Manual Técnico da ABCP, p.27, enfatiza que não se deve fazer uma análise separada, levando em consideração apenas a finura. Recomenda-se uma análise conjunta que incluí tanto a finura Blaine quanto a superfície específica.

Para a superfície específica, o valor recomendado para o cimento Portland está compreendido na faixa de 250 a 400 m²/kg. Na prática, a maioria dos cimentos produzidos no Brasil tem área específica compreendida na faixa de 300 a 450 m²/kg (Manual Técnico – ABCP, p.30). O cimento SGC produzido nesta etapa apresentou área específica de 265 m²/kg estando abaixo do valor praticado pelo mercado para os cimentos. Entretanto, o Manual Técnico da ABCP esclarece que podem ocorrer valores fora desta faixa. A simples presença de partículas duras, caso do óxido de ferro, que não se fragmentaram durante o processo de moagem, indica que a superfície específica foi afetada. Partículas grandes geram pouca molhabilidade e como consequência uma quantidade de grãos grandes comprometendo a superfície específica que é afetada pela presença destas partículas. A consequência desta

superfície específica fora da faixa recomendada é que os valores da resistência à compressão deste cimento (SGC) ficaram fora dos valores estipulados pela norma, conforme mostra a tabela 34.

Tabela 34 – Resultado da resistência à compressão do cimento SGC.(MPa).

Idade (Dias)	SGC	Limite NBR 7215 (ABNT,1996)
3	6,4	≥ 10
7	9,2	≥ 20
28	14,5	≥ 32

Como a principal propriedade do cimento apresentou valores de resistência à compressão abaixo dos limites estipulados pela norma para as três idades, conforme tabela 34, buscou-se a correção do problema mediante processo de moagem. Daí surgiu o segundo tipo de cimento que foi produzido, o cimento SSC.

5.2.2 Cimento SSC – Steel Slag Cement

Para corrigir o processo de moagem visando obter superfície específica dentro da faixa recomendada para cimento e também para conhecer melhor a influência da ss e seus possíveis efeitos no cimento, produziu-se o cimento SSC em escala industrial que é o cimento obtido apenas com a ss adicionada a uma mistura contendo clínquer, calcário, gesso e mistura “CP indi” e submetido a moagem especial.

Ressalta-se que o processo de moagem que permitiu a obtenção da ss com granulometria adequada em escala industrial durou 52 minutos, ao invés dos 40 minutos usuais e o consumo de corpos moedores sofreu um aumento de 50% saltando de 30 toneladas para 45 toneladas. Esta moagem da escória surtiu efeito obtendo-se superfície específica de $418 \text{ m}^2/\text{kg}$ e com isso o valor da resistência à compressão obtido para todas as idades avaliadas ficaram dentro dos limites estabelecidos pela norma NBR 5753 (ABNT,2010), conforme tabela 35.

Tabela 35 – Resultado da resistência à compressão do cimento SSC.(MPa).

Idade (Dias)	Valor	Limite NBR 7215/96
3	18	≥ 10
7	26	≥ 20
28	42	≥ 32

Sendo moída a escória de aciaria de modo a se obter a superfície específica recomendada para cimento, ficou comprovado pelo resultado obtido na resistência à compressão para este cimento, que a providência adotada surtiu efeito. Então passou-se para a produção do terceiro e último tipo de cimento, que foi o cimento submetido à moagem especial - SDC.

Outro fator que deve ser levado em conta na produção deste cimento (SSC) é que ele foi fabricado em escala industrial e não em escala piloto como foram os cimentos SGC e SDC. Este cimento foi produzido para se observar a influência da escória na resistência à compressão do cimento, após moagem. Os valores de resistência à compressão para este cimento confirmaram que a granulometria inadequada do cimento contendo ss e gsw foi a responsável pelos baixos valores da resistência a compressão. Corrigida a superfície específica do produto, através de moagem especial, passou-se para a produção do terceiro e último tipo de cimento que foi o cimento SDC.

5.2.3 Cimento SDC – Steel Slag and Sawing Drill Cement

O terceiro cimento (Steel Slag and Waste Sawing Granite Cement – SDC) produzido é finalmente o cimento que foi nosso objetivo inicial, ou seja, um cimento de ss misturado ao gsw visando adequar a basicidade da escória para permitir sua utilização na fabricação de cimento. Resumindo é o cimento SGC submetido a moagem especial.

A tabela 36 apresenta os resultados de todas as propriedades medidas para os cimentos produzidos e as compara com as propriedades do cimento referência, o cimento CP III – 32 – RS, que é um cimento que contém de 35 a 70% de escória de alto forno.

Tabela 36. Comparação das propriedades dos cimentos produzidos.

PROPRIEDADES DETERMINADAS		Cimentos					
		BFSC	SGC	SSC	SDC	Norma NBR	Limite
Componente Químico (%)	Perda ao fogo	2,37	2,10	*	0,04	NM 18 (ABNT,2004)	≤ 4,5
	Resíduo insolúvel	0,89	4,50	*	7,77	NM 15 (ABNT,2004)	≤ 1,5
	Trióxido de enxofre (SO ₃)	1,54	3,21	*	1,50	NM 16 (ABNT,2004)	≤ 4,0
	Óxido de Magnésio (MgO)	7,07	*	*	5,79		NE
	Óxido de silício (SiO ₂)	27,20	*	*	31,55		NE
	Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	1,52	*	*	7,95		NE
	Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	8,59	*	*	8,88		NE
	Óxido de cálcio livre (CaO)	1,29	0,78	*	0,40	NM 13 (ABNT,2004)	-
	Anidrido carbônico	0,07	0,03	*	0,02	NM 20 (ABNT,2004)	≤ 3,0
Outras Propriedades	Finura na peneira 0,075 mm(%)	0,6	3,89	1,11	0,85	NM 76 (ABNT,2003)	≤ 8%
	Finura na peneira 0,044 mm(%)	0,02	6,86	2,61	0,90	NM 76 (ABNT,2003)	NE
	Início de pega	2h45m	2h35m	2h30m	2h20m	NM 09 (ABNT,2003)	≥ 1
	Fim de pega	4h30m	3h	3h45m	3h30m	NM 09 (ABNT,2003)	≥ 1
	Massa Específica (kg/dm ³)	2,938	3,17	3,01	3,13	NM 23 (ABNT,2001)	2,9 a 3,2
	Superfície Específica (m ² /kg)	425	265	418	491		NE
	Exp."Le Chatelier." (mm)	A quente	0	0	0	11582 (ABNT,1991)	≤ 5
		A frio	0	0	0	11582 (ABNT,1991)	≤ 5
	Resistência a Compressão (MPa)	3dias	17,1	6,4	18	7215 (ABNT,1996)	≥ 10
		7 dias	26,9	9,2	26		≥ 20
		28 dias	33,3	14,5	42		≥ 32

Nota: (*) Valores não avaliados.

(NE) Não especificado.

A apresentação dos resultados e discussões será dividida em dois sub-itens:

- um sub-item que trará os resultados e discussões dos testes e ensaios físicos;
- um sub-item que trará os resultados e discussões dos testes e ensaios químicos.

5.2.3.1 Ensaios e testes físicos dos cimentos

Alguns ensaios foram feitos no laboratório de cimento da indústria cimenteira instalada no estado do Espírito Santo, que nos permitiu acompanhar os ensaios porém não permitiu fazer nenhum tipo de anotação ou fotografia. Lá foram feitos os seguintes ensaios:

- finura Blaine;
- massa específica;

- superfície específica;
- consistência;
- tempo de pega;
- expansibilidade “Lê Chatelier”;
- resistência à compressão.

O primeiro ensaio realizado com o cimento SDC foi o da massa específica que é feito paralelamente ao da finura Blaine. Para este ensaio utilizou-se uma amostra de 60g de cimento. Os resultados, destacados da tabela 36, são apresentados na tabela 37.

Tabela 37 – Resultado da massa específica dos cimentos.

Massa Específica (m²/kg) NBR NM 23 (ABNT,2001)			
BFSC	SGC	SSC	SDC
2,938	3,17	3,01	3,13

Os resultados das massas específicas encontradas para os cimentos produzidos variam de 3,01 g/cm³ para o cimento SSC e de 3,17 g/cm³ para o cimento SGC. O valor encontrado para o cimento SDC, que é o cimento objetivo da pesquisa foi de 3,13 g/cm³. Todos os resultados encontrados para todos os cimentos estão acima do valor obtido para o cimento de alto forno, considerado como referência.

Estes valores estão dentro da faixa recomendada para cimentos produzidos comercialmente no Brasil, que esta entre 2,90 à 3,20 g/cm³. Para relacionar a massa específica com a resistência à compressão apresenta-se a figura 87, na qual percebe-se que a massa específica de 3,17 kg/dm³, que é do cimento SGC, apresentou os menores valores de resistência à compressão, o que mostra que a superfície específica causa maior influência na resistência do que a massa específica.

Figura 87- Influência da massa específica na resistência à compressão

A determinação da massa específica constitui método auxiliar e necessário para o cálculo da finura pelo método da permeabilidade ao ar Blaine. Do lado prático, existem dois ensaios para a determinação da finura. Um é através do peneiramento e o outro através da superfície específica (ABCP,2004).

A produção de cimento exige matéria prima com superfície específica dentro da faixa compreendida entre 300 m²/kg a 450 m²/kg para que seja possível a ocorrência de reações químicas entre seus constituintes de modo a se obter o endurecimento ou resistência à compressão (ABCP, 2004).

Os fenômenos de pega e de endurecimento do cimento também são fortemente influenciados pela finura. Quanto maior for o valor da finura Blaine, mais fino é o cimento. Para cimentos iguais, o que possuir maior finura Blaine hidrata-se mais facilmente e como consequência atingem valores maiores de resistências nos primeiros dias (Manual Técnico da ABCP,p.28). Os resultados obtidos para estas propriedades estão apresentados na tabela 38, destacados da tabela 36.

Tabela 38 - Ensaio de finura Blaine e Superfície específica dos cimentos.

Propriedade	BFSC	SGC	SSC	SDC	NBR NM 76/03
Superfície Específica (m ² /kg)	425	265	418	491	Não Especifica
Finura na peneira 0,075 mm (%)	0,6	3,89	1,11	0,85	≤ 8%
Finura na peneira 0,044 mm (%)	0,02	6,86	2,61	0,90	Não Especifica

Observando os valores obtidos e apresentados na tabela 38, percebe-se que a finura Blaine do cimento SGC está fora da faixa recomendável que está compreendida entre os valores de 300 m²/kg a 450 m²/kg (ABCP, 2004), e o valor encontrado foi de 265 m²/kg. Isso se deve às partículas de ferro contidas na escória e que não se fragmentaram durante o processo da moagem. Para os outros dois tipos de cimentos produzidos, os valores se encontram dentro da faixa recomendada. Nota-se, também, que o valor obtido para o cimento SDC foi de 491 m²/kg, resultado este considerado excelente para cimento sendo inclusive maior do que o do cimento de escória de alto-forno (BFSC) tido como cimento referência.

A próxima propriedade a ser avaliada foi a consistência. A pasta de cimento com índice de consistência normal constitui uma mistura padronizada de cimento e água que apresenta propriedade reológica constante, sendo utilizada para se verificar duas importantes características de um cimento, quais são: o tempo de pega e a instabilidade volumétrica (ABCP, 2004).

Como se trata de um ensaio de comparação, é necessário que as pastas de cimento apresentem as mesmas características. A principal destas características é a viscosidade ou consistência normal avaliada através do enchimento de moldes e suas condições reológicas. O ensaio de consistência foi feito somente para o cimento submetido a moagem especial (SDC), ou seja, o último cimento produzido. O resultado da determinação da água da pasta de consistência normal foi de 21,04% e que pode ser visto na tabela 39.

Tabela 39 - Medição da consistência da pasta do cimento SDC.

Consistência. NBR 11580 (ABNT, 1991)		
H₂O (g)	H₂O (%)	mm
105,2	21,04	5

A viscosidade da pasta, mais conhecida como consistência e seu valor padrão, a denominada consistência normal, é função de diversos parâmetros, tais como a quantidade de água, a finura do material, a composição mineralógica, os tipos e os teores das adições (Manual Técnico da ABCP). Conclui-se que a consistência é uma característica peculiar do cimento. O valor obtido para este cimento foi 21,04% e quando comparado com a do cimento BFSC, cujo valor

encontrado foi de 23,15%, mostra ser menor, apesar da norma não estabelecer limites para esta propriedade.

Outra propriedade analisada é o tempo de pega do cimento, que expressa o instante em que começa a ocorrerem as reações químicas envolvendo os constituintes do cimento. É o instante em que se inicia a formação dos cristais para o ganho de resistência do cimento e a consequência é o endurecimento gradativo de toda a massa envolvida (ABCP,2004). O resultado do ensaio, destacado da tabela 36, é apresentado na tabela 40.

Tabela 40 - Tempo de pega dos cimentos. NBR 11581 (ABNT,1991).

	Cimentos				
	BFSC	SGC	SSC	SDC	Limite
Início de pega	2h45m	2h35m	2h30m	2h20m	≥ 1
Fim de pega	4h30m	3h00	3h45m	3h30m	≥ 1

A determinação do tempo de pega é feito com base em dois instantes bastante característicos, nos quais ocorrem mudanças na reologia da pasta. O instante inicial, denominado início de pega, se caracteriza pelo crescimento da viscosidade da pasta e, em geral, não ocorre antes de uma hora após a adição de água (ABCP,2004). O menor tempo de pega se iniciou com 2h e 20 minutos que foi o cimento SDC.

O segundo instante é quando ocorre a passagem da pasta do estado plástico para o estado sólido, este instante é denominado de fim de pega (ABCP,2004). O cimento que apresentou maior tempo de pega é o cimento de escória de alto-forno (BFSC) com 4h e 30 minutos. Para o cimento SDC, que é o cimento objeto da pesquisa, os valores encontrados de início e fim de pega foram 2h e 20 minutos e 3h e 30 minutos, respectivamente. Tais valores estão na faixa estipulada pela norma, como é mostrado na tabela 40, que estabelece que o tempo deve ser maior ou igual a 1 (uma) hora. Em geral, os cimentos da classe Portland tem esta faixa compreendida entre uma (1) hora a 3:30 horas ($1 \geq t(h) \leq 3:30$). (ABCP,2004).

Segundo Verma (1995), os tempos de início e fim de pega para cimentos produzidos com escória de aciaria, podem estar associados a sua alta basicidade e

a presença de silicatos. Tais fatores, aliados ao processo de resfriamento, geram constituintes mineralógicos que induzem as propriedades hidráulicas do cimento.

O fato deste cimento (SDC) ter o menor tempo de início de pega pode estar relacionado com o valor obtido para a superfície específica ($491 \text{ m}^2/\text{kg}$), uma vez que quanto menor a granulometria da partícula mais rápidas são as reações de hidratação e conseqüente endurecimento da pasta. Recomenda-se maiores estudos para se afirmar qual é o fator determinante para este menor tempo de início de pega, além do gesso. A figura 88 indica que o cimento SDC, o de maior superfície específica apresentou o menor tempo de pega.

Figura 88. Tempo de pega dos cimentos em função de sua superfície específica.

O ensaio de tempo de pega, tem sua importância do ponto de vista prático, pois permite controlar a qualidade do cimento indicando se as adições de gesso estão dentro dos valores estabelecidos (0 até 30%) permitindo a trabalhabilidade do concreto ABCP (2004). A próxima propriedade avaliada é a expansibilidade do cimento, conhecida como expansibilidade “Lê Chatelier”. Conhecido como estágio plástico do cimento, o início do enrijecimento desta pasta ocorre devido às reações químicas entre o cimento e a água. Como consequência deste enrijecimento, vem o endurecimento do cimento.

Nos cimentos comerciais comuns, as reações químicas provocam ligeiras mudanças no volume da pasta de cimento, ou seja, o volume absoluto do cimento mais o volume da água adicionada, quando misturados inicialmente, não é rigorosamente o mesmo que a pasta apresenta após um certo tempo de hidratação. O resultado do teste de expansibilidade pode ser visto na tabela 41.

Tabela 41 - Ensaio de expansibilidade “Lê Chatelier” dos cimentos.

Cimentos					
	BFSC	SGC	SSC	SDC	NBR 11582 (ABNT,1991)
A quente	0	0	0	0	≤ 5
A frio	0	0	0	0	≤ 5

De acordo com os dados da tabela 41, percebe-se que o cimento não apresentou expansibilidade mesmo após 7 horas de espera. Salienta-se que a expansibilidade indica que o volume pode sofrer variação tanto positiva quanto negativa. Quando o volume final é maior do que o inicial isto gera como consequência indução de tensões internas de tração ocasionando trincas superficiais que podem evoluir para uma desintegração completa da massa da pasta. As substâncias que podem levar a pasta de cimento a sofrer essa desintegração é basicamente a cal livre, o sulfato de cálcio e o óxido de magnésio (METHA e MONTEIRO,1994).

Nos cimentos comuns utilizados no Brasil, a maioria sofre uma redução de volume, ou seja, o volume final da pasta é menor do que o volume inicial. Conclui-se que o cimento em questão está com sua expansibilidade dentro dos limites estipulados pela norma que é menor ou igual a 5 (≤ 5).

A resistência à compressão do concreto depende de como a combinação de vários fatores afetam a porosidade da pasta e da zona de transição. Tais fatores incluem propriedades e proporções dos materiais que compõem o concreto, grau de compactação e cura (METHA e MONTEIRO,1994).

Fica evidente que a preocupação principal durante a produção do cimento é que o produto, uma vez pronto, seja capaz de endurecer e atingir uma determinada resistência. Essa resistência é expressa pela força por unidade de área carregada que a argamassa é capaz de suportar no instante da ruptura, conhecida como f_{ck} (METHA e MONTEIRO,1994).

Como o ponto inicial da pesquisa foi o cimento feito com a mistura ss e gsw, a primeira propriedade que foi medida para verificar o desempenho do cimento SGC foi a resistência à compressão. A tabela 42, apresenta os valores obtidos para a resistência à compressão do cimento SGC para as idades de 1, 3, 7 e 28 dias, respectivamente.

Tabela 42 - Resistência à Compressão do cimento SGC.(MPa).NBR 7215(1996).

Idade (Dias)	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média	Limite
1	3,8	4,2	4,0	4,0	Não se aplica
3	6,1	6,6	6,4	6,4	> 10
7	9,8	8,9	9,0	9,2	> 20
28	14,3	13,9	15,1	14,5	> 32

Pelos dados da tabela 42, percebe-se que os valores da resistência à compressão não atendem aos valores exigidos pela norma para nenhuma das idades. Um dos fatores principais para que os valores da resistência à compressão não atendam aos valores especificados pela norma está na granulometria da ss utilizada para a fabricação do cimento.

A granulometria da ss fora da faixa recomendada pela ABCP (300 m²/kg a 450 m²/kg) não permitiu que ocorressem as reações químicas de endurecimento do cimento conferindo-lhe resistência. A não fragmentação ou mesmo a fragmentação inadequada das partículas de óxido de ferro foi o que não permitiu se atingir a superfície específica recomendada para a produção do cimento. O valor obtido para este cimento foi de 261 m²/kg. Portanto, este resultado da resistência à compressão mostrou ser necessário corrigir a granulometria. Corrigida a granulometria, por meio de moagem, passou-se para a produção dos cimentos SSC e SDC e os resultados obtidos para a resistência à compressão, estão na tabela 43.

Tabela 43 – Comparação da Resistência, em (MPa), dos cimentos.

Idade	BFSC	SGC	SSC	SDC	NBR 5735 (ABNT,1991)
3 dias	17,1	6,4	18	22	> 12
7 dias	26,9	9,2	26	23	> 23
28 dias	33,3	14,5	42	44	> 40

Analisando os valores da resistência à compressão dos cimentos produzidos, verifica-se que o cimento SSC, que tem superfície específica de $418 \text{ m}^2/\text{kg}$, apresentou valores da resistência à compressão, para todas as idades, dentro da faixa estipulada pela norma aplicada para o cimento de escória de alto-forno (BFSC), utilizado como cimento referência. Os valores da resistência à compressão do cimento final (SDC) também estão dentro dos limites estabelecidos pela norma. Isso permite concluir que o problema da granulometria da ss foi equacionado e solucionado. Objetivando dar melhor visualização destes valores apresenta-se a figura 89.

Figura 89 - Resultados da resistência à compressão dos cimentos.

Verifica-se, pela figura 89, que o cimento SGC é o único cujos valores da resistência à compressão estão fora dos limites estabelecidos pela norma, para todas as idades. Fato decorrente de sua superfície específica fora da faixa recomendada para cimento.

Com o intuito de melhor avaliar as características deste cimento, assim como ter uma idéia do tipo ou classe do cimento produzido, foram feitas análises da evolução do calor de hidratação do cimento SDC, utilizando-se da técnica de medição em que se usa a garrafa de Langavant, também conhecido como Método da Garrafa de Langavant.

Atenção especial deve ser dada ao calor de hidratação. Calor de hidratação é o calor gerado durante a reação química entre o cimento e a água. O cimento contém substâncias como os silicatos e os aluminatos e a reação com a água se dá por meio de reações exotérmicas. O calor gerado na hidratação irá aquecer a peça e pode produzir fissuras nocivas ao desempenho da peça que, além de diminuir sua resistência mecânica, permitirá a penetração de água ou a infiltração da umidade do meio ambiente. Estas reações se iniciam logo que o cimento entra em contato com a água, que é medida pela taxa de hidratação, essa taxa segue aumentando até atingir estabilidade, como mostra a figura 90. A reação de hidratação tende a diminuir e até completar pode levar alguns anos e segundo Mehta e Monteiro (1994), esta reação é indefinida ao longo do tempo.

Cada tipo de cimento, em função da sua composição química (principalmente silicatos e aluminatos), apresenta sua própria curva de calor de hidratação. Segundo Mehta e Monteiro (1994), dos principais constituintes mineralógicos do clínquer Portland, os aluminatos se hidratam mais rapidamente que os silicatos, vide figura 90, que mostra a evolução da hidratação dos principais constituintes do clínquer Portland em função do tempo, enquanto que a figura 91 é um exemplo de curva de calor de hidratação de cimento Portland comum (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Figura 90. Evolução da taxa de hidratação com o tempo. Esper at al,(1988).

Figura 91 - Curva de hidratação de cimento Portland. ABCP (2012).

Pela figura 91, nota-se que o calor de hidratação parte de um mínimo (0 J) sofre um rápido incremento passando pelo valor máximo (416 J) após 7 h e começa a decrescer até atingir o menor valor, próximo a 83,6J.

O cimento SDC, também teve seu calor de hidratação medido. Foram feitos 2 ensaios de calor de hidratação. O primeiro ensaio foi feito no laboratório de concreto de Furnas Centrais Elétricas. O segundo ensaio foi feito na Associação Brasileira de Cimento Portland - ABCP. Os dois ensaios foram feitos pelo método da garrafa de Langavant, conforme NBR 12.006 (ABNT,1990). A medição leva em consideração os principais fatores que interferem no calor de hidratação, que são o tempo de hidratação e a temperatura. O resultado do primeiro ensaio esta apresentado na tabela 44.

Tabela 44 - Calor de hidratação do cimento SDC. 1º Ensaio.

Idade (h)	Calor H. (J/g)	Limite (J/g)
24	33,7	NA
48	59,9	NA
72	75,3	< 260
96	82,9	NA
120	82,7	NA
144	91,2	NA
168	93,2	< 300

Conforme se observa na tabela 44, o calor de hidratação do cimento SDC para as duas idades, 3 e 7 dias (72h e 168h), ficaram dentro dos limites estipulados pela norma, porém bem abaixo dos limites impostos pela norma. Tal resultado nos chamou atenção e foi feito outro ensaio objetivando confirmar os resultados obtidos pelo primeiro ensaio. Este segundo ensaio foi realizado no laboratório de cimento da Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP. A metodologia utilizada também foi a mesma do primeiro ensaio, ou seja, o método da garrafa de Langavant. O resultado obtido no segundo ensaio, apresentado na tabela 45, confirma os resultados obtidos no primeiro ensaio. Desconfia-se que a diferença encontrada entre os valores obtidos para 72h e 168h entre o primeiro e o segundo ensaio, reside no fato do primeiro ensaio ter utilizado um cimento que pode ter sofrido uma hidratação inicial durante o seu tempo de estocagem, sendo portanto esta hidratação inicial a responsável pelos maiores valores do calor de hidratação observados no ensaio.

Tabela 45 - Calor de hidratação do cimento SDC. 2º Ensaio.

Idade (h)	Calor H. (J/g)	Limite (J/g)
24	74	NA
48	109	NA
72	133	< 260
96	-	NA
120	146	NA
144	-	NA
168	156	< 300

Os valores obtidos para o segundo ensaio apesar de serem diferentes do primeiro ensaio ainda assim foram menores do que prescreve a norma para as duas idades. Sua curva também foi levantada e está apresentada na figura 92. Este ensaio foi realizado no laboratório de concreto de Furnas Centrais Elétricas. A figura 92, referente ao 2º ensaio, mostra que a evolução do calor de hidratação em função do tempo é continuamente ascendente, muito embora a partir de 80h ele tende para a estabilidade em aproximadamente 100 J/g. O resultado indica que o calor de hidratação para a faixa de tempo compreendida entre 80 a 160 horas, não sofre variações acentuadas, oscilando entre uma faixa de 80 a 100 J/g.

Figura 92 - Curva do calor de hidratação (J/g) do cimento SDC.

Os cimentos Portland de baixo calor de hidratação, de acordo com a NBR 13116 (ABNT,1999), são aqueles que despendem 260 J/g e até 300 J/g aos 3 dias e 7 dias de hidratação, respectivamente, e podem ser qualquer um dos tipos básicos, ou seja, o cimento Portland de baixo calor de hidratação (BC) é designado com sigla e a classe de seu tipo, acrescida de BC. Exemplo: CP III-32 (BC) é o cimento Portland de alto-forno com baixo calor de hidratação, determinado pela sua composição. Tal cimento tem a propriedade de retardar o desprendimento de calor em peças com grande volume de concreto, evitando o aparecimento de fissuras de origem térmica, devido ao calor desenvolvido durante a hidratação do cimento (MEHTA e MONTEIRO,1994).

Objetivando comparar estes valores com o valor encontrado para o cimento comercializado no Brasil, como cimento de baixo calor de hidratação, percebe-se pela tabela 46, que o cimento SDC é classificado como cimento de baixo calor de hidratação, uma vez que os valores obtidos para estas propriedades, para as duas idades avaliadas, estão abaixo dos limites impostos pela norma.

Tabela 46 - Calor de hidratação dos cimentos brasileiros.NBR 13116(ABNT,1994).

Tipos de Cimentos	Calor de Hidratação (J/g)	
	3 dias	7 dias
Baixo Calor	< 260	< 300
SDC (1º ensaio)	75,3	93,3
SDC (2º ensaio)	133	156

Conforme resultados apresentados nas tabelas 45 e 46, permite concluir que a adição de gsw e ss ao clínquer, diminuiu o calor de hidratação do cimento.

A tabela 47, a seguir, compara o calor de hidratação do cimento SDC com o cimento europeu, de acordo com a norma EN 197-3 e percebe-se que ele seria classificado com cimento de muito baixo calor de hidratação, pois após 41h apresentou 109 (J/g) valor menor do que os 220 estipulados pela norma EN 197-3.

Tabela 47. Calor de hidratação do SDC comparada com a norma EN 197-3.

Tipo de cimento	Calor de hidratação (J/g)
	SDC para 41 horas
Muito baixo calor de hidratação	109 < 220
Baixo calor de hidratação	< 270
Moderado calor de hidratação	< 320

Apesar dos fatores que influem no calor de hidratação, onde pode-se citar o tipo de cimento, sua granulometria ou finura, a temperatura e o tempo de hidratação a pasta de cimento SDC apresentou menor calor de hidratação, podendo ser uma solução eficaz para concretagens que envolvam grandes volumes de cimento. Embora não fez-se estudos específicos para se determinar os compostos responsáveis pelo baixo calor de hidratação encontrado no cimento SDC, uma vez que, em geral os componentes que influenciam neste calor de hidratação são cálcio-silicatos (C_3S) e cálcio-aluminatos (C_3A). A presença destes constituintes no cimento define a maior ou menor quantidade de calor de hidratação dos cimentos (ESPER et al,1988).

5.2.3.2 Ensaios e Testes Químicos dos Cimentos

Inicialmente fez-se a análise química do cimento SDC. Apresentam-se também os valores encontrados para o BFSC, utilizado como cimento referência para comparar suas propriedades com as do cimento SDC produzido com a mistura de ss com o gsw. Os resultados destes ensaios podem ser visto na tabela 48.

Tabela 48 - Resultados dos ensaios químicos do cimento SDC e BFSC.

Componentes Químicos	Propriedade	SDC	BFSC	Limites
	Perda ao fogo	0,04	2,37	≤ 4,5
	Resíduo insolúvel	7,77	0,89	≤ 1,5
	Trióxido de enxofre (SO ₂)	1,50	1,54	≤ 4,0
	Óxido de magnésio (MgO)	5,79	7,07	-
	Dióxido de silício (SiO ₂)	31,55	27,70	-
	Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	7,95	1,52	-
	Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	8,88	8,59	-
	Óxido de cálcio (CaO)	37,10	50,77	-
	Óxido de cálcio livre (CaO)	0,4	1,29	-
	Sulfato de cálcio (CaSO ₄)	2,55	2,62	-
	Álcalis Totais			
	Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,82	0,21	-
	Óxido de potássio (K ₂ O)	1,44	0,39	-
	Equiv. Alcalino	1,77	0,49	-

Nota: (-) Composto ou componente não detectado.

O ensaio de perda ao fogo exprime a perda de massa do cimento após o aquecimento em mufla a 1.000°C e a maior parte desta perda refere-se ao dióxido de carbono (CO₂) que está contido no filler do calcário, servindo de parâmetro para se estimar o teor desta adição. Entretanto, parte desta perda ao fogo é também a água evaporada presente no gesso. Interpreta-se a perda ao fogo como uma indicação que o cimento sofreu hidratação avançada. Os cimentos comercializados no Brasil apresentam este valor compreendido entre 2,0 (dois) e 4,5% (quatro vírgula cinco por cento) conforme o tipo de cimento (ABCP, 2000). O valor obtido para este cimento foi de 0,04 %, valor considerado muito baixo quando comparado ao limite imposto pela norma que é menor ou igual a 4,5% e também com o do cimento de alto-forno que é de 2,7%. A explicação para este valor baixo pode estar na finura Blaine da mistura, uma vez que o calcário primário teve sua quantidade necessária diminuída em função da ss ser rica em calcário, consequentemente tendo menos calcário primário tem-se também menor quantidade de CO₂. Conforme mostra a tabela 48, o valor obtido para a propriedade de perda ao fogo do cimento SDC está dentro do limite estipulado pela norma.

O próximo ensaio realizado foi o ensaio químico do anidrido sulfúrico do cimento que expressa a incorporação das cinzas dos combustíveis utilizados pelos fornos durante o processo de queima, assim como contabiliza também a contribuição deixada pelo gesso que é adicionado para regular o tempo de pega do cimento. O papel do anidrido sulfúrico no cimento é conhecido, ele interfere nas resistências iniciais dos cimentos e dos concretos produzidos por estes cimentos, (MEHTA e MONTEIRO, 1994). O valor obtido para o anidrido sulfúrico foi de 1,5%. Este valor está dentro do limite estipulado pela norma (menor ou igual a 4%) e está muito próximo ao do cimento de alto-forno (BFSC) que é 1,54%.

O ensaio de resíduo insolúvel visa verificar qual a porção de cimento que não é solúvel ao ataque de ácido clorídrico. Ele expressa qual o percentual de cinza presente no cimento. A presença da cinza no cimento caracteriza mais substância inócua para o desenvolvimento das propriedades do cimento, pois se tem menos elementos que podem reagir formando compostos que produzem o endurecimento do cimento e do concreto (MEHTA e MONTEIRO, 1994). O resultado alcançado para o cimento SDC foi de 7,77% bem acima do limite estipulado pela norma que é menor ou igual a 1,5%. Quando comparado ao cimento de alto-forno (BFSC) este valor também é superior. Ressalta-se que o primeiro cimento produzido, o cimento SGC, também apresentou valor elevado de resíduo insolúvel, que foi 4,5%. Isso mostra que tanto o cimento SDC, submetido a moagem especial na qual se obteve uma superfície específica de $491 \text{ m}^2/\text{kg}$, quanto o cimento SGC, que teve superfície específica de apenas $265 \text{ m}^2/\text{kg}$, apresentaram valores bem acima do limite estipulado pela norma. Estudos específicos deveriam ser feitos com relação as partículas de ferro, pois elas podem estar relacionadas com o teor do óxido de ferro do cimento SDC, que é de 7,95%, o que diminui o percentual dos outros elementos que poderiam reagir para produzir o endurecimento do cimento, corroborando com os estudos de Murphy (1997) que fez uma comparação entre as espécies mineralógicas da ss e do cimento Portland, onde percebeu-se diferenças entre elas. Segundo o autor, a solução sólida de wustita (FeO), que é predominante na ss, retira o cálcio contido no cimento Portland impedindo-o de reagir para promover o endurecimento do cimento.

Quanto ao ensaio de determinação do teor de óxido de cálcio livre, durante o processo de produção do clínquer, o óxido de cálcio que não reagiu no forno é avaliado neste ensaio químico. O valor medido, expresso em percentual, indica que

quanto maior a quantidade de cal livre maior a possibilidade de ocorrer a fissura do concreto obtido posteriormente com este cimento. Tal fato, ocorre devido à reação da cal com a água. O resultado obtido para o cimento SDC foi de 0,40% enquanto o do cimento BFSC é de 1,29. Percebe-se pelo valor encontrado que a cal livre deixa de ser problema para os concretos fabricados com o cimento SDC, uma vez que, o valor é muito baixo quando comparado ao do cimento BFSC, apesar da norma não estipular limites.

Finalmente, ao se analisar a tabela 36 (página 135) contendo um resumo comparativo de todas as propriedades avaliadas com as propriedades do cimento referência – BFSC, pode-se verificar, que para o cimento SGC as propriedades de superfície específica, resistência à compressão e o resíduo insolúvel não atendem aos valores estipulados pelas normas. O importante a ressaltar é que todas estas propriedades estão intimamente relacionadas com a granulometria das partículas. De uma maneira mais incisiva pode-se afirmar que a superfície específica e a resistência à compressão foram fortemente afetadas pela granulometria inadequada da ss, o que pode ser corroborado pela experiência realizada com ss, que ao se corrigir sua granulometria os valores da resistência à compressão ficaram dentro dos limites estipulados pela norma, enquanto que o resíduo insolúvel também foi afetado pela granulometria inadequada da escória, porém essa explicação não é conclusiva, devendo então serem realizadas mais investigações para se ter uma resposta conclusiva com relação a esta propriedade.

Constata-se, também, que o cimento SDC apresenta valores de resistência à compressão que atendem aos limites estipulados pela norma para cimento padrão comum composto com escória de alto-forno, indicando potencialidades para o uso da ss e do gsw na produção de cimento, caso sua superfície específica esteja dentro da faixa recomendada pela ABCP.

Com relação ao uso da ss com granulometria inadequada, ela inviabiliza seu uso na fabricação de cimento Portland. Porém, após moagem percebe-se que a ss não comprometeu os resultados da resistência à compressão permitindo, assim, mais investigações com relação a adição do gsw. Entretanto, com relação a sua composição química, são necessárias adições de óxido de silício para ajustar a basicidade, que coloca a ss em condições que vislumbrem suas potencialidades para o uso na fabricação de cimento.

Após a realização de todos os ensaios químicos, chega-se à conclusão de que apenas a propriedade química do resíduo insolúvel não atende ao valor estipulado pela norma para o cimento SDC, as demais propriedades foram satisfeitas.

Com relação aos ensaios e testes físicos chega-se à conclusão de que algumas propriedades foram satisfeitas outras não e a tabela 36, apresentada à página 135, faz comparações com os valores obtidos nas propriedades medidas com os valores atribuídos pelas normas para estas propriedades.

Com relação as propriedades massa específica, tempo de pega e expansibilidade “Lê Chatelier” os valores obtidos para todos os cimentos atendem aos limites impostos pelas normas, quando é o caso, e estão dentro dos limites estabelecidos pelas normas para os cimentos comercialmente produzidos no Brasil.

A consistência foi avaliada apenas para o cimento SDC e seu valor esta dentro da faixa recomendada pela ABCP para os cimentos brasileiros e a norma não estabelece limite para o seu valor.

O cimento SGC produzido apresentou a propriedade principal que é a resistência à compressão valores abaixo dos limites estipulados pela norma. Um dos fatores que contribui para não se obter os valores esperados foi a granulometria grosseira das partículas de ferro. A granulometria grosseira exigiu uma operação de moagem mais controlada, onde buscou-se a granulometria recomendada para a produção de cimento.

Com relação a fabricação do cimento SSC, contendo apenas a ss e sem o gsw, salienta-se que os valores da resistência à compressão foram atingidos.

O cimento SDC não apresentou expansibilidade, ficando seus valores dentro dos limites permitidos para os cimentos comuns fabricados no Brasil.

Após moagem especial, o cimento SDC apresentou superfície específica de $491 \text{ m}^2/\text{kg}$ e os valores da resistência à compressão estão dentro dos limites estabelecidos pela norma, confirmando a suspeita inicial de que a os baixos valores obtidos no primeiro cimento foram devido a granulometria grosseira do cimento.

A textura lisa da superfície das partículas de ferro não fragmentadas comprometeu a resistência à compressão, pois diminuem a aderência entre as partículas. Maiores estudos devem ser realizados a respeito dessa aderência. Recomendam-se estudos que utilizem a técnica de análise petrográfica.

O teor de ferro no cimento SDC atingiu o valor de 6,97% que é acima dos 4% que são recomendados para cimentos, segundo a ABCP. Porém ele não influenciou os resultados das propriedades avaliadas para este cimento. Dentre os resultados obtidos para o cimento SDC destaca-se o valor apurado para o calor de hidratação. Para as idades de 3 e 7 dias os valores obtidos são aproximadamente 50% menores do que os limites estipulados pela norma, conferindo-lhe a classificação de ser um cimento de baixo calor de hidratação segundo a NBR 13116 (ABNT,1994). Outro destaque é a superfície específica do SDC que é de 491 m²/kg, valor considerado excelente para cimento.

6 Conclusões

O trabalho científico realizado permite as seguintes conclusões:

- 1) O teor de óxido de silício no resíduo de granito, da ordem de 60%, viabiliza seu uso como elemento de correção da basicidade da escória de aciaria, para o valor de 1,2 tornando sua utilização possível para a fabricação de cimento.
- 2) O produto obtido, com a adição de resíduo de granito na escória de aciaria, fundido e resfriado com água apresenta as fases mineralógicas akermanita e gehlenita, conferindo-lhe propriedades hidráulicas.
- 3) A escória de aciaria possui partículas de ferro que não se fragmentam durante o processo de moagem industrial a que são submetidos os produtos para a produção de cimento, exigindo moagem especial. Tal fato, foi observado quando da produção do primeiro cimento (SGC) através dos valores da resistência à compressão que se mostraram abaixo dos limites estabelecidos pela norma. Após investigação, detectou-se que a superfície específica do cimento estava fora da faixa recomendada para cimento.
- 4) A correção da superfície específica foi conseguida através de moagem especial, quando da produção do segundo tipo de cimento (SSC). A moagem passou de 40 minutos para 52 minutos, um aumento do tempo de moagem de 30%. Além de maior tempo de moagem, também ficou evidenciado que o consumo de corpos moedores aumentou 50%, passando de 30 toneladas

para 45 toneladas. Como consequência do maior consumo de corpos moedores, esferas de aço, o teor de ferro no cimento atingiu 6,97%. Valor este acima do recomendado para cimento que é de 4%, segundo a ABCP.

- 5) Corrigida a superfície específica da mistura produziu-se o terceiro e último cimento, o SDC, cujos valores de resistência à compressão obtidos estavam todos dentro dos limites estabelecidos pela norma para todas as idades.
- 6) Dentre os testes e ensaios físicos realizados no cimento SDC, a resistência à compressão, a finura, o tempo de início e fim de pega, a massa específica, a superfície específica e a expansibilidade “Lê Chatelier” apresentaram valores dentro dos limites estabelecidos pelas respectivas normas.
- 7) Atenção especial foi dada para o calor de hidratação do cimento SDC, cujos resultados obtidos apontaram para um cimento classificado quanto ao seu tipo, como sendo um cimento de baixo calor de hidratação.
- 8) Com relação as propriedades químicas avaliadas para o cimento SDC, a perda ao fogo e o anidrido sulfúrico apresentaram valores dentro dos limites estabelecidos pela norma. Por outro lado, o resíduo insolúvel foi a única propriedade que não atendeu ao limite imposto pela norma, que é menor ou igual a 1,5 e o valor obtido foi de 7,77.
- 9) Os resultados obtidos ao longo deste trabalho permitem concluir que a viabilidade técnica do uso de resíduo de granito para corrigir a basicidade da escória de aciaria BOF foi alcançada denotando maiores estudos para seu total reaproveitamento na produção de cimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

As referências bibliográficas serão apresentadas nesse trabalho da seguinte maneira: inicialmente serão citadas as referências que efetivamente fazem parte do corpo de embasamento teórico da pesquisa e posteriormente aquelas relativas as normas técnicas utilizadas e métodos utilizados para o desenvolvimento dos trabalhos experimentais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, A.; CARVALHO, D.** “A Força das Pedras. O mármore e o granito no Espírito Santo”. 1ª edição. Vitória: Tecmaram. 1994. 89 p.
- AHMAD, M.; MASOUD K. A.** Producing portland cement from iron and steel slags and limestone. Cement and Concrete Research. Iran. 1999.
- ALBERNAZ, C.A.V.; NASCIMENTO, J.F.; LIMA, N.P.; FILHO, V.P.C.V.** Pavimentos de Alto Desempenho Estrutural Executados com Escória de Aciaria. In: 10ª Reunião Anual de Pavimentação Urbana. Uberlândia, Minas Gerais, 2000.
- ARRIVABENE, L. F.** “Uma contribuição ao estudo de utilização da escória de alto forno bruta e granulada para a produção de concretos”. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - UFES. Vitória, 2000.
- BALTAZAR, R.P.** Caracterização do Fator de Expansão de uma Escória de Aciaria em Diferentes processos de Cura para Uso em Pavimentação. Viçosa: 2001. 93 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa.
- BATTAGIN, A. F.; SCANDIUZZI, L.** “A utilização da escória granulada de alto forno como agregado miúdo”. Associação Brasileira de Cimento Portland, São Paulo, 1990. Boletim nº 35.
- BENQUERER, R.A.** “Gerenciamento de resíduos sólidos em siderúrgicas integradas a coque”.. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas – UFMG. Belo Horizonte/2000.
- BOLETIM USP.** Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP (1993).
- BRANCO, V. T. F. C.,** Caracterização de Misturas Asfálticas com o uso de Escória de Aciaria como Agregado. Dissertação de Mestrado, 135p., Universidade

Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação de Engenharia, Rio de Janeiro, Brasil, 2004.

BRASIL – Departamento Nacional de Estradas de Rodagem – DNER. Escórias de Aciaria para pavimentos Rodoviários. 1988.

BURGOS, E. C. et al. Pyrometallurgical treatment of bof slags for the production of construction materials and refining fluxes. In: Japan-Brazil Symposium dust processing-energy-environment in metallurgical industries, 1 Proceedings. SP/1999.

CALIMAN, O. “Caliman propõe novas estratégias de venda”. A Gazeta., Vitória, 29 de agosto de 1995. p. 10.

CALMON, J.L.; SILVA, S.C.. Mármore e granito no Espírito Santo: Problemas ambientais e soluções. IN: Félix Domingues, A.; Bóson, P. G.; Alipaz, S.. (Org.) A Gestão dos recursos hídricos e a mineração. Ed. Brasília - DF: Agência Nacional de Águas e IBRAM, 2006, v., p.199-231.

CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland e escória de alto-forno submetida à cura térmica. Escola Politécnica de Universidade de São Paulo – EPUSP. Tese de doutorado, São Paulo, 1995.

CAMPOS, V.F. Tecnologia de fabricação do aço líquido. Belo Horizonte: UFMG, 3. ed. v. 1, 1985. 259 p.

CARDOSO, F.F.; FERRANDINI, P.L.; AFONSO, C.R.M.; LISBOA, J.L.; CURAM, R.; Resfriamento contínuo e envelhecimento e ligas de Ti-Mo para aplicações biomédicas. Campinas, Brasil. 2006.

CARUSO, L. G.; STELLIN Jr, A. Mármore e granitos ornamentais. Minérios: Extração e Processamento. São Paulo. n. 153, p. 50 -51. Outubro 1989.

CHAVEPEYER, G.; GRIFFITH A.A. The Phenomenon of Rupture and Flows in Solid, Roy. Soc. Lond. Trans. A 221, pp. 163-198. 1979.

CHIAVERINI, V. “Desenvolvimento Sustentado”. Metalurgia e Materiais. ABM - Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. São Paulo. v. 50. n. 435. p. 1066. Novembro, 1994.

CHUAN, Y.C. Assessments of Slags From China Steel For use As Road Materials. Taiwan. 1990.

CINCOTTO, M.A. ;BATTAGIN, A.F.; AGOPYAN, V. “Caracterização da escória granulada de alto forno e seu emprego como aglomerante e agregado”. Boletim do IPT, São Paulo, Set/1992. Nº 65.

- COOMARASAMY, A.; WALZAK, T.L.** Effects of Moisture on Surface Chemistry of Steel Slags and Steel Slag-Asphalt Paving Mixes. Transportation Research Record. N.1492, pp.85-95, 1995.
- CONJEAUD, M.** Cement and Concrete Resourch. V 11. USA.1980.
- CONJEAUD, M., GEORGE, C. M. AND SORRENTINO, F. P.** “A New Steel Slag for Cement Manufacture: Mineralogy and Hydraulicity”, Cement and Concrete Research, Vol. 11, pp. 85-102. 1980.
- CRAWFORD, C.B.** “Building Damage from Expansive Steel Slag and Backfill, Journal of the Soil Mechanics and Foundation Division, ASCE, pp. 13251334, Nov. 1970.
- CRAWFORD, C.B.;BURN, K. N.** Building Damage from expansive steel slag backfill. Journal of the Soil Mechanics and Foundation Division. New York. 1969
- CRUZ, E. B. et al.** Pyrometallurgical treatment of bof slags for the production of construction materials and refining fluxes. In: Japan-Brazil Symposium dust processing-energy-environment in metallurgical industries. Proceedings.SP/2000.
- DESSAUNE, J. F.** “Comércio de rochas pode crescer 162% este ano”. A Gazeta., Vitória, 29 de agosto de 1995. p. 5.
- DONGXUE, L.; XINHUA, L.; XUEQUAN, W.;MINGSHU, T.** Durability Study of Steel Slag Cement. China. 1997.
- DRAGGAN, S.; COHRSEN, J.J.; MORRISON. R.E.;** “Enviromntal Monitoring assessment and management”. New York, Praeger Publishers New York,1985.
- DRON, L.** “Structure et reactivité du laitier granulé”. In: International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Septembre, 1986. Procedings V.VI. pp. 81-85.
- EMERY, J. J.** Utilisation des scories d’aciérie dans la construction des autoroutes Canadiennes. Révue de Méttalurgie. Paris/1978.
- ESPER, M. W.; BATTAGIN, A.F.;** Contribuição ao conhecimento das propriedades do cimento Portland de alto-forno. São Paulo: ABCP, 1988. (ET-90).
- FELLENBERG, G.** “Introdução aos problemas da poluição ambiental”. 2ª Edição. São Paulo. Editora da Universidade de São Paulo – USP. 1980. Vol. 1.
- FERREIRA, J. P.** “Otimização da Produção de Teares a Partir da Composição da Lama Abrasiva”. Monografia (Especialização em Tecnologias de Aproveitamento e Valorização de Rochas Ornamentais) - Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória. 1996.

- FLÁVIO, J.N.** “Estudo da Redução da Expansibilidade da Escória de Aciaria Para Uso Em Pavimentação Rodoviária”. Dissertação de Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos – UFMG. Belo Horizonte/2003.
- FIEC** - Federação das Indústrias do Estado do Ceará. “Estudo econômico sobre rochas ornamentais - Mercado Nacional”. Instituto Euvaldo Lodi, v.2. Ceará.1992.
- FREIRE, A. S. e MOTTA, J. F..** “Potencialidades para o aproveitamento econômico de rejeito da serragem de granito”. Rochas de Qualidade. Granitos Mármore e Pedras Ornamentais. EMC. Editores Associados Ltda. São Paulo. Edição 123, Julho-Agosto, pg 98-108. 1995.
- GEISELER, J.** Steel slag – generation, processing and utilization. In Proceedings of the International Symposium on Resource Conservation and Environmental Technology. Aug/1995.
- GEISELER, J.** "Slag - Approved Materials for a better Future", In: International Symposium on the Utilization of Metallurgical Slag. China.16-19 November, 1999.
- GOLDRING, D. C.; JUCKES, L. M.** Petrology and Stability of Steel Slags,Ironmaking and Steelmaking, London, v. 24, n. 6, p. 447-456, 1997.
- GEYER,T.R., DAL MOLIN,D., VILELA, A.C.F.** Possibilidades e fatores limitantes da reutilização de Escórias de Aciaria na Construção Civil, In: Anais do 51º Congresso anual da ABM – Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais,. Pp.305-314. v.4. Porto Alegre. 1996.
- GUMIERI, A. G.; MOLIN, D. C. C. D.; VILELA, A. C. F.** Avaliação da atividade pozolânica da escória de aciaria. São Paulo: 59º Congresso Anual da ABM – Internacional, 2004.
- GUMIERI, A.G.** Estudo da Viabilidade Técnica da Utilização de Escórias de Aciaria do Processo LD como Adição em Cimentos. Porto Alegre: 2002. 226 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- GUTT, W.** Manufacture of cement from industrial byproducts. Chemistry and Industry, London, n. 13, p. 189-197, feb. 1971.
- IBRAM** – Instituto Brasileiro de Mineração e Meio Ambiente. Gráfica Oficial de Brasília, Brasília. 1992.
- IBS** – “Estatísticas da Siderurgia”. Ministério das Minas e Energia. Anuário 1995 e 1996. Brasília, 1996. Vol. Único.
- IBS** -. A siderurgia em números. RJ/ 1998 e 2009.

- IBS** -. Estudo sobre Aplicações de Escórias Siderúrgicas. Rio de Janeiro, 1999. 117 p. Relatório do estudo sobre aplicações de escórias siderúrgicas no Brasil e em oito outros países. Elaborado por Arthur D. Little e Setepla Tecnometal Engenharia Ltda.
- IBS** –. Anuário Estatístico da Siderurgia Brasileira. 2006. Brasil.
- IBS** - Uso da escória de aciaria é debatido no RJ. Canal de notícias, Instituto Brasileiro de Siderurgia, Brasil, 09/08/2007. Disponível em: <<http://www.ibs.org.br/noticias.asp>>. Acessado em 06/05/2008
- IBS** - Relatório de sustentabilidade 2007. Biblioteca, Instituto Brasileiro de Siderurgia, Brasil, 2007. Disponível em: <http://www.ibs.org.br/balanco_social2.asp>. Acesso em 14/03/2008
- IPT** - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. “Catálogo das Rochas Ornamentais do Estado do Espírito Santo”. 1ª Edição. S. Paulo. 1993, 81p.
- JACOMINO, V.M.F.; CASTRO, L.F.A.; RIBEIRO, E.D.L.; LEÃO, M.M.D.; SOUZA, C.M.; GOMES, A.M.; ALMEIDA, M.L.B. LOPES, L.E.F.** Controle Ambiental das Indústrias de Produção de Ferro-Gusa em Altos Fornos a Carvão Vegetal – Projeto Minas Ambiente. Segrac Editora e Gráfica Limitada. ISBN 85-88669-05-6. 302p., 2002.
- JOHN, V.M.; ROCHA, J.C.; SAVASTANO, H.; CINCOTTO, M. A.** “Conclusões”. In: Workshop Reciclagem e Reutilização de Resíduos como Materiais de Construção civil. Departamento de Engenharia Civil – PCC – USP. São Paulo, Novembro, 1996.
- JOHN, V. M.** Cimento de escória ativada com silicatos de sódio. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil, Universidade de São Paulo. 1995.
- LEA, F.M.** The chemistry of cement and concrete. London: Edward Arnold Ltda 1970. 727 p. (3ª ed.).
- LÓPEZ, F. A.; FORMOSO, A.; MEDINA, F.** Escórias LD, coproductos de la indústria siderúrgica. 1ª parte. Composición tratamientos e aplicaciones. Revista de Metalurgia, v.25. 1989.
- MACHADO, A.T.** Estudo comparativo dos métodos de ensaio para avaliação da expansibilidade das escórias de aciaria. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, USP, São Paulo, Brasil, 2000.

- MACKENZIE, R. C.** Thermochin. Acta. 1979.
- MAGALHÃES, A. G.** "Caracterização e análise macro e microestrutural de concretos fabricados com cimento contendo escórias de alto forno". MG. Dezembro. 2007.
- MEHTA, K.; MONTEIRO, P.** "Estrutura e propriedades do concreto". 17ª Edição. São Paulo: Editora PINI, 1994. Vol. 1.
- MEHTA, P.K e MALHOTRA V.M.** Pozzolanic and cementitious materials. Amsterdam: Advances in Concrete Technology, v. 1, 1996. 191p.
- MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.** O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, v. 6, n. 2, p. 303-313, 2002.
- MÖLLER, L. M.; BARROS, R. T. V.** "Limpeza Pública". *In*: Manual de Saneamento e Proteção Ambiental para os Municípios. 1995. p. 183.
- MONTGOMERY, D. G.; WANG, G.** Preliminary laboratory study of steel slag for blended cement manufacture. Materials Forum. N 15. 1991.
- MOTZ, H.; GEISELER, J.** Products of steel slags in opportunity to save natural resources. Waste Management, Pergamon Press, v. 21, p. 285-293, 2001.
- 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.
- NASCIMENTO, J.F.** Estudo da Redução da Expansibilidade em Escória de Aciaria para Uso em Pavimentação Rodoviária. Dissertação de Mestrado, 138p., Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Belo Horizonte, Brasil, 2003.
- NETO, A. A. M.** Estudo da retração em argamassa com cimento de escória ativada. São Paulo, 2002. 161 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo, 2002.
- NEVILLE, A. M.** Propriedades do concreto. 2. ed. São Paulo: PINI, 1997.

- OLIVEIRA, P.E.** Utilização de escórias de aciaria na fabricação de cimento. Belo Horizonte, 2000. 82 p. Trabalho apresentado para a Disciplina de Processos Metalúrgicos para Controle Ambiental. UFMG/ Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas.
- PERA, J.** Design of a novel system allowing the selection of an adequate binder for solidification/stabilization of wastes. *Cement and Concrete Research*, v. 27, n. 10, p. 1533-1542, 1997.
- PEREIRA, E.A.C.** “Aspectos técnicos da gestão de resíduos nas indústrias siderúrgicas integradas a coque”. *Revista Metalurgia e Materiais*, SP, 1995. Ed. Melhoramentos. V 51. Nº 438, Fevereiro, pp 122-128.
- PIRET, J.** Utilization of LD slag by reduction in the liquid state production of portland clincker and hot metal. 1978.
- POLESE, M. O; RODRIGUES, G. L. C., SILVA, M. R.** Caracterização microestrutural as Escória de Aciaria. In: *Revista Matéria*, Rio de Janeiro, v.11, n.4, pp. 444-454, 2006.
- RIBEIRO, R. C. C. ; CARRISSO, R. C. C. ; CARVALHO, M. R. S.** Aplicação de Feldspatos Extraídos de Resíduos de Pedreiras de Granito nas Indústrias de Cerâmica e Vidro, Buscando-se as Tecnologias Limpas. In: XII jornada de iniciação científica do Cetem, 2004, Rio de Janeiro. XII Jornada de Iniciação Científica do CETEM, 2004.
- ROCHAS DE QUALIDADE.** Granitos, Mármore e Pedras Ornamentais. “Como usar mármore e granito sem ferir a natureza”. São Paulo. Edição 102, pg 82-83. Julho/Agosto/Setembro. 1990.
- ROCHAS DE QUALIDADE.** Granitos, Mármore e Pedras Ornamentais. Pó de rocha, a solução para solos improdutivos”. São Paulo. Edição 107, pg 73. Outubro/Novembro/Dezembro. 1991.
- SAUTEREY, R.** Allocucion d’ouverture. In: *Colloque International Sur L’Utilization des Sous - Produits et Déchets Dans le Genie Civil*, Paris, 1978. Proceedings Paris, Aaieenpc, 1978. V. 1. p 37 - 42.
- SÉRGIO, A. C. S.** “Caracterização do Resíduo da Serragem de Blocos de Granito. Estudo do Potencial de Aplicação na Fabricação de Argamassas de Assentamento e de Tijolos de Solo-Cimento”. UFES. Brasil. 2000.
- SILVA, J. B. et al.** Incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas. *Cerâmica*, v.51, n.320, p.325-330, 2005.

- SILVA, S. A. C.** Caracterização do resíduo da serragem de blocos de granito: Estudo do Potencial de Aplicação na Fabricação de Argamassas de Assentamento e de Tijolos de Solo-Cimento. 1998. 179 p. dissertação de Mestrado - Núcleo de Desenvolvimento em Construção Civil – NDCC. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 1998.
- SOBOLEV, K.;ARIKAN, M.** “ High Volume Mineral Additive for Eco-Cement”. American Ceramic Society Bulletin. USA. 2002.
- THOMAS, G.H.** Expériences britanniques d'utilisation des scories LD comme revêtements routiers. Révue de Métallurgie. Paris/1978.
- UCHIKAWA, H.** Effect of blending components on hydration and structure formation. In: Proceedings of 8th International Congress of the chemistry of cements. Rio de Janeiro.1986.
- VERBECK, G. J.; HELMUTH, R. H.** Structure and physical properties of cement paste. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 5., 1968, Tokyo.
- VERMA, R.** “ Steel Slag Cement”. Australian Steel Services. Australia. 1995.
- VIKLUND-WHITE, CRISTINA; YE, GUOZHU.** Publicação, reprodução, execução: direitos autorais. In: MEFOS. The foundation for metallurgical research.1.San Sebastian. 5-9 sept.1999. Proceedings of I MEFOS, The foundation for metallurgical research. San Sebastian. 1999. p. 337-345.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA DAS NORMAS TÉCNICAS E MÉTODOS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

DIN 1164 – Special Cement – Part 10: composition, requirements and conformity evaluation for special common cement. Germany. 2005.

EN 197 - 3 – Cement – Part 3: composition specifications and conformity criteria for low heat common cements. Portugal. 2000.

NBR NM 13 – Norma Mercosul para Óxido de Cálcio Livre. Montevidéu.2004.

NBR NM 15 – Norma Mercosul para Resíduo Insolúvel. Montevidéu.2004.

NBR NM 16 – Norma Mercosul para Anidrido Sulfúrico. Montevidéu.2004.

NBR NM 18 – Norma Mercosul para Perda ao Fogo. Montevidéu.2004.

NBR NM 20 – Norma Mercosul para Anidrido Carbônico. Montevidéu.2004

NBR NM 23 – Norma Mercosul para Massa Específica. Montevidéu.2001.

NBR NM 26 – Norma Mercosul para classificação de amostra. Montevidéu.2001.

NBR NM 43 – Norma Mercosul para Superfície Específica. Montevidéu.2003.

NBR NM 44 – Norma Mercosul para Teor de Argila. Montevidéu.2003.

NBR NM 46 – Norma Mercosul para Material Pulverulento. Montevidéu.2003.

NBR NM 52 – Norma Mercosul para Massa Específica. Montevidéu.2003.

NBR NM 65 – Norma Mercosul para Tempo de Pega. Montevidéu.2003.

NBR NM 76 – Norma Mercosul para Superfície Específica. Montevidéu.2003.

NBR NM 137 – Norma Mercosul para Impurezas da água. Montevidéu.2003.

NBR NM 248 – Norma Mercosul. Composição Granulométrica. Montevidéu.2003.

NBR 5732 – Adição de Escória em Cimento Portland Comum. 1980.

NBR 5735 – Adição de Escória em Cimento Portland de alto forno. 1991.

NBR 5739 – Determinação da resistência à compressão axial. 1994

NBR 5752 – Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland – índice de atividade pozolânica com cimento. Rio de Janeiro, 1992.

NBR 5753 – Método de determinação de atividade pozolânica em cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro, 2010.

NBR 6118 – Qualidade da água para concretos. 1984

NBR 6474 – Determinação da massa específica do cimento. 1984

NBR 7211 – Para classificação granulométrica dos agregados. RJ. 2005.

NBR 7215 – Cimento Portland. Determinação da resistência à compressão. 1996.

- NBR 7216** – Procedimento de amostragem. 1987
- NBR 7217** – Distribuição do módulo de finura do agregado. 1987.
- NBR 7218** – Determinação do teor de argilas em torrões. 1987.
- NBR 7219** – Determinação do material pulverulento de agregado.1982
- NBR 7220** – Determinação da impureza orgânica dos agregados.1982
- NBR 7222** – Determinação da resistência à tração por compressão diametral. 1983.
- NBR 7224** – Determinação da área específica do cimento. 1984
- NBR 7251** – Determinação da massa unitária em estado solto. 1982.
- NBR 7810** – Determinação da massa unitária em estado compactado.1984
- NBR 9202** – Determinação do resíduo de cimento na peneira 0,044 mm.1985
- NBR 9774** – Reatividade potencial de agregado.1987.
- NBR 9776** – Determinação da massa específica do agregado.1987
- NBR 9777** – Determinação da absorção, massa específica e porosidade.1987
- NBR 9778** – Determinação da absorção, porosidade e massa específica.1987
- NBR 9917** - Determinação de Cloretos e Sulfatos de Agregados.1984.
- NBR 9941** – Determina procedimentos para redução das amostras. 1991.
- NBR 10.004** – Amostragem de Resíduos Sólidos. 2004.
- NBR 10.005** - Determina Procedimento para Ensaio de Lixiviação.2004
- NBR 10.006** - Determina Procedimento para Ensaio de Solubilização.2004
- NBR 10.007** – Classificação dos resíduos sólidos. 2004.
- NBR 11.579** – Determinação de resíduo na peneira 0,075 mm. 1991.
- NBR 11.580** – Determinação da água da pasta de cimento. 1991.
- NBR 11.581** – Determinação do início e fim de pega para o cimento. 1991.
- NBR 11.582** – Determinação da Expansibilidade “Le Chatelier” para cimento. 1991.
- NBR 12.006** – Determinação do Calor de Hidratação de Cimento. 1990
- NBR 13.116** – Classificação de Cimento Quanto ao Calor de Hidratação.1999.
- NBR 14000** – Gestão Ambiental. 1996.
- ISO** – Gestão da Qualidade Total. ISO 9.000.
- ISO** - Gestão Ambiental. ISO 14.000.