UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

MATHEUS MARTINI

Avaliação do potencial de expansão de agregados siderúrgicos através da
Difratometria de Raios X e Método de Rietveld

Lorena – SP
2015

MATHEUS MARTINI

Avaliação do potencial de expansão de agregados siderúrgicos através da Difractometria de Raios X e Método de Rietveld

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos.

Orientador: Dr. Fernando Vernilli Júnior

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP
Março, 2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Martini, Matheus

Avaliação do potencial de expansão de agregados siderúrgicos através da Difractometria de Raios X e Método de Rietveld / Matheus Martini; orientador Fernando Vernilli - versão. reimpr., corrigida. - Lorena, 2015.
175 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2015
Orientador: Fernando Vernilli

1. Siderurgia. 2. Escória de aciaria. 3. Expansibilidade. 4. Método de Rietveld. 5. Difractometria de Raios X. I. Título. II. Vernilli, Fernando, orient.

Dedico este trabalho aos meus pais Eni e Luiz Carlos, a minha irmã, Paula, minha namorada Layanne e em memória de minha avó Maria Lígia.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me permitido que tudo isso acontecesse, ao longo de minha vida. Por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

A minha família, aos meus pais Luiz Carlos Martini e Eni L. C. Martini, fonte de meu caráter e essência. Obrigado a minha irmã, Paula Martini, que nos momentos de minha ausência dedicados ao estudo, sempre fez entender que o futuro é feito a partir da constante dedicação no presente.

Em memória de minha avó Maria Lígia, agradeço-a através deste pequeno conto:

Lembro-me no primeiro dia que cheguei a Lorena, em uma tarde de domingo de 2007, após uma breve chuva de verão. Sentei-me na varanda e pus-me a lamentar os cinco e longos anos que passaria em minha terra natal a qual voltara para estudar engenharia de materiais. Minha avó, para me acalantar disse:

- Filho, esta é a sua missão: estudar e se formar engenheiro. E a minha missão é te dar todo o suporte que precisar. Irei morrer feliz e sossegada quando você estiver formado e trabalhando.

Hoje, sete anos vividos, além da graduação finalizamos um curso de mestrado e para deixá-la orgulhosa, meu emprego tão desejado. Minha avó, nossa promessa foi cumprida, fizemos nossa parte, e você foi minha inspiração!

Agradeço minha namorada por partilhar esta etapa comigo. De um amor benevolente, sempre estive ao meu lado, confiou em mim seus maiores e mais intensos sentimentos. Estamos vencendo juntos.

Agradeço a Escola de Engenharia de Lorena, USP, pelo corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais que me deu todo o suporte teórico para iniciar o projeto de mestrado.

A CAPES, por fomentar minha bolsa de estudos me dando condições financeiras para viver dignamente.

Ao Professor Dr. Fernando Vernilli, pela orientação e pelo enorme aprendizado que tive como profissional nos permitindo transpassar limites cultivando uma maravilhosa amizade, tendo-o como exemplo para meus caminhos. Sem ele, não teria realizado este importante projeto e conhecido excelentes profissionais que me tornaram mais experiente a cada dia que se passou.

Agradeço aos colegas Sidiney Nascimento, Gerente Geral de Processos Siderúrgicos e André Tarcizo de Oliveira, Coordenador de Gestão de Resíduos, da Companhia Siderúrgica Nacional. Eles permitiram-me que eu realizasse este trabalho que abriu mais oportunidades na parceria entre USP Lorena e CSN, e também, por me permitir a aprender

um pouco mais sobre a siderurgia e a importância da gestão de resíduos sobre a cadeia produtiva dos aços.

Ao Supervisor de Planta da Harsco Metals de Volta Redonda, Alexander Leal, o qual, atuou pacientemente como um excelente professor me ensinando importantes ensaios com os materiais que trabalhamos, além de me auxiliar nas medições dos ensaios diários, quando eu não podia realizar. Quero agradecer também a Érica Loureiro, Engenheira de Coprodutos, que permitiu disponibilizar os equipamentos para a realização das etapas de meu mestrado.

Ao Luis Gustavo Pereira Ferroni que realizou as medidas de TG e DSC no CPTEC – INPE contribuindo muito para este trabalho.

A PANalytical, especialmente ao Dr. Luciano Gobbo que me ensinou os fundamentos da análise por DRX e as principais técnicas que me permitiram atingir o objetivo deste trabalho.

“If I had an hour to solve a problem I’d spend 55 minutes thinking about the problem and 5 minutes thinking about solutions”.

(Albert Einstein, 14 de Março de 1879)

RESUMO

MARTINI, M. **Avaliação do potencial de expansão de agregados siderúrgicos através da Difractometria de Raios X e Método de Rietveld.** 2015. 175 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

A escória de aciaria LD é um coproduto originado do refino do ferro gusa em aço e da metalurgia secundária, sendo gerado, em média, uma quantidade de aproximadamente 120 kg/t de aço produzido. Assim como as escórias de alto-forno, que são utilizadas como matéria-prima para a fabricação do cimento, as escórias de aciaria LD, após beneficiamento (chamadas de agregados siderúrgicos), possuem diversas aplicações, tais como: artigos de concreto, diques marítimos, tratamentos de efluentes, lastro ferroviário, base e sub-base para pavimentos de rodovia, corretivo de solos, entre outros. Entretanto, este material possui compostos (CaO e MgO quando livres, Fe^0 , FeO e mCaO.nSiO_2) que sofrem reações quando exposto ao ambiente, provocando expansão e desintegração dos materiais onde é aplicado, sendo necessária a estocagem em pátios para cura ou envelhecimento e consequente minimização da expansão. Atingido um determinado tempo de envelhecimento, o agregado é avaliado sob o ponto de vista do potencial de expansão para que, a partir dos resultados obtidos, seja ainda mantido sob cura ou destinado à sua aplicação. Os métodos mais comuns que avaliam a expansão de escórias de aciaria são o PTM-130/78, JIS A 5015/92 e o ASTM D4792/00. No Brasil, atualmente, o ensaio PTM-130 é o mais utilizado pelo Departamento de Estradas de Rodagem, entretanto o método leva 14 dias para obtenção dos resultados, que em geral são pouco detalhados sobre o comportamento da escória. Desta forma, o presente trabalho buscou correlacionar o método de avaliação do potencial de expansão volumétrica da escória de aciaria LD com a concentração de determinados compostos, quantificados através da difratometria de raios X em pó e o método de Rietveld, respectivamente. Buscou-se, também, compreender a influência dos diferentes compostos sobre a expansibilidade.

Palavras-chave: Siderurgia, escória, expansibilidade, método de Rietveld, difratometria de raios X.

ABSTRACT

MARTINI, M. **Evaluation of potential for expansion of steel slag aggregates through X-ray diffractometry and Rietveld Method.** 2015. 175 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

BOF slag is a byproduct originated from the hot metal refining to steel and its subsequent types of secondary metallurgy processes, being generated, on average, an amount about 120 kg/t of steel. Similar to blast furnace slag which is used as raw material for the manufacturing of cement, BOF slag, after treatment (so-called of steel slag aggregates), has many applications such as: concrete components, marine docks, effluent treatment, ballast, road and highways base, correction of soil, among others. However, BOF slag is composed by chemical products (such as free CaO and MgO, Fe^0 , FeO and $m\text{CaO}.n\text{SiO}_2$) which suffer expansive reactions when exposed to the atmosphere, causing expansion and disintegration of the materials where it is applied. Therefore, it is required some temporary storage for curing or aging to minimize the volumetric instability that is evaluated through the potential of expansion. Depending on the volumetric expansion results, steel slag aggregates may be approved or disapproved according to a specified limit that will allow to be used or not. The most common methods to evaluate the expansion of BOF slags are the PTM-130/78, JIS A 5015/92 and ASTM D4792:2013. In Brazil, PTM-130 test is currently the most used by the department of highways. This method spends 14 days to obtain the result that generally shows few details about the behavior. Thus, the present study has the purpose of correlating the traditional method of evaluation with the one of X-ray diffraction in powders associated to the Rietveld Method. Another goal is to understand the influence of different compounds on expansion.

Keywords: Steel industry, BOF slag, expansion, Rietveld method, x-ray diffractometry

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Dados estatísticos da produção total de resíduos das siderúrgicas associadas...	22
Figura 2 – Pavimento que sofreu fissuração devido à aplicação de escória não inertizada.	24
Figura 3 - Carro Torpedo da UPV.	26
Figura 4 - (a) <i>Tow-car</i> recebendo aço do Conversor LD e (b) Pote de escória.	27
Figura 5 - Basculação do pote de escória (a) no estado líquido no Pátio de Escória Quente e (b) pastosa na SAC.	27
Figura 6 - Vagões Basculantes, BA's, transportando escória para a HM.	29
Figura 7 - (a) Silo Separador e (b) Traseiro de Planta.	29
Figura 8 - (a) Planta separadora e (b) Planta SAPORO.	30
Figura 9 - Conversor LD.	31
Figura 10 - Sequência de operação do conversor a oxigênio tipo LD ou BOF, adaptado de Introdução aos Processos de Refino Primário dos Aços nos Convertedores a Oxigênio - ABM (2006).	32
Figura 11 - Conversor a oxigênio tipo LD ou BOF, separação entre o aço líquido e a escória de aciaria líquida com tampão esférico flutuante.	33
Figura 12 - Micrografia de escória de aciaria LD via MEV.	35
Figura 13 - Micrografia de escória de aciaria LD.	36
Figura 14 – À esquerda agregado superficialmente hidratado ao lado de um agregado siderúrgico colapsado por hidratação.	36
Figura 15 - Diagrama de fases do sistema binário CaO-SiO ₂	42
Figura 16 - Corpo de prova para o ensaio PTM-130	44
Figura 17 - Banho Maria elétrico utilizado para determinação da expansão das amostras de escória de aciaria.	44
Figura 18 - Representação do equipamento para ensaio de expansão em água.	45
Figura 19 - Resultado da comparação dos três métodos para um p-valor de 0,48 e em termos de (a) expansão mínima, máxima e média; (b) desvio-padrão e (c) coeficiente de variação.	48
Figura 20 - Representação do espectro eletromagnético.	49
Figura 21 - Ilustração esquemática de um tubo de raios X e de seus componentes.	50

Figura 22 - Espectro de radiação (a) contínua e (b) característica.	51
Figura 23 - Representação ilustrativa da geração das radiações $K\alpha$ e $K\beta$	51
Figura 24 - Forma esquemática do fenômeno de difração de raios X (Lei de Bragg).	52
Figura 25 - Geometria parafocal Bragg-Brentano.	53
Figura 26 - Difratorômetro comercial tradicional com uma configuração clássica Bragg-Brentano.	55
Figura 27 - Influência da fenda <i>soller</i> no perfil do pico.	56
Figura 28 - Influência da temperatura na intensidade dos picos.	59
Figura 29 - Ilustração esquemática do espalhamento de raios X causado pelo átomo.	60
Figura 30 - (a) Estrutura bidimensional de dois tipos de átomos distintos e (b) Planos de reflexão para ambos os tipos de átomos.	61
Figura 31 – Exemplos dos espectros refinados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra.	75
Figura 32 - Diagrama de materiais e métodos abordados.	81
Figura 33 - (a) Recebimento do lote e (b) Beneficiamento (britagem e peneiramento).	82
Figura 34 - Homogeneização das amostras parciais.	82
Figura 35 - Pilhas Chevron dos agregados siderúrgicos condicionados.	82
Figura 36 - Imagem ilustrativa da alíquota de 70 kg para quarteamento.	84
Figura 37 - Documentação fotográfica dos (a) cilindros, (b) processo de compactação e (c) corpo de prova confeccionado.	86
Figura 38 - Aparelhagem utilizada para a realização das leituras de expansão.	87
Figura 39 – Corpos-de-prova submersos no ensaio expansão.	87
Figura 40 – Aspecto do corpo-de-prova desmoldado após o 14º dia de expansão.	88
Figura 41 - Interface gráfica do programa HighScore Plus da PANalytical na qual estão ilustrados um difratograma obtido da leitura, logo abaixo o diagrama das diferenças entre o difratograma calculado e observado (<i>Additional Graphics</i>), à direita os candidatos possíveis (<i>Candidates</i>) e acima o campo de candidatos a serem aceitos (<i>Pattern List</i>).	91
Figura 42 - Algoritmo estratégico para identificação das fases proposto pelo programa HighScore Plus.	92
Figura 43 - Fluxograma esquemático das etapas de refinamento dos difratogramas.	94

Figura 44 – Correlação entre PF e tempo de envelhecimento.	98
Figura 45 – Agregado virgem: resultados de DSC (Fluxo de calor) e TG (percentual de massa) em função da temperatura.	99
Figura 46 – Variação do teor de ferro em função do tempo de envelhecimento.	100
Figura 47 - Variação da intensidade de fluxo de calor em função do tempo para Ca(OH)_2 e CaCO_3	101
Figura 48 - Variação de massa em função do tempo para Ca(OH)_2 e CaCO_3	102
Figura 49 – Diagrama de TG / DSC do agregado 1 com 1 mês de envelhecimento.	102
Figura 50 – Diagrama de TG / DSC do agregado 1 com 2 meses de envelhecimento.	103
Figura 51 – Diagrama de TG / DSC do agregado 1 com 3 meses de envelhecimento.	103
Figura 52 – Diagrama de TG / DSC do agregado 1 com 4 meses de envelhecimento.	104
Figura 53 – Diagrama de TG / DSC do agregado 1 com 5 meses de envelhecimento.	104
Figura 54 – Diagrama de TG / DSC do agregado 1 com 6 meses de envelhecimento.	105
Figura 55 - Comparação da perda de massa por PF e TG.	106
Figura 56 – Distribuições granulométricas do Agregado 1 em função do tempo de envelhecimento.	107
Figura 57 - Curva de densificação máxima em função do teor da umidade adicionada para vários agregados envelhecidos.	108
Figura 58 – Evolução do potencial de expansão dos agregados siderúrgicos em função do tempo de envelhecimento.	109
Figura 59 - Difrátogramas obtidos das amostras Pré-PTM em função do tempo de envelhecimento.	111
Figura 60 - Ampliações das regiões demarcadas no difratograma da Figura 59.	112
Figura 61 – Teor de CaO , calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados COD, em função do tempo de envelhecimento.	113
Figura 62 – Teor de Ca(OH)_2 , calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados COD, em função do tempo de envelhecimento.	114
Figura 63 – Teor de CaCO_3 , calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados COD, em função do tempo de envelhecimento.	114
Figura 64 – Teor de Ca_2SiO_4 , calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados COD, em função do tempo de envelhecimento.	115

Figura 65 – Teor de $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,55}\text{Al}_{0,44}\text{O}_5$, calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados COD, em função do tempo de envelhecimento.	115
Figura 66 – Teor de Fe, calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados COD, em função do tempo de envelhecimento.	116
Figura 67 – Teor de $\text{Fe}_{0,957}\text{O}$, calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados COD, em função do tempo de envelhecimento.	116
Figura 68 – Teor de $\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$, calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados COD, em função do tempo de envelhecimento.	117
Figura 69 – Teor de SiO_2 , calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados COD, em função do tempo de envelhecimento.	117
Figura 70 – Teor de amorfo, calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados COD, em função do tempo de envelhecimento.	118
Figura 71 - Diagrama da expansão média acumulada no 14º dia, E_{14} , em função do tempo de envelhecimento do agregado 1.	119
Figura 72 - Parâmetros de qualidade de refinamento em função do tempo de envelhecimento.	120
Figura 73 – Teor de CaO, calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados ICSD, em função do tempo de envelhecimento.	121
Figura 74 – Teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados ICSD, em função do tempo de envelhecimento.	121
Figura 75 – Teor de CaCO_3 , calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados ICSD, em função do tempo de envelhecimento.	122
Figura 76 – Teor de Ca_2SiO_4 , calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados ICSD, em função do tempo de envelhecimento.	122
Figura 77 – Teor de $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,55}\text{Al}_{0,44}\text{O}_5$, calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados ICSD, em função do tempo de envelhecimento.	123
Figura 78 – Teor de Fe, calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados ICSD, em função do tempo de envelhecimento.	123
Figura 79 – Teor de $\text{Fe}_{0,957}\text{O}$, calculado por refinamento Rietveld utilizando banc.	124
Figura 80 – Teor de $\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$, calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados ICSD, em função do tempo de envelhecimento.	124
Figura 81 – Teor de SiO_2 , calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados ICSD, em função do tempo de envelhecimento.	125
Figura 82 – Teor de amorfo, calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados ICSD, em função do tempo de envelhecimento.	125

Figura 83 - Parâmetros de qualidade de refinamento em função do tempo de envelhecimento.....	126
Figura 84 – Documentação fotográfica e MEV/EDS do agregado 3 virgem.	127
Figura 85 – Documentação fotográfica e MEV/EDS agregado 3 com 1 mês de envelhecimento.....	129
Figura 86 – Documentação fotográfica e MEV/EDS do agregado 3 com 2 meses de envelhecimento.....	130
Figura 87 – Documentação fotográfica e MEV/EDS do agregado 3 com 3 meses de envelhecimento.....	131
Figura 88 – Documentação fotográfica e MEV/EDS do agregado 3 com 4 meses de envelhecimento.....	132
Figura 89 – Documentação fotográfica e MEV/EDS do agregado 3 com 5 meses de envelhecimento.....	133
Figura 90 – Documentação fotográfica e MEV/EDS do agregado 3 com 6 meses de envelhecimento.....	134
Figura 91 – Resultados de <i>best-subsets</i> utilizando os resultados de refinamento Rietveld considerando o banco de dados COD.....	136
Figura 92 - Resultados de regressão múltipla do modelo melhor ajustado.	137
Figura 93 - Resultados ANOVA entre E_{14-COD} e E_{14}	137
Figura 94 – Superposição do modelo matemático E_{14-COD} com os resultados de E_{14}	138
Figura 95 - Resultados de <i>best-subsets</i> utilizando os resultados de refinamento Rietveld considerando o banco de dados ICSD.	139
Figura 96 – Resultados de regressão múltipla do segundo modelo ajustado.....	139
Figura 97 - Resultados ANOVA entre $E_{14-ICSD}$ e E_{14}	140
Figura 98 - Resultados de regressão múltipla do parcimonioso modelo ajustado.....	141
Figura 99 – Resultados ANOVA entre $E_{14-ICSD_p}$ e E_{14}	141
Figura 100 – Comportamento dos modelos $E_{14-ICSD}$ com os resultados de E_{14}	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Rotas de refino secundário por família de aço.....	28
Tabela 2 -	Fases mineralógicas típicas das escórias de aciaria LD, segundo MACHADO, 2000	34
Tabela 3 -	Características das espécies químicas antes e depois da hidratação (WEAST, 1991)	37
Tabela 4 -	Produtos formados na oxidação/hidratação do ferro metálico presente nas escórias	40
Tabela 5 -	Transformação do silicato de cálcio em função da temperatura de resfriamento (SEKI et al., 1986; TAYLOR; 1997; LEA, 1970)	41
Tabela 6 -	Distribuição granulométrica das escórias de aciaria para o ensaio de expansão (JIS A 5015, 1992).....	46
Tabela 7 -	Métodos laboratoriais de determinação do potencial de expansão das escórias de aciaria utilizados na avaliação experimental (Oliveira, 2006).....	47
Tabela 8 -	Características dos anodos mais comuns	50
Tabela 9 -	Identificação das amostras para MEV/EDS.	83
Tabela 10 -	Identificação das amostras para FRX, TG/DSC.....	89
Tabela 11 -	Condições instrumentais utilizados nas coletas dos difratogramas.	90
Tabela 12 -	Composição química dos agregados siderúrgicos em função do tempo.	97
Tabela 13 -	Fases identificadas nos agregados siderúrgicos após difratometria de raios X.	110

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	22
2	JUSTIFICATIVAS	23
3	OBJETIVO.....	25
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
4.1	Geração da escória de aciaria.....	25
4.2	Processo LD	31
4.3	Características da escória de aciaria LD	33
4.4	Comportamento de expansibilidade do CaO	37
4.5	Comportamento de expansibilidade do MgO	39
4.6	Comportamento de expansibilidade do FeO.....	40
4.7	Expansão devido à transformação alotrópica de C ₂ S	41
4.8	Método para avaliação da expansibilidade de escória de aciaria.....	43
4.8.1	Método Pennsylvania Teste – PTM-130	43
4.8.2	Método JIS A 5015	45
4.8.3	Método ASTM 4972/00.....	46
4.8.4	Comparação dos Métodos PTM-130, JIS A 5015 e ASTM 4972	46
4.9	Difratometria de Raios X.....	48
4.9.1	Raios X	48
4.9.2	Princípio.....	52
4.9.3	Difratômetro de raios X	54
4.9.4	Fatores interferentes na difração.....	57
4.9.4.1	Fator de Polarização.....	57
4.9.4.2	Fator de Lorentz.....	57
4.9.4.3	Fator de Temperatura.....	58
4.9.4.4	Fator de Espalhamento Atômico.....	59
4.9.4.5	Fator de Estrutura.....	60
4.9.4.6	Fator de Multiplicidade.....	62
4.9.4.7	Goniômetro	62
4.9.4.8	Dubleto K α e K β	62
4.9.4.9	Fluorescência secundária	63
4.9.4.10	Fendas	63
4.9.4.11	Tipo de radiação.....	64
4.9.4.12	Preparação de amostras.....	64
4.9.4.13	Superfície da amostra.....	65
4.9.4.14	Tamanho de partícula.....	65
4.9.4.15	Orientação preferencial.....	65
4.9.4.16	Espessura da amostra	66
4.9.4.17	Extinção	66
4.9.4.18	Transparência da amostra e absorção linear	67
4.9.4.19	Cristalinidade	67
4.9.5	Análise qualitativa	67
4.9.6	Análise quantitativa	68

4.9.6.1	Método de Rietveld	69
4.9.6.2	Perfil e intensidade do pico	70
4.9.6.3	Metodologia de refinamento	73
4.9.6.4	Fatores de qualidade de ajuste	76
4.9.6.5	Método de adição	78
4.9.6.6	Método do padrão interno	78
5	MATERIAIS E MÉTODOS	80
5.1	Geração de amostra-teste	80
5.2	Amostragem do Agregado 3	83
5.2.1	Análise microestrutural	83
5.3	Amostragem do Agregado 1	84
5.3.1	Determinação de umidade ótima e densidade máxima (Norma DNIT 049/94-ME)	85
5.3.2	Ensaio de expansão PTM-130.....	86
5.3.3	Preparação de amostras para DRX, FRX e TG/DSC.....	88
5.3.4	Análise por FRX	89
5.3.5	Análise termogravimétrica e termodiferencial por TG/DSC	89
5.3.6	Análise de fases por DRX.....	90
5.3.6.1	Refinamento pelo Método de Rietveld	93
5.3.7	Análise estatística dos resultados	95
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	97
6.1	Composição química (FRX)	97
6.2	Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	98
6.2.1	O comportamento das curvas medidas de TG e DSC	99
6.2.2	O comportamento dos agregados siderúrgicos com o tempo	101
6.3	Ensaio de Expansão	106
6.3.1	Análise granulométrica do Agregado 1	106
6.3.2	Densidade máxima e umidade ótima	107
6.3.3	Curvas de expansão.....	108
6.4	Difratometria de Raios X	109
6.5	Refinamento Rietveld	113
6.5.1	Base de dados COD	113
6.5.2	Base de dados ICSD.....	120
6.6	Microscopia MEV / EDS	126
6.7	Correlação Ensaio de Expansão / Refinamento Rietveld.....	134
6.7.1	Regressão múltipla com os resultados COD.....	136
6.7.2	Regressão múltipla com os resultados de ICSD	138
7	CONCLUSÃO	143
	REFERÊNCIAS	144
	ANEXO A - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE ESCÓRIA NA UPV - CSN.....	151
	ANEXO B - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DA ESCÓRIA NA HM.....	152
	ANEXO C – GERAÇÃO DE ESCÓRIA DE ACIARIA ENTRE JANEIRO E SETEMBRO DE 2011	153

ANEXO D – RESULTADOS DO ENSAIO DE COMPACTAÇÃO PROCTOR NORMAL	154
ANEXO E - RESULTADOS DO ENSAIO PTM – 130.....	157
ANEXO F –EXPANSÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO..	161
ANEXO E – RESULTADOS DO REFINAMENTO (BASE DE DADOS ICSD).....	162
ANEXO F – RESULTADOS DO REFINAMENTO (BASE DE DADOS COD)	169

1 INTRODUÇÃO

A geração de resíduos é inerente a todos os processos de manufatura de qualquer produto, podendo ocasionar impactos ambientais. No caso da indústria siderúrgica, há uma grande geração de resíduos, tais como finos e pós, escórias e lamas, mas que possuem valor agregado, sendo assim denominados coprodutos.

A escória de aciaria LD, chamada de agregado siderúrgico após seu beneficiamento, é gerada através do processo de refino do aço e formada por uma mistura de óxidos metálicos. O Instituto Brasileiro de Siderurgia, IBS, cita no anuário estatístico de 2012, ano base 2011, que foram gerados aproximadamente 19,25 milhões de toneladas, dos quais 59% eram escórias, 94% desta parte tiveram algum destino e somente 5% foram estocados. As principais aplicações foram em base e sub-base de estrada e produção de cimento, segundo o diagrama da Figura 1.

Figura 1 – Dados estatísticos da produção total de resíduos das siderúrgicas associadas.

2 JUSTIFICATIVAS

O desenvolvimento de pesquisas de caráter científico no Brasil tem contemplado, principalmente nas duas últimas décadas, experiências no reaproveitamento de resíduos industriais como subprodutos de valor agregado em outros sistemas produtivos. Esses trabalhos apresentam-se atrelados com o crescente desejo da sociedade em buscar alternativas ambientalmente sustentáveis para os rejeitos por elas produzidas.

A utilização ou reciclagem, sob a visão ambiental, traz benefícios representados pela diminuição das agressões ao meio ambiente – disposição de resíduos em aterros e extração predatória de recursos naturais como exploração de jazidas de agregados (MACHADO, 2000; ROHDE, 2002).

Além disso, a reutilização das escórias de aciaria interessa tanto às siderúrgicas quanto à sociedade em geral. As siderúrgicas têm a possibilidade de agregar valor ao seu subproduto, demonstrando compromisso social e com o meio ambiente. Já a sociedade tem a possibilidade de ganhos ambientais e econômicos (PENA, 2004).

Dentro da siderurgia, a escória de alto-forno (200 a 300 Kg/t aço) e escória de aciaria (116 a 120 Kg/t aço) são os resíduos sólidos de maior volume produzidos durante a fabricação do aço (MASUERO et al., 1998; IBS, 2002; PENA, 2004), muito embora estes valores possam variar em diferente parques siderúrgicos.

A escória de aciaria é um resíduo gerado no processo de fabricação de aço que após beneficiado apresenta propriedade físicas adequadas para diversas aplicações tais como: artigos de cimento, drenagem de fundação, piso de porão, calçadas e piso de garagens, viveiro em ostreicultura, diques marítimos, tratamentos de efluentes, lastro rodoviário, base e sub-base para pavimentação, estradas vicinais, gabiões, *rip rap* para contenção de taludes, asfalto ecológico, corretivo de solo, entre outros.

Entretanto, a principal limitação no uso da escória de aciaria pode ser a expansão ou instabilidade volumétrica, que em valores elevados, é uma característica indesejável para a utilização como, por exemplo, em camadas confinadas de pavimentos rodoviários causando fissuras ou rompimento da camada, conforme observado na Figura 2. Essa expansão, entre outros mecanismos, é provocada pela hidratação dos óxidos de magnésio e cálcio livres quando em contato com a água (MACHADO, 2000; ROHDE, 2002; PENA, 2004).

Figura 2 – Pavimento que sofreu fissuração devido à aplicação de escória não inertizada.

Imagem documentada pelo autor.

Pesquisas de Geiseler (1996) (apud RODRIGUES, 2007, p.3) mostram que tratamentos da escória de aciaria minimizam o efeito expansivo desses elementos e asseguram sua adequada qualidade no respectivo campo de aplicação.

O método do ensaio de expansão PTM-130/78 do Departamento de Transportes da Pensilvânia, EUA, foi adaptado pela maioria dos Departamentos de Estradas de Rodagem dos Estados do Brasil, no Estado de Minas Gerais, por exemplo, originou o ensaio DMA-1/DER-MG/92. Este ensaio consiste na imersão de corpos de prova cilíndricos compactados na energia Proctor normal, em um banho térmico com água a $71 \pm 3^\circ\text{C}$, por um período de sete dias, sendo feitas leituras diárias da variação volumétrica em função do aumento de altura do corpo de prova. Em seguida, os corpos-de-prova são retirados do banho térmico e encaminhados para uma estufa elétrica à mesma temperatura, de $71 \pm 3^\circ\text{C}$. O método de ensaio estabelece que o corpo-de-prova deve ser mantido na condição de “saturação” (não submersa) por mais sete dias, fazendo-se as leituras diárias da expansão por igual período. A percentagem de expansão volumétrica total é aquela obtida após os 14 dias. O limite estabelecido pelo DNIT-PRO 262/94 para cada ensaio é de 3% para expansão acumulada após os 14 dias de ensaio. Notadamente, estes ensaios demandam vários dias para sua conclusão.

3 OBJETIVO

O principal objetivo é desenvolver análises rápidas para a quantificação do potencial de expansão volumétrica de agregados siderúrgicos e, utilizando a técnica de difratometria de raios X em pó, associada ao método quantitativo de Rietveld, correlacionar as fases identificadas com o potencial de expansão.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Geração da escória de aciaria LD

Há dois tipos de escórias de aciaria, as geradas no conversor a oxigênio, processo LD e as geradas em forno elétrico a arco (EAF), sendo que as escórias produzidas em aciarias LD possuem maiores concentrações de CaO livre, enquanto que as produzidas em aciarias EAF têm maior concentração de MgO livre. Essas diferenças de concentrações são responsáveis pelo comportamento expansivo rápido nas escórias do tipo LD e lentas no tipo de escória EAF (MOTZ; GEISELER, 2001).

A composição química e as propriedades físico-químicas da escória de aciaria são influenciados pelos diferentes processos utilizados, por exemplo, o conversor LD (Linz e Donawitz), Desgaseificador a Vácuo (RH – Rurschtal-Heareus), Forno Panela (FP), Estação de Borbulhamento (EB), Forno Básico a Oxigênio (BOF – Basic Oxygen Furnace), o Forno de Arco Elétrico (EAF – Electric Arc Furnace) e o Siemens-Martin (OH – Open Heart).

Em particular, na Usina Presidente Vargas da Companhia Siderurgica Nacional, UPV-CSN, a escória de aciaria LD é proveniente dos Processos LD, FP, RH e EB.

A UPV-CSN está situada em Volta Redonda – RJ distante 127 km da cidade do Rio de Janeiro. A CSN possui uma área externa à UPV, situada no mesmo município, onde a empresa Harsco Metals & Minerals (HM) é a responsável pelo beneficiamento da escória, que contempla as seguintes etapas: separação magnética primária, britagem, peneiramento,

separação magnética secundária, classificação granulométrica, estocagem, cura, análise laboratorial e venda.

O fluxo de processo da escória de aciaria está sintetizado no Anexo A e Anexo B que representam, respectivamente, a geração na UPV e o beneficiamento na Harsco Metals & Minerals (HM). Os valores numéricos da escória gerada estão mostrados no Anexo C correspondentes ao período de Janeiro a Setembro de 2011.

O processo siderúrgico de obtenção do aço na UPV inicia-se no alto-forno com a produção do ferro gusa a partir da redução do minério de ferro. Após esse processo o gusa é levado aos conversores Linz-Donawitz (LD) na aciaria, através dos carros torpeda (CT), no qual é transformado em aço.

No CT, Figura 3, ocorre a primeira etapa de refino do ferro gusa, dessulfuração, e consequentemente a geração da primeira escória de aciaria. Nesse processo há a geração de duas escórias distintas. O primeiro processo é a escumagem do CT, que consiste na retirada da escória gerada no processo de dessulfuração com o auxílio de uma pá mecânica, e o seu transporte para o Pátio de Escória Quente (PEQ) através de uma pá carregadeira, onde é descarregada nas baias de escórias. Já o segundo processo de geração de escória ocorre no *Kish Pi* onde o CT camba para a remoção de escória remanescente transferência do ferro gusa na aciaria. Esta escória é resfriada por aspersão de água durante 24 h e depois é carregada nos vagões com destino à planta de beneficiamento (HM).

Figura 3 - Carro Torpeda da UPV.

Imagem cedida pela CSN.

Já na aciaria, o gusa continua sofrendo tratamentos para ser transformado em aço. Iniciando pelo refino primário, conversor, onde geram-se de 100 a 120 kg de escória por tonelada de aço, sendo assim é o processo de maior geração de escória de aciaria na UPV. Após o vazamento do aço do conversor na panela, Figura 4(a), a escória gerada neste

equipamento é basculada em potes de escória, Figura 4(b). Após seu enchimento (cerca de duas corridas), o pote é transportado via vagão ferroviário para o Pátio de Escória Sólida (SAC – antiga Superintendência de Aciaria) ou para o Pátio de Escória Quente, líquida, (PEQ) dependendo da sua fluidez, ou seja, essa escória receberá uma análise visual e assim classificada em líquida, líquida pastosa ou pastosa. As escórias classificadas como líquida e líquida pastosa são transportadas para o PEQ e a pastosa para a SAC. A Figura 5 (a) e (b) ilustra a escória líquida sendo basculada no PEQ e a escória pastosa sendo basculada na SAC, respectivamente.

Figura 4 - (a) Carro de transferência recebendo aço do Conversor LD e (b) Pote de escória.

(a)

(b)

Imagem cedida pela CSN.

Figura 5 - Basculamento do pote de escória (a) no estado líquido no Pátio de Escória Quente e (b) pastosa no pátio de escória sólida (SAC).

(a)

(b)

Imagem cedida pela CSN.

Após o refino primário, o aço passará pelo refino secundário – abordadas com mais detalhes em Martini (2011) – que pode englobar as seguintes operações: Forno Panela (FP), Estação de Borbulhamento (EB) e Desgaseificador à Vácuo (RH). A rota que o aço segue depende das suas especificações, como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1 - Rotas de refino secundário por graus de aço da CSN UPV.

Família de Aço	2xxx	4xxx	5xxx	6xxx	7xxx
Refino Secundário	Qualquer equipamento	RH	FP	FP e RH	Qualquer equipamento

Após o refino secundário o aço é transportado para o lingotamento contínuo através de painéis de aço com o auxílio de ponte rolante. O aço é então transformado em placas e a sobra na panela, aço residual e escória proveniente do refino secundário, é basculada em potes de escória que são levados para a SAC.

Dentre os processos de geração de escória sólida, os processos FP, RH e EB são os maiores geradores, entretanto há outros que também geram escórias sólidas, tais como: limpeza do FP, RH, EB, do poço do conversor e limpeza do corte de sucata. Essa escória sólida gerada é transportada para o PEQ através de caminhões fora de estrada. Também há geração de escória no processo de *boleamento de gusa sólido*¹, limpeza de vagões basculantes (BA's) e escória da baía de emergência do Alto-Forno #2, que são levados diretamente para a HM.

As escórias basculadas tanto nas baias da SAC quanto nas baias do PEQ serão, também, levados para a HM. Entretanto, estas escórias sofrem um processo de resfriamento ao ar, em torno de 30h na PEQ e 60h na SAC, e a seguir são transportadas para a HM por meio dos BA's, Figura 6.

Ao chegar à HM a escória é basculada nas baias de recebimento. Posteriormente é transportada para um silo separador, Figura 7(a), através de pá carregadeira, onde são separadas as frações maiores e menores que 6". A fração maior que 6" é depositada no traseiro de planta (Figura 7(b)) onde sofrerá uma separação magnética, gerando uma sucata que é então enviada para CSN. O material residual será depositado no chamado depósito de espera.

¹ *Boleamento de gusa sólido* é um termo usualmente empregado que se refere ao processo de separação de sucata metálica de escória através arremessos de pesos por guindaste sobre a carga.

Já a fração menor que 6" sofrerá um beneficiamento na planta separadora (Figura 8(a)), que consiste nas seguintes operações: catação manual de contaminantes (refratários), cominuição do material por um britador seguido de um peneiramento e uma separação magnética, gerando as sucatas A e B, e então ocorre outro peneiramento, gerando os agregados 0 Grosso, 2 e 3 e a escória C.

Figura 6 - Vagões Basculantes, BA's, transportando escória para a planta de beneficiamento da Harsco Metals (HM).

Imagem cedida pela CSN.

A escória C é então levada à planta SAPORO (Figura 8(b)), através de pá carregadeira, onde sofrerá outra separação magnética e outro peneiramento, porém esta planta possui maior eficiência que a planta separadora, gerando os seguintes produtos: sucata C e os agregados 0 Fino e 1.

Figura 7 - (a) Silo Separador e (b) Traseiro de Planta.

(a)

(b)

Imagem cedida pela CSN

Figura 8 - (a) Planta separadora e (b) Planta SAPORO.

(a)

(b)

Imagem cedida pela CSN.

Após o beneficiamento da escória pela HM, as sucatas (aquelas geradas no traseiro de planta) e as sucatas A e B (geradas na planta separadora) são enviadas de volta para a UPV para reutilizar no processo de fabricação do aço como fonte de Fe.

Os agregados 0 (Grosso e Fino), 1, 2, 3 e 4 são estocados em pilhas para envelhecimento ou cura, no qual são submetidos a hidratação. Após cerca de 6 meses sob essas condições, a escória envelhecida é avaliada através do teste PTM-130/78. Os resultados do potencial de expansão volumétrica obtidos do teste sinalizam se o agregado pode ser liberado para venda.

Os três métodos laboratoriais de ensaio mais usados para medição da expansão de escórias de aciaria para uso em base e sub-base de pavimentos são: PTM-130/78 (Pennsylvania Test Method, origem no Canadá e Estados Unidos), JIS A 5015/92 (norma japonesa) e ASTM D4792:2013 (norma americana). Os três ensaios são conceitualmente semelhantes; neles, são utilizados corpos de prova cilíndricos, compactados na energia especificada em cada ensaio e as medidas de expansão são feitas com o material em imersão em água aquecida e expressas em função do aumento de altura do corpo de prova. Muito embora sejam semelhantes quanto ao objetivo, há algumas diferenças no que tange em energia de compactação, procedimento de aquecimento, temperatura e tempo de ensaio; podendo diferir nos resultados (OLIVEIRA, 2006).

4.2 Processo LD

O processo de refino em conversores LD consiste em reduzir teores de carbono do ferro gusa de 4% para 0,1%, em geral. Inicialmente, a sucata é carregada por uma caixa de sucata até o conversor, que fica na posição inclinada. Posteriormente, o ferro gusa no estado líquido é adicionado através da panela de gusa, em temperaturas de 1300 °C a 1450 °C. No conversor, já em posição vertical, é inserida uma lança de oxigênio gasoso a alta pressão, o qual oxida os elementos carbono, fósforo e silício, Figura 9.

Figura 9 - Conversor LD.

Fonte: CST (2005)

Durante este processo ocorre a fusão completa da carga, cujas reações de oxidação presentes são exotérmicas, podendo manter ou elevar a temperatura do banho. Os óxidos formados da oxidação reagem com a cal (CaO), que é adicionada através de um silo montado sobre o conversor, formando a escória de aciaria (JIS A 5015, 1992; WITTENBORN; GREEN, 1998; KUEHN, 2000; ROBINSON, 2000; MACHADO, 2000; JUCKES, 2003; PENA, 2004). As principais reações de refino oxidantes que ocorrem no conversor LD são mostradas nas equações a seguir:

A cal calcítica (CaO) e a cal dolomítica (CaMgCO₃) adicionadas tem a função de proteger e minimizar o revestimento do conversor contra a degradação. Portanto, a escória é o produto resultante da combinação de óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) que provém da dolomita, com os elementos a serem retirados do ferro gusa e da sucata metálica (KNELLER et al., 1994; MACHADO, 2000).

Finalmente, ao término do processo o conversor é basculado para a posição inclinada possibilitando o vazamento do aço para a panela. A separação da escória de aciaria do aço líquido ocorre devido às diferenças de densidade. No final do vazamento do aço, a escória de aciaria é retida no conversor com o retentor de escória, feito em material refratário (Figura 11), de densidade intermediária à escória e ao aço, de modo a vedar o furo de corrida quando a escória começar a vazar. A etapa final é vazar a escória de aciaria, basculando completamente o conversor sobre o pote de escória (JIS A 5015, 1992; KNELLER et al., 1994; ARAUJO, 1997; MACHADO, 2000).

Figura 10 - Sequência de operação do conversor a oxigênio tipo LD ou BOF, adaptado de Introdução aos Processos de Refino Primário dos Aços nos Convertedores a Oxigênio - ABM (2006).

Fonte: ABM (2006).

Figura 11 - Conversor a oxigênio tipo LD ou BOF, separação entre o aço líquido e a escória de aciaria líquida com retentor de escória.

Adaptado de ARAUJO (1997).

Depois de vazada no pote de escória, a escória permanece armazenada no pátio até que se complete um número mínimo de potes para seu posterior transporte para as baias de resfriamento. A escória podendo estar líquida ou parcialmente solidificada é transportada para um pátio onde é disposta em baias e resfriada ao ar e/ou por aspersão de água. Posteriormente, ela é transportada para uma planta de beneficiamento onde é britada e classificada de acordo com as diferentes faixas granulométricas, sendo estocadas em pilhas para cura.

4.3 Características da escória de aciaria LD

Raposo (2005) cita:

A escória de aciaria LD tem em sua composição química produtos resultantes da combinação dos elementos escorificantes com os elementos a serem retirados do ferro gusa e, ocasionalmente, também da sucata metálica, matéria-prima na fabricação do aço. Alguns produtos resultantes são os silicatos de cálcio e ferritas combinadas com óxidos de alumínio, de manganês, de cálcio e de magnésio, além de outras espécies químicas que aparecem em menor escala.

Além disto, a composição química dos componentes variam em função do processo de geração de escória, dos diferentes tipos de aço em cada siderúrgica, forma de

resfriamento da escória e sua armazenagem após o resfriamento, sendo estas características peculiares que justificam a heterogeneidade do material (RAPOSO, 2005). Assim, a composição química da escória de aciaria é função da matéria-prima utilizada, da tecnologia de produção do aço, do próprio aço produzido, e até mesmo do revestimento do alto-forno. (IHOBE, 1999; AMARAL, 1999; MOTZ; GEISELER, 2001; SBRIGHI; BATTAGIN, 2002).

Os autores PENA (2004); GUTT (1972); SORRENTINO e GEORGE (1977); EMERY (1978); RIBOUD et al. (1978); MOTZ e GEISELER (2001); VIKLUND-WHITE E YE (1999); GOLDRING e JUCKES (1997); MURPHY et al. (1995); GEISELER (1995); LOPES et al. (1989); DUDA (1989); GOHY et al. (1983); SASAKI et al. (1981); CONJEAUD et al. (1989); CHAVEPEYR et al. (1983) e THOMAS (1978) descrevem os principais compostos presentes em escórias LD:

- Silicato dicálcico (C_2S) – $2CaO.SiO_2$, predominante na forma de larnita $\beta-C_2S$;
- Silicato tricálcico (C_3S) – $3CaO.SiO_2$, em menores proporções que o C_2S ;
- Soluções sólidas de composição variável à base de (Fe, Mn, Mg, Ca)O – magnésio-cálcio wustita ou magnésio-ferrita;
- Aluminoferrita dicálcica – $Ca_2(Fe, Al, Ti)_2O_5$;
- Ferrita dicálcica – (C_2F) – $2CaO.Fe_2O_3$;
- Ferrita cálcica – (CF) – $CaO.Fe_2O_3$, em menores proporções que o C_2F ;
- Óxido de cálcio livre – CaO;
- Óxido de ferro (wustita) – FeO;
- Óxido de magnésio (periclásio) – MgO.

Machado (2000), no entanto, apresenta outras fases citadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Fases mineralógicas típicas das escórias de aciaria LD, segundo MACHADO, 2000.

Fase mineral	Fórmula química	Nomenclatura
Silicato dicálcico – Larnita	$\beta - 2CaO.SiO_2$	$\beta - C_2S$
Silicato tricálcico	$3CaO.SiO_2$	C_3S
Silicato de magnésio	$\beta - 2MgO.SiO_2$	$\beta - M_2S$
Ferrita dicálcica	$2CaO.Fe_2O_3$	C_2F

Mervinita	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	C_3MS_2
Diopsita	$\text{CaMg}(\text{SiO}_4)_2$	CMS_2
Brownmillerita	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF
Bredigita	$\alpha\text{-CaO}.\text{SiO}_2$	$\alpha\text{-CS}$
Geledita	$\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$	CAS
Espinélio de Mg e Al	$\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	MA
Wustita (óxido de ferro)	FeO	F
Periclásio (óxido de magnésio)	MgO	M
Cal (óxido de cálcio)	CaO	C

Microestruturalmente, COOMARASAMY; WALZAK (1995) capturaram imagens via microscopia eletrônica de varredura (MEV) de escórias LD. Segundo os autores, as escórias eram constituídas pelos elementos Ca, Si, Fe, Al, Mn e Mg, detectados através da técnica de espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDS). A Figura 12 ilustra uma superfície rugosa.

Figura 12 - Micrografia de escória de aciaria LD via MEV.

Adaptado de COOMARASAMY; WALZAK (1995).

CHAVEPEYR et al. (1979) encontraram as fases C_2S (coloração escura) e FeO (wustita – w, coloração clara) e C_2F (coloração cinza) bem como partículas de ferro (Fe), conforme ilustrado na Figura 13.

Figura 13 - Micrografia de escória de aciaria LD.

Adaptado de CHAVEPEYR (1979).

O efeito das reações expansivas das escórias de aciaria é um fator limitante em sua utilização como agregado. As reações que ocorrem envolvem certos compostos presentes na escória, gerando tensões que provocam trincas podendo até colapsar o material. Um exemplo prático é ilustrado na Figura 14, na qual contém um agregado siderúrgico colapsado ao lado de um agregado superficialmente hidratado – característica de superfície esbranquiçada – com sua integridade ainda mantida.

Figura 14 – À esquerda agregado superficialmente hidratado ao lado de um agregado siderúrgico colapsado por hidratação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Estes fenômenos são decorrentes, principalmente, da hidratação da cal livre (CaO), do periclásio (MgO), além da alotropia do C_2S ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) e da oxidação do ferro metálico residual (PANIS, 1975; KAMON et al., 1993; HEATON, 1989).

Na Tabela 3 são exibidas as expansões volumétricas dos compostos presentes na escória provenientes das reações de hidratação (compostos 2, 4, 10 e 11), carbonatação (composto 5) ou oxidação (compostos 8 e 9).

Tabela 3 - Características das espécies químicas antes e depois da hidratação (WEAST, 1991)

Compostos	Fórmula Química	Nome	Densidade (g/cm ³)	Variação de volume (%)
1	MgO	Periclásio	3,58	*
2	Mg(OH) ₂	Brucita	2,36	119,5
3	CaO	Cal	3,38	**
4	Ca(OH) ₂	Portlandita	2,24	99,4
5	CaCO ₃	Calcita	2,93	105,9
		Aragonita	2,71	122,6
6	CaCO ₃ .MgCO ₃	Dolomita	2,87	287,3
7	Fe ⁰	Ferro (metálico)	7,86	***
8	FeO	Wüstita	5,70	77,4
9	Fe ₂ O ₃	Hematita	5,24	328,7
10	Fe(OH) ₂	Hidróxido	3,40	271,7
11	FeO(OH)	Goetita	4,28	192,0

* Variação de volume em relação ao MgO.

** Variação de volume em relação ao CaO.

*** Variação de volume em relação ao Fe⁰.

4.4 Comportamento de expansibilidade do CaO

A cal virgem, CaO, é empregada no refino do ferro gusa para produção de aço no conversor LD, retendo e neutralizando elementos como o fósforo, enxofre e silício. O CaO pode estar retido na escória na forma livre ou combinada na forma de silicatos, soluções sólidas ou em carbonatos. A forma livre desenvolve expansão de até 10% do total de CaO durante a transformação em hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂, conforme a reação 4, causando

desagregação e aumento do material de 99,4% em volume e de 54% de superfície em relação ao CaO (WEAST, 1971; SBRIGHI; BATTAGIN, 2002).

Cal livre pode ser classificada em residual ou precipitada, sendo que a primeira pode ser subclassificada em esponjosa (tamanho de partícula de 6 a 50 μm) e granular (tamanho de partícula de 3 a 10 μm). A cal livre precipitada é encontrada normalmente nos contornos de C_2F ou em cristais de C_3S , e seus grãos são de aproximadamente 4 μm (GEISELER, 1988 apud MONTGOMERY; WANG, 1991; GOLDRING; JUCKES, 1997). Muito embora todos os tipos de CaO possam se hidratar, a mais significativa das expansões é da cal livre esponjosa que é constituída por grãos de até 50 μm (ALEXANDRE et al., 1993; GEISELER; SCHLOSSER, 1988).

Geyer (2001) constatou que a expansão do hidróxido de cálcio formado é influenciada pelo tipo de CaO presente, umidade, temperatura e tamanho de grão. Em relação à granulometria, quanto menor o tamanho de partícula maior é a área superficial exposta, possibilitando maior reatividade da cal livre; em relação à concentração de poros, este contribui para o aumento da superfície exposta, sendo que o fluxo de gás liberado durante o resfriamento da escória altera a forma e a concentração de poros (WACHSMUTH, et al., 1981; PENA, 2004). Em relação à temperatura, quando a cal presente na escória é submetida a temperaturas inferiores a 1000 °C há reação instantânea com água. No entanto, em temperaturas maiores que 1000 °C esta leva um tempo maior para hidratar-se, pois formam cristais densos e compactos que possuem menor superfície exposta para reagir (AMARAL, 1999).

A cal livre pode ser quantificada pelas técnicas de termogravimetria, difratometria de raios X e dissolução em soluções de etilenoglicol ou açúcar – a literatura reporta que a cal livre é solúvel tanto em solução de açúcar a 10%, quanto em solução de etilenoglicol (KNELLER, et al., 1994; NBR 7227:1989; MONTGOMERY; WANG, 1991; YU-JI; GONG-XIN, 1980).

Constatações de Nurberg (1981) indicaram uma quantidade total de CaO na escória LD variando entre 39% e 50% em massa, dos quais 7% na forma livre. Ao considerar 7%

CaO no estado livre, é possível afirmar que no máximo 43% está na forma de silicatos ou em solução sólida, principalmente com o Mn, Fe e com o Mg.

Embora seja em menor escala, a formação de aragonita ou calcita (CaCO_3) através da carbonatação do Ca(OH)_2 , conforme a reação 5, pode gerar aumento de 11% no volume em relação a portlandita (OKAMOTO et al., 1981).

4.5 Comportamento de expansibilidade do MgO

O óxido de magnésio, MgO, é adicionado no processo de refino do aço para minimizar o desgaste do revestimento refratário do vaso siderúrgico, originando assim o óxido de magnésio contido na escória de aciaria LD (DRISSEN et al., 1984; MACHADO, 2000; SBRIGHI; BATTAGIN, 2002).

O MgO presente na escória de aciaria pode ser quimicamente combinado na forma de monticelita (CaO.MgO.SiO_2) e merwinita (3CaO.MgO.SiO_2) os quais são quimicamente estáveis (SHOUSUN, 1980; TAYLOR, 1997), sendo que na forma livre, como periclásio, o MgO pode chegar a 10% em massa nas escórias. O periclásio é formado quando existem teores maiores que 3% de MgO total na escória, o que ocorre na maior parte das aciarias.

No entanto, Shousun (1980) verificou através de tratamento em autoclave sob pressão de 8 atm, que em solução sólida o MgO, o qual pode estar associado com FeO e/ou MnO, apresentou comportamento estável. A estabilidade química depende da razão $\text{MgO}/(\text{FeO}+\text{MnO})$, sendo que a instabilidade ocorre quando a razão é maior ou igual a um, e a estabilidade quando a razão é menor do que um.

Amaral (1999) constatou que a instabilidade volumétrica depende do tamanho dos cristais, que por sua vez, depende da velocidade de resfriamento. Se eles forem resfriados rapidamente, possuem menores dimensões e hidratam-se mais rapidamente, porém não causam tensões internas para ruptura do material. Por outro lado, se forem resfriados lentamente, formam cristais maiores e hidratam-se lentamente e causam grande expansão.

Complementarmente, Geyer (2001), verificou em autoclave que a expansão cresce proporcionalmente com o crescimento das partículas de MgO, sendo que o volume de hidróxido formado é maior para maiores partículas precursoras de óxido, gerando expansão mais pronunciada.

Embora mais lentamente, da mesma maneira que o CaO, a expansão pela hidratação do MgO é influenciada pelo teor das espécies, tipo de escória, a umidade, temperatura, teor de dióxido de carbono e tamanho de grão.

A determinação do magnésio também pode ser feita através das técnicas de termogravimetria e difratometria de raios X. (KNELLER, et al. 1994; NBR 7227:1989; MONTGOMERY; WANG, 1991; YU; GONG, 1980).

4.6 Comportamento de expansibilidade do FeO

Shousun (1980) reportou que o teor de ferro nas escórias de aciaria varia entre 15 e 20%, sendo que 70% deste teor é gerado em conversores LD.

O ferro metálico gera expansão em sua oxidação, geralmente com menor efeito que o MgO e o CaO. Este metal sofre oxidação sob a forma dos cátions divalentes e/ou trivalentes (LEE; LEE, 1995). As reações e formação dos produtos podem ser constatadas na Tabela 4:

Tabela 4 - Produtos formados na oxidação/hidratação do ferro metálico presente nas escórias.

Formação – Reações de Oxidação	Produto Formado
$\text{Fe}^0 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}$	Wustita
$2\text{Fe}^0 + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$	Hematita
$3\text{Fe}^0 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$	Magnetita
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$	Hidróxido ferroso
$4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$	Hidróxido férrico

4.7 Expansão devido à transformação alotrópica de C₂S

O ortosilicato de cálcio ou silicato de cálcio (2CaO.SiO₂ ou C₂S) ocorre polimorfismos em quatro formas: α , α' , β , γ , como pode ser verificado na Tabela 5. A estrutura dos cristais ocorrem em uma distribuição espacial de tetraedros de SiO₄⁴⁻, diferindo pelo número de coordenação do íon Ca²⁺. Em cada transformação ocorre basicamente uma variação volumétrica decorrente das mudanças de orientação dos tetraedros e com pequeno movimento dos íons de cálcio.

Tabela 5 - Transformação do silicato de cálcio em função da temperatura de resfriamento (SEKI et al., 1986; TAYLOR, 1997; LEA, 1970)

	Fase	Massa Específica (g/cm ³)	Variação de volume (%)	Sistema Cristalino	Temperatura (°C)	
					Transformação	Estabilização
Transformação	α	3,07	0	Trigonal	*	>1425
	α'	3,31	-7,82**	Ortorrômico	1425	1425 – 500
	β	3,28	0,91	Monoclínico	1160 – 680	680 – 500
	γ	2,97	10,44	Ortorrômico	<500	<500

* Considerado o ponto de fusão do C₂S (NURNBERG, 1981).

** Valores calculados a partir da variação da densidade apresentada na literatura. O sinal negativo indica que ocorreu uma redução no volume do cristal.

Através do diagrama de fases do sistema CaO-SiO₂, Figura 15, verifica-se que a fase α ocorre em temperaturas entre 1420 °C e 2130 °C. A transformação polimorfa α - α' ocorre em torno de 680 °C podendo transformar-se em β . A forma α' , entre 780 °C e 850 °C, pode transformar-se em γ sem gerar β (SEKI et al., 1986; TAYLOR, 1997), com variação de 2,62% aproximadamente nos valores de expansão.

Figura 15 - Diagrama de fases do sistema binário CaO-SiO₂.

Fonte: (NÜRNBERG, 1981).

Mas se houver β, esta pode transformar-se em γ em temperaturas de 725 °C implicando em um aumento de volume de 10 a 14% (PANIS, 1975; SEKI et al., 1986; LEA, 1970). Foi observado que, diferentemente da transformação α-α' na qual não ocorre a desagregação da escória, as transformações α'-γ e β-γ ocorrem lentamente no estado sólido. Inicialmente, à medida que forma γ, é observado ganho na resistência e, posteriormente, causa a desintegração e a pulverização do material.

4.8 Método para avaliação da expansibilidade de escória de aciaria

Com o intuito de quantificar e avaliar a expansibilidade de escória, vários métodos foram desenvolvidos, cada um deles de acordo com a aplicação da escória (base e sub-base para rodovias, aeroportos, etc.).

Os mais tradicionais métodos baseiam-se na norma ASTM D698:2012:2012 que prescreve o ensaio de compactação de solos, determinada pela relação entre água contida no solo e unidade de massa seca do solo. Nos ensaios são utilizados corpos de prova cilíndricos submersos em água dentro dos quais as escórias são compactadas e as medidas de expansão são estimadas em função do aumento do comprimento vertical.

4.8.1 Método de Teste Pennsylvania – PTM-130

O Método de Teste Pennsylvania (*Pennsylvania Test Method*) é conhecido como PTM-130. Originalmente, o ensaio de expansão foi desenvolvido por J. J. Emery em 1984 na Universidade MacMaster em Ontário, Canadá. Posteriormente, o Departamento de Estradas de Rodagem de Minas Gerais adaptou o método, originando o ensaio DMA-1/DER-MG/92.

O ensaio consiste na moldagem dos corpos de prova em moldes cilíndricos com diâmetro de $152,4 \pm 0,7$ mm e $116,04 \pm 0,5$ mm de altura, sendo que é realizado previamente um ensaio de compactação Proctor Normal (ASTM D698:2012).

O ensaio de compactação Proctor foi desenvolvido pelo engenheiro Ralph Proctor, em 1933. Através deste método é possível obter a máxima densidade do corpo de prova em função da umidade. O ensaio pode ser realizado em três níveis de energia de compactação: Normal, Intermediário e Modificado.

O ensaio Proctor Normal utiliza o cilindro de 100 mm de diâmetro, altura de 127,3 mm e volume de 1000 cm^3 . Os corpos de prova são submetidos a 56 golpes de um soquete com massa de 2,5 kg, caindo de 305 mm de altura. Os demais ensaios variam nas dimensões do cilindro, massa e altura de queda do soquete.

Após a compactação dos corpos-de-prova (CP), Figura 16, estes são submersos em água durante sete dias, Figura 17, a uma temperatura de 71 ± 3 °C. Posteriormente, os CP são retirados do banho e mantidos em saturação por adição diária de água durante mais sete dias. Ao total são quatorze dias de teste, sendo que a expansão vertical é estimada diariamente, a partir de um relógio comparador instalado no topo da amostra. Os níveis de aceitação do lote dependerão do especificado no projeto, por exemplo, a norma DNIT-EM 262/94 aceita lotes de até 3% de expansão média.

Figura 16 - Corpo de prova para o ensaio PTM-130.

Fonte: (OLIVEIRA, 2006).

Figura 17 - Banho Maria elétrico utilizado para determinação da expansão das amostras de escória de aciaria.

Fonte: (RAPOSO, 2005).

4.8.2 Método JIS A 5015

A norma japonesa JIS A 5015 (*Japanese Industrial Standard*), cuja última revisão é de 2008, visa a utilização da escória de aciaria em pavimentação. Nesta norma são fixados critérios, tais como, granulometria, absorção e peso específico.

A avaliação da expansibilidade está anexa à norma, denominada “Método de Ensaio de Expansão em Água para Escória Siderúrgica”, sendo utilizados 3 corpos de prova cilíndricos, obtidos do ensaio de compactação, semelhante ao da norma ASTM D698:2012, Figura 18. As escórias de aciaria devem ser preparadas para atender a granulometria, estabelecida na Tabela 6, além de, previamente, sofrer cura ao ar livre por um período de 6 meses (JIS 5015, 1992; MASUERO et al., 2000).

Sem perder umidade, após 24h os corpos-de-prova são submersos em água, realizando ciclos de aquecimento de 6h, durante 10 dias, a 80 °C. Da mesma forma que os testes anteriores, este método verifica a expansão através da medida da altura do corpo de prova, com o auxílio de um relógio comparador, sendo que o critério de expansão máxima é de 2%.

Figura 18 - Representação do equipamento para ensaio de expansão em água.

Fonte: (JIS A 5015, 1992).

Tabela 6 - Distribuição granulométrica das escórias de aciaria para o ensaio de expansão (JIS A 5015, 1992).

Peneira [mm]	31,5	26,5	13,2	4,75	2,36	0,425	0,075
Fração passante [%]	100	97,5	70	47,3	35	20	6

4.8.3 Método ASTM 4972/00

Denominado “Potencial de Expansão de Agregados em Reação de Hidratação” (*Potential Expansion of Aggregates from Hydration Reaction*), o método consiste na imersão de corpos de prova, compactados por um período mínimo de sete dias. Se não houver queda da taxa de expansão neste período, o ensaio é mantido por mais sete dias, em água aquecida a 70 ± 3 °C. O relógio comparador é utilizado para acompanhar a variação que é estabelecida pela norma ASTM D2940:2003, cujo limite máximo permitido é 0,5% aos 7 dias do ensaio ASTM 4972/00.

4.8.4 Comparação dos Métodos PTM-130, JIS A 5015 e ASTM 4972

Oliveira (2006) utilizou escória LD e comparou os três métodos laboratoriais, ASTM 4792/00, JIS A 5015/92 e PTM-130/78, cujas características são apresentadas na Tabela 7.

As avaliações estatísticas utilizadas, ANOVA e desvio padrão, para 25 verificações indicaram que os métodos não apresentaram diferenças estatísticas significantes, ou seja, p-valor de 0,48 foi maior que grau de confiança, α , igual a 0,05. Sendo assim, muito embora os valores dos três métodos sejam próximos, conforme verificado na Figura 19, o método PTM-130/78 apresentou o menor coeficiente de variação.

Tabela 7 - Métodos laboratoriais de determinação do potencial de expansão das escórias de aciaria utilizados na avaliação experimental (Oliveira, 2006)

Método	Características
ASTM D4792:2013	Energia de compactação: Proctor Normal; Mecanismo de aceleração da expansão: Imersão em água aquecida; Temperatura de imersão: $70 \pm 3^{\circ}\text{C}$; Período ensaio: 07 dias (mínimo); Limite de expansão: 0,5% (aos 07 dias).
JIS A 5015/92	Energia de compactação: Proctor Modificado; Mecanismo de aceleração da expansão: Imersão em água, com períodos diários de aquecimento de 6 horas; Temperatura de imersão: $80 \pm 3^{\circ}\text{C}$; Período de ensaio: 10 dias; Limite de expansão: 2,0% (aos 10 dias); Granulometria específica de acordo com a norma.
DMA- 1/DERMG/92 (PTM-130/78)	Energia de compactação: Proctor Normal; Mecanismo de aceleração da expansão: Imersão em água aquecida e aquecimento em estufa; Temperatura de imersão: $71 \pm 3^{\circ}\text{C}$; Período de ensaio: 14 dias (imersão: 07 dias; estufa: 07 dias); Limite de expansão: 3,0% (aos 14 dias).

Verifica-se que o ensaio PTM-130/78 apresentou menor variabilidade dentre os métodos verificados, sendo o mais indicado, através das análises estatísticas, para a determinação do potencial de expansão das amostras de escória de aciaria em estudo (OLIVEIRA, 2006).

Figura 19 - Resultado da comparação dos três métodos para um p-valor de 0,48 e em termos de (a) expansão mínima, máxima e média; (b) desvio-padrão e (c) coeficiente de variação.

Fonte: adaptado de Oliveira (2006).

4.9 Difractometria de Raios X

4.9.1 Raios X

Os raios X consistem em ondas eletromagnéticas de comprimento de onda, λ , entre 0,1 e 100 Å, estando situadas no espectro eletromagnético, Figura 20, entre as radiações γ e

ultravioleta. Os comprimentos de onda mais utilizados na difratometria de raios x encontram-se entre 0,5 e 2,5 Å, uma vez que correspondem à mesma ordem de grandeza dos menores espaçamentos atômicos observados em materiais orgânicos e inorgânicos.

Figura 20 - Representação do espectro eletromagnético.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os raios X, empregados em estudos de cristalografia, são gerados em tubos de raios X, componentes dos equipamentos chamados de difratômetros de raios X.

Os tubos de raios X em geral são constituídos por um anodo refrigerado e um catodo, estando ambos sob vácuo em um tubo de vidro, conforme Figura 21. Vários metais distintos podem ser empregados como anodo, sendo Cu, Cr, Fe e Mo os mais usuais (Tabela 8).

A seleção do tipo de anodo está relacionada principalmente com a natureza do material a ser analisado, buscando-se sempre a conjugação anodo / amostra que apresente o menor coeficiente de absorção de massa, a relação resolução *versus* intensidade dos picos do difratograma, além da não ocorrência do fenômeno de fluorescência da amostra com a radiação utilizada.

Figura 21 - Ilustração esquemática de um tubo de raios X e de seus componentes.

Fonte: adaptado de Cullity (1978).

Tabela 8 - Características dos anodos mais comuns

Anodo	Número atômico	K α (Å)	Energia crítica de excitação (KeV)	Voltagem ótima (kV)
Cr	24	2,291	5,99	40
Fe	26	1,937	7,11	40
Cu	29	1,542	8,98	45
Mo	42	0,710	20,00	80

Os elétrons emitidos pelo catodo, usualmente de tungstênio, são acelerados em direção ao anodo através de uma diferença de potencial (30 a 60 kV). Alguns elétrons sofrem desaceleração antes de colidirem com o anodo, originando a radiação *bremstrahlung*, que corresponde a um espectro contínuo dependente da voltagem empregada no tubo. Ela é absorvida pela janela de berílio no tubo, ilustrado no diagrama Figura 22(a).

Após a colisão dos elétrons acelerados, que possuem energia cinética suficiente para remover elétrons das camadas mais internas dos átomos do anodo, as vacâncias são preenchidas por elétrons mais externos que, por meio de saltos quânticos, perdem parte de sua energia sob a forma de fótons de raios X, de comprimentos de onda bem definidos, conforme Figura 22(b), passando a ocupar orbitais de menor energia.

Figura 22 - Espectro de radiação (a) contínua e (b) característica.

Fonte: adaptado de Guinebretière (2007).

Os saltos quânticos, que ocorrem da camada L para a camada K, dão origem aos raios X K_{α} ; esses podem ser divididos em K_{α_1} e K_{α_2} . Além dos raios X K_{α} , observam-se, também, aqueles produzidos nas transições eletrônicas $M \rightarrow K$, chamados de raios X K_{β} , conforme Figura 23.

Em geral, a eficiência de um tubo de raios X é de aproximadamente 1%, sendo que a maior parte da energia fornecida ao tubo é convertida em calor, por isso a necessidade da refrigeração do anodo para não ocorrer a fusão deste.

Figura 23 - Representação ilustrativa da geração das radiações K_{α} e K_{β} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.9.2 Princípio

A difração de raios X é um fenômeno que consiste no espalhamento coerente resultante da interação entre as ondas de radiação eletromagnética incidente com os elétrons dos átomos de um determinado material. A difratometria de raios X (DRX), no entanto, é uma técnica que consiste em incidir uma determinada radiação em uma amostra e detectar o feixe de fótons.

Em um material cristalino as condições para que ocorra a difração de raios X vão depender da diferença de caminho percorrido pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Com os átomos ordenados e periodicamente arranjados no espaço, a difração de raios X ocorrerá nas direções deste arranjo, satisfazendo a Lei de Bragg (equação 6). Cullity (1967) detalhou a teoria.

Admitindo um feixe monocromático, de determinado comprimento de onda (λ), incidindo em um ângulo (θ) sobre um cristal, tem-se:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (6)$$

onde, θ , chamado de ângulo de Bragg, corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal; d , é a distância entre os planos atômicos; n , é a ordem de difração ou fase. A Figura 24 mostra esquematicamente a lei de Bragg.

Figura 24 - Forma esquemática do fenômeno de difração de raios X (Lei de Bragg).

Fonte: (GOBBO, 2009).

Tradicionalmente, o instrumento de medida é o difratômetro, cujo material pode estar na forma de um sólido maciço, pó ou monocristais. Este último com uso restrito a determinação de índices cristalográficos. No difratômetro tradicional, a detecção do feixe difratado é realizada através da geometria Bragg-Brentano (Figura 25), que habilita a obtenção do ângulo 2θ (JENKINS, 1989).

Segundo Gobbo (2009):

[...] A geometria parafocal origina dois círculos, o círculo focal (linha pontilhada K) e o círculo goniômetro (linha pontilhada H), como pode ser visto na Figura 25. Sendo que a fonte L, o detector D e a amostra P estão contidos no círculo focal, que possui raio variável, e a amostra fica situada no centro do círculo do goniômetro, de raio fixo, em um suporte que pode ter um sistema giratório horizontal com diferentes velocidades (*spinner*). A fonte emite os raios X, devidamente condicionados por vários elementos aplicados para eliminar fenômenos de interferência na fonte de raios X, seja incidente ou difratada (fendas, filtros, etc.). [...]

Figura 25 - Geometria parafocal Bragg-Brentano.

L – fonte de raios X;
G – fendas soller;
B – fenda divergente;
C – amostra;
D – fenda receptora;
E – fendas soller;
F – fenda de espalhamento;
T – detector de raios X

Fonte: (JENKINS, 1989).

O feixe difratado é detectado ao longo do ângulo 2θ , que compõe um pico com determinada intensidade, que corresponde à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos de mesma família no cristal.

O padrão difratométrico representa um conjunto de difrações individuais (ou picos difratados), compondo a sua altura ou intensidade, área integrada, posição angular, largura e caudas que decaem gradualmente à medida que se distanciam da posição de altura

máxima do pico. A intensidade integrada é proporcional à intensidade de Bragg, I_{hkl} (JENKINS, 1989).

As principais informações obtidas são o perfil, a intensidade, a posição angular (2θ) ou distância interplanar (d). Cada material cristalino possui um perfil difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados.

Neste trabalho foi utilizado o método do pó de materiais policristalinos, cuja amostra é condicionada em um porta-amostra por prensagem e/ou colagem e submetida à radiação de um feixe monocromático. Cada partícula deste pó possui inúmeros monocristais com orientação aleatória em relação ao feixe de raios X incidente, o que contribui para a estatística do ensaio.

Segundo Gobbo (2009):

[...] O inconveniente da técnica se deve à sobreposição de reflexões dos componentes, misturando as informações contidas na intensidade e dificultando a análise de um agregado com número excessivo de compostos cristalinos. [...]

No método do pó as fases cristalinas são identificadas pela comparação com padrões difratométricos das fases individuais em um banco de dados. Os bancos de dados são disponibilizados por diferentes instituições voltadas à cristalografia tais como: *Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)*, *Internacional Centre for Diffraction Data (ICDD)*, *Crystallography Open Database (COD)*, *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*, entre outros. Com esta técnica é possível calcular os parâmetros da célula unitária de cada fase, analisar o grau de cristalinidade e quantificar o teor de cada fase identificada (análise quantitativa).

4.9.3 Difratômetro de raios X

O difratômetro é constituído basicamente por um tubo de raios X, um porta amostra onde incide a radiação e um detector móvel. Nos equipamentos modernos a geometria parafocal Bragg-Brentano se mantém, com a diferença de que a amostra se mantém na posição horizontal, sendo movimentado o tubo e o detector no círculo goniômetro, Figura 26 (GOBBO, 2009).

Durante as medidas de difração há muitas interferências, sendo que a natureza da fonte de radiação é o fator que mais contribui para interferências. Em geral, para eliminar as interferências e ruídos no difratograma obtido utilizam-se monocromadores, fendas e máscaras.

Os métodos para se obter uma radiação dicromática ($K\alpha_1$ e $K\alpha_2$) são o uso de monocromador no feixe difratado e a utilização de um filtro de radiação β , esse filtro é posicionado antes do detector e é constituído de um elemento com número atômico inferior ao do anodo utilizado (GOBBO, 2009).

Figura 26 - Difratômetro comercial tradicional com uma configuração clássica Bragg-Brentano.

Fonte: (GOBBO, 2009).

Na Figura 26, os raios X gerados no tubo passam pela janela de berílio, posteriormente pela fenda *sollar*, em seguida pela fenda divergente e máscara, que controlam a área incidente de raios X sobre a amostra. O feixe de raios X difrata com a amostra, passa pelas fendas (anti-espalhamento, de recebimento e *sollar*) e monocromador, atingindo o detector.

Segundo Gobbo (2009):

[...] As fendas *sollar* têm como função diminuir a divergência axial de um feixe de raios X. Para materiais onde os picos de interesse se posicionam em baixos ângulos, recomenda-se a utilização de fendas *sollar* menores. Já a ausência da fenda *sollar*, ocasiona a assimetria do pico no difratograma. [...]

Na Figura 27 é possível constatar os efeitos da fenda *soller* no perfil do pico.

A fenda divergente é utilizada para limitar a divergência lateral do feixe de raios X, de modo que a superfície da amostra receba o máximo possível da irradiação e ao mesmo tempo, a irradiação do porta amostra seja evitada (POST; BISH, 1989). Para se obter melhores resoluções de picos utiliza-se fendas divergentes menores, porém ocorrerá uma diminuição da intensidade, sendo que em materiais com picos principais em baixos ângulos, recomenda-se a utilização de fendas divergentes menores (GOBBO, 2009). A máscara tem função de limitar a área linear iluminada sobre a amostra.

Figura 27 - Influência da fenda *soller* no perfil do pico.

Fonte: (GOBBO, 2009).

Nos últimos anos surgiu uma nova classe de detector, que emprega detector de Si com uma tecnologia denominada RTMS (Real Time Multiple Strip), em que várias fendas de recepção funcionam simultaneamente. Com tal dispositivo, reduz drasticamente o tempo de análise requerido para difração de raios X, cerca de 1/100 do convencional, possibilitando maior difusão do emprego dessa técnica (GOBBO, 2009; ANTONIASSI, 2010).

4.9.4 Fatores interferentes na difração

Não somente sobreposições dos planos de reflexão, mas também efeitos físicos, instrumentais, natureza e preparação da amostra afetam a intensidade e perfil dos picos. Klug e Alexander (1974) e Post e Bish (1989) discutiram amplamente estes fatores, que serão expostos resumidamente nós próximos tópicos.

4.9.4.1 Fator de Polarização

Os raios X são ondas de natureza eletromagnética. O Fator de Polarização ocorre quando estas ondas interagem com a amostra, sofrendo variação da amplitude da componente vertical, alterando a intensidade do sinal detectado pelo detector de raios X. Em geral, este efeito ocorre em equipamentos de configuração Bragg-Brentano cujo cristal monocromador se situa após o feixe difratado, podendo a intensidade ser corrigida pela equação:

$$I \propto \frac{1 + 2 \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_M} \quad (7)$$

onde $2\theta_M$ corresponde ao ângulo de difração do cristal monocromador.

4.9.4.2 Fator de Lorentz

O Fator de Lorentz ocorre pelo fato do feixe incidente não ser monocromático e nem paralelo. Pela falta de paralelismo, em ângulos superiores a 40° ocorre a diminuição da intensidade do feixe difratado.

Debye e Scherrer propuseram que o Fator de Lorentz pode ser corrigido pela Equação 9:

$$I \propto \frac{1}{\sin 2\theta \sin \theta} \quad (8)$$

Usualmente, os Fatores de Lorentz e de Polarização são geralmente considerados em um só fator, Lorentz-polarização (LP), correspondente a seguinte equação:

$$I \cong \frac{1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (9)$$

4.9.4.3 Fator de Temperatura

A partir da teoria cinética dos materiais, os átomos componentes de uma estrutura cristalina vibram em torno de sua posição de equilíbrio. Esta vibração destrói as interferências construtivas causadas pela interação dos raios X com a amostra. Isto causa a diminuição da intensidade do feixe difratado.

O fator Debye-Waller, dado por e^{-2M} , é utilizado para correção, onde

$$M = \frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}, \quad (10)$$

e B é o fator de dispersão térmica, conhecido como fator de temperatura; e, λ é o comprimento de onda da fonte de raios X.

Sendo assim, a intensidade do feixe difratado diminui exponencialmente com o aumento da razão $\sin \theta / \lambda$. No entanto, este modelo aplica-se para sistema cúbicos.

Para as demais simetrias ou um material composto por mais um tipo de átomo, deve-se considerar o fator anisotrópico, B, para cada tipo de átomo:

$$M = \frac{1}{4} (B_{11} h^2 a^{*2} + B_{22} k^2 b^{*2} + B_{33} l^2 c^{*2} + 2\beta_{12} hka^*b^* + 2\beta_{13} hla^*c^* + 2\beta_{23} hlb^*c^*) \quad (11)$$

onde hkl são os índices de Miller, $a^*b^*c^*$ são os parâmetros de rede no espaço recíproco e os coeficientes β são os fatores de temperatura anisotrópicos.

Contudo, o fator de temperatura tem efeito muito pequeno, podendo ser considerado isotrópico em temperaturas ambientes.

Figura 28 - Influência da temperatura na intensidade dos picos.

Fonte: adaptado de Cullity (1959).

4.9.4.4 Fator de Espalhamento Atômico

Os átomos não são elementos pontuais na estrutura. Logo, o feixe de raios X interage com a nuvem de elétrons e se distribui, resultando na diminuição da intensidade do feixe difratado. A demonstração quantitativa deste efeito está além do escopo deste tópico, no entanto, é suficiente conhecer que a eficiência do espalhamento atômico diminui exponencialmente com o aumento da razão $\sin \theta / \lambda$.

$$f_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp \left(-b_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) + c \quad (12)$$

onde os coeficientes a_i , b_i e c são constantes para cada átomo j .

O fator de espalhamento atômico é utilizado no cálculo do fator de estrutura

Figura 29 - Ilustração esquemática do espalhamento de raios X causado pelo átomo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.9.4.5 Fator de Estrutura

Os fatores de espalhamento atômico, de temperatura e o fator de ocupação atômico contribuem para o fator de estrutura.

Dentre milhares de substâncias cristalinas conhecidas, apenas uma quantidade insignificante são compostas por um único tipo de átomo. Comumente, dois ou mais átomos compõem uma estrutura cristalina.

Logo, uma estrutura bidimensional, Figura 30, formada por duas estruturas interpenetrantes (uma para átomos claros e outra para átomos escuros), com distância interplanar, d , possui a mesma distância para uma mesma família de planos de qualquer uma das subestruturas. Sejam os planos (11) de cada estrutura, a distância, d , portanto, resulta em picos de Bragg em posições idênticas, entretanto, os feixes de cada família de planos não estão em fase, ou seja, os feixes dos átomos escuros não estão em fase com os

feixes dos átomos claros. Assim, a refração observada é uma composição dos dois tipos de ondas com mesmo comprimento de onda, mas com fase, n , diferente (conforme Lei de Bragg).

Sendo assim, é possível afirmar que, em geral, não importa a complexidade da estrutura, sempre é possível associá-la a um conjunto de estruturas interpenetrantes, uma para cada espécie atômica.

Figura 30 - (a) Estrutura bidimensional de dois tipos de átomos distintos e (b) Planos de reflexão para ambos os tipos de átomos.

Fonte: adaptado de Cullity (1959).

Uma vez que cada espécie atômica controla a fase do feixe difratado, a Lei de Bragg será a mesma para as famílias dos correspondentes planos. Assim, o fator de estrutura é dado por:

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp(-2M_j), \quad (13)$$

onde o índice j se refere aos átomos da célula unitária e:

- h, k, l : são índices de Miller da k -ésima reflexão;
- x_j, y_j, z_j : são os parâmetros de posições atômicas;
- f_j : é o fator de espalhamento atômico;
- M_j é o fator de dispersão térmica;
- N_j é o número de ocupação do sítio do átomo j .

A fração das intensidades entre os dois comprimentos de onda estão incluídos no cálculo do fator de escala durante o refinamento de Rietveld.

4.9.4.6 Fator de Multiplicidade

Este fator depende da simetria do cristal e é utilizado para corrigir a superposição dos picos oriundos da refração de diferentes planos hkl de mesma família.

Por exemplo, em um sistema cúbico a família de planos {1,2,3} contém 48 planos resultante, da permutação dos índices e sinais. Logo, a intensidade do pico referente ao plano (1,2,3) é 48 vezes mais intensa do que um plano não múltiplo.

4.9.4.7 Goniômetro

O zero do goniômetro é um valor determinado durante a calibração do equipamento de difração. Em geral, valores menores que $0,02^\circ$ 2θ são recomendados para reduzir o deslocamento de picos, o que pode levar no erro de interpretação durante a análise qualitativa do difratograma. O desalinhamento do goniômetro pode também interferir na linha de base (*background*).

4.9.4.8 Dubleto $K\alpha$ e $K\beta$

Os raios X geram dois tipos de radiação, denominadas $K\alpha$ e $K\beta$. Elas são oriundas de camadas eletrônicas diferentes do átomo componente da fonte de geração. Ambas as radiações possuem comprimentos de onda definidos, sendo que a $K\alpha$ é de interesse na difração de raios X, enquanto que a radiação $K\beta$, de menor comprimento de onda deve ser eliminada, através de um monocromador ou um filtro específico.

A radiação $K\alpha$ é, na realidade, um dublete formado por $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ e possuem comprimentos de onda muito próximos não sendo possível eliminá-los como a radiação $K\beta$. Além disto, por serem muito próximos em baixos ângulos ($<45^\circ$), em geral, causam assimetria dos picos. Em contrapartida, para ângulos superiores ocorre a individualização, sendo possível distingui-los através da relação da intensidade, obedecendo $I_{K\alpha_1}/I_{K\alpha_2} = 2$.

4.9.4.9 Fluorescência secundária

A fluorescência secundária corresponde ao espalhamento desordenado de uma fração da radiação que foi absorvida e posteriormente emitida. Este fenômeno está associado à natureza dos átomos constituintes e também à radiação utilizada.

Este efeito pode ser minimizado utilizando um monocromador ou outro tipo de radiação. Com o uso de radiação de cobre, cujo comprimento de onda é $1,542 \text{ \AA}$, a fluorescência secundária do $\text{FeK}\alpha$ produz alta intensidade de *background*, distorcendo a relação pico/linha de base.

4.9.4.10 Fendas

A fenda de recepção afeta a intensidade e a resolução do perfil do pico difratado, sendo que a intensidade e resolução ótimas são obtidas quando a largura do feixe é próxima da largura da fenda. Fendas mais estreitas aprimoram a resolução, porém comprometem as intensidades difratadas.

A utilização de uma abertura maior para fenda divergente resulta em um aumento da intensidade dos picos (GOBBO, 2009). Em condições desfavoráveis, como uma fenda divergente muito aberta ou pequena extensão do porta amostra, pode surgir uma pequena curvatura no difratograma em torno de 4 a 5° que pode ser confundida com um pico (FANCIO, 1999).

A restrição da incidência de raios X a partir de fendas estreitas, além de garantir que o porta-amostras não seja iluminado, evita radiação de fundo a baixos ângulos de 2θ .

Já as fendas divergentes automáticas permitem que se mantenham constante a área iluminada durante toda a análise, promovendo um background constante desde baixos a altos ângulos, enquanto reflete picos com intensidades reduzidas a baixos ângulos, comparativamente à fenda fixa (GOBBO, 2009).

4.9.4.11 Tipo de radiação

O comprimento de onda utilizado deve ser adequado para o tipo de material a ser analisado para que haja uma interferência construtiva que satisfaça a Lei de Bragg, bem como minimize efeitos de absorção. A escolha inadequada do comprimento de onda pode ocasionar alterações no background, bem como perda de resolução e intensidade de picos de fases cristalinas que não condizem com tal comprimento de onda.

Assim, os efeitos de natureza física do fenômeno de difração e decorrentes de condições do difratômetro podem ser controlados por meio de configurações do equipamento e de sua calibração, minimizando seu efeito nas intensidades de picos do difratograma. Por outro lado, deve-se cuidar do controle dos desvios de intensidades decorrentes de preparação de amostras para análises, sejam qualitativas ou, principalmente, quantitativas.

4.9.4.12 Preparação de amostras

Fatores relacionados à preparação de amostras são considerados as maiores fontes de erro para as três informações fundamentais de cada reflexão: posição angular, intensidade e perfil do pico.

4.9.4.13 Superfície da amostra

A superfície da amostra é um fator importante que garante a geometria parafocal Bragg-Brentano (BISH; REYNOLDS, 1989) e, idealmente, deveria ser curva ao longo do círculo focal dos raios incidentes. Para o melhor controle de reprodutibilidade na preparação de amostras, utilizam-se amostras planas horizontais. A fuga do ponto focal da óptica do difratômetro pode ocasionar o deslocamento nas posições de picos e alargamento assimétrico dos perfis, sendo assim, é necessário adequar a superfície da amostra ao nível do porta amostras utilizado.

4.9.4.14 Tamanho de partícula

O efeito do tamanho de partícula influencia, como por exemplo, para partículas grossas surgem problemas como extinção, baixa estatística de partícula e microabsorção. Para partículas muito finas, $<10\ \mu\text{m}$, promove a geração de partículas ultrafinas as quais proporcionam o alargamento dos picos e amorfismo. Sendo mais recomendada uma moagem mais grossa, abaixo de $74\ \mu\text{m}$ (em peneira ABNT 200), com um sistema de movimento giratório horizontal para contribuir com a estatística. O tamanho de partícula também influencia o grau de orientação preferencial, tratado na próxima seção

Outra alternativa é a técnica de *back loading* cuja metodologia pode ser aplicada para a redução do efeito de orientação preferencial. A técnica consiste na prensagem da amostra, sendo a face inferior analisada, pois esta região proporciona maior aleatoriedade da amostra.

4.9.4.15 Orientação preferencial

Gobbo (2009), cita:

A orientação preferencial corresponde à tendência dos cristalitos de apresentarem planos preferencialmente paralelos à superfície do porta amostras, efeito comum aos compostos tabulares, fibrosos ou laminados (filossilicatos). (...) Para minimizar este efeito, a pulverização da amostra deve ser eficiente e cuidados devem ser tomados na fixação (prensagem) do material no porta amostras. A orientação preferencial pode interferir nos resultados do ponto de vista estrutural e influenciar nos resultados quantitativos por afetar inadequadamente a intensidade dos picos.

4.9.4.16 Espessura da amostra

Segundo Gobbo, 2009:

A técnica de difração de raios-X admite que a amostra tenha espessura infinita, o que significa que a espessura deve ser suficiente para que o feixe de raios-X possa interagir com a amostra sem atravessá-la. Os parâmetros importantes no cálculo da espessura são o comprimento da trajetória e o coeficiente de absorção linear, μ . A espessura mínima necessária varia com o ângulo de difração e depende da densidade da amostra e da radiação utilizada.

4.9.4.17 Extinção

Segundo Fancio (1999), a extinção é um efeito que reduz as intensidades medidas, ocorrendo de duas formas: primária e secundária. A extinção primária é a redifratção de um feixe primário anteriormente por um conjunto de planos. Os feixes redifratados interferem de forma destrutiva, reduzindo a intensidade do feixe primário. A extinção primária é menos comum em pós e mais pronunciada em cristais espessos. A extinção secundária é a atenuação da intensidade do feixe de raios X ao atravessar um material. Isto ocorre pela absorção e conversão do feixe em energia térmica.

4.9.4.18 Transparência da amostra e absorção linear

Segundo Post e Bish (1989), este fator ocorre quando materiais apresentam baixo coeficiente de absorção linear permitindo a penetração do feixe de raios X em camadas muito abaixo da superfície. Isto causa o deslocamento dos picos sendo, neste caso, recomendado utilizar filmes finos. O fator de absorção linear está relacionado à espessura da amostra, ao coeficiente de absorção das fases, aos elementos químicos presentes e ao comprimento de onda da radiação utilizada. A profundidade de penetração do feixe na amostra (transparência) varia de acordo com a natureza do material, o comprimento de onda da radiação empregada e o ângulo de incidência.

Como os materiais abordados neste trabalho tratam-se de óxidos, em geral, estes apresentam coeficiente de absorção linear alto, fator este que não representa uma fonte considerável de influência nas medidas.

4.9.4.19 Cristalinidade

Por fim, a presença de quantidades significativas de materiais amorfos modifica o background dos difratogramas, tornando-o não linear. Em substâncias cristalinas, os difratogramas apresentam background horizontalizado, onde se destacam os picos. Com a presença de materiais amorfos, têm-se a formação de um arqueamento em baixos ângulos.

4.9.5 Análise qualitativa

A aplicação principal da difratometria de raios X se refere à identificação de compostos cristalinos, orgânicos ou inorgânicos. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares bem como as densidades planares de átomos são características específicas, exclusivas de cada substância cristalina, da mesma maneira que o padrão difratométrico gerado por ela.

A análise qualitativa de uma amostra é efetuada através da comparação do perfil difratométrico medido com os padrões de referência disponíveis em banco de dados de difração de raios X. Os bancos de dados contêm informações cristalográficas, tais como: distâncias interplanares, intensidades difratadas normalizadas para vários planos hkl, além de propriedades físicas de mais de 250.000 compostos cristalinos inorgânicos, continuamente atualizados pelo ICDD com sede nos EUA (JENKINS; SNYDER, 1996; ICDD, 2009).

Há várias metodologias estratégicas para a identificação de fases. Cada qual de acordo com a complexidade à medida em que eleva-se o número de fases cristalinas presentes na amostra. Dentre os procedimentos, o mais comum é o método Hanawalt, utilizado quando se desconhecem os compostos cristalinos presentes (JENKINS; SNYDER, 1996).

Atualmente, sistemas automáticos de microcomputadores amplamente difundidos têm sido utilizados no auxílio à identificação de fases. O procedimento consiste na comparação dos picos mais intensos de cada fase presente no banco de dados com o difratograma da amostra. Através desta comparação, algoritmos matemáticos atribuem pontuações referentes a créditos/penalidades para cada pico difratado, no que se refere à presença/ausência de fases, intensidade difratada e deslocamento da distância interplanar. Ao final do processo de busca e comparação, os resultados são expressos em ordem decrescente de pontuação, seguindo avaliação final por parte do usuário (REYNOLDS, 1989).

4.9.6 Análise quantitativa

Vários métodos são utilizados na análise quantitativa através da difratometria de raios X, que consideram os efeitos da absorção sobre as intensidades e utilizam as intensidades integradas através das comparações entre picos arbitrariamente.

4.9.6.1 Método de Rietveld

Através do avanço da informática, com acesso a computadores mais potentes, o método de Rietveld (1967, 1969), que tem por base a simulação do perfil difratométrico a partir das estruturas das fases componentes de uma amostra, permitiu que maiores informações pudessem ser extraídas dos difratogramas (RIETVELD, 1969; WILL, 2006). Analisando todo o padrão difratométrico e utilizando as intensidades individuais de cada passo angular, o método permitiu o refinamento de estruturas cristalinas complexas, sendo posteriormente aplicado ao fornecimento de dados quantitativos com precisão reconhecida.

Diferentemente dos demais métodos baseados na integração da intensidade de picos característicos de fases, o método desenvolvido por Hugo Rietveld se baseia na simulação de todo o difratograma. Este procedimento permite refinar os parâmetros geométricos das fases presentes (parâmetros de célula e de perfil) e, também, considera as características cristalográficas, dando ao método do pó aplicação semelhantes à difração de monocristal.

A maneira encontrada por Rietveld para quantificações é através da comparação do espectro real de uma amostra com espectros teóricos, simulados a partir de misturas hipotéticas das fases. A comparação ocorre ponto a ponto e as diferenças encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados.

Para poder aplicar este método é necessário conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um bom grau de aproximação e possuir dados difratométricos de boa qualidade. O método de mínimos quadrados é utilizado para o refinamento de parâmetros de célula unitária e vários outros processos que envolvem muitas variáveis. Uma vez obtido o difratograma, procede-se com o ajuste pelo método de Rietveld. A quantidade minimizada no refinamento é a função residual S_y dada por:

$$S_y = \sum W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (14)$$

onde,

- $W_i = 1/y_i$ = intensidade observada no i ésimo passo,
- y_{ci} = intensidade calculada no i ésimo passo, e
- i é a soma sobre todos os pontos.

4.9.6.2 Perfil e intensidade do pico

Diversos trabalhos (YOUNG, 1977; WILES; YOUNG, 1981; YOUNG; WILES, 1982; THOMPSON, 1987) buscaram encontrar a forma ideal para a descrição dos perfis dos picos difratados.

Uma das funções mais utilizadas e que apresenta resultados satisfatórios é a função Pseudo-Voigt, uma combinação linear das funções gaussianas e lorentzianas, dadas pelas Equações 16 e 17:

$$\Omega_G = \frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp \left[-\frac{C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right] \quad (15)$$

$$\Omega_L = \frac{C_1^{1/2}}{H_k \pi} \left[1 + \frac{C_1(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{-1} \quad (16)$$

$$\Omega_{PV} = \Omega_G + \Omega_L \quad (17)$$

onde,

- $C_0 = 4$;
- $C_1 = 4 \ln 2$;
- H_k = largura à meia altura da k-ésima reflexão de Bragg e;
- $(2\theta_i - 2\theta_k)^2$ = parâmetro de mistura refinável no método de Rietveld.

As larguras dos picos, H_k (ou H ou FWHM, *Full Width at Half Maximum*) são modelados no refinamento como função da $\tan\theta$ e relacionam com o ângulo de difração (YOUNG, 1995 e YOUNG, 1994):

$$H_k^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W \quad (18)$$

Onde U, V e W são parâmetros refináveis que, para uma dada amostra, dependem da configuração instrumental e da função do perfil escolhida.

A função do perfil de reflexão inclui os efeitos das características instrumentais e das características da amostra que causam aberrações como: absorção (transparência), deslocamento da amostra, alargamento dos perfis de reflexão devido a tamanho de cristalitos e microdeformação. Os resultados obtidos no refinamento para os efeitos instrumentais podem ser avaliados pela geometria utilizada. Os efeitos gerados pela amostra, entretanto, podem exigir uma avaliação microestrutural mais detalhada.

A medida da intensidade do perfil difratométrico em cada ponto representa a soma da linha de base experimental mais a contribuição de reflexões de Bragg, caso haja em determinado ponto. Teoricamente, a intensidade calculada na posição $2\theta_i$ é:

$$y_i(\text{calc}) = s \sum_k [L_k |F_k|^2 \Omega (2\theta_i - 2\theta_k) A_k T_k P_k] + y_i(\text{bkg}) \quad (19)$$

Onde,

- k, é o índice de soma k correspondente aos índices de Miller, hkl, que contribuem na intensidade;
- s é o fator de escala;
- L_k contém os fatores de Lorentz e Polarização, bem como a multiplicidade;
- F_k é o fator de estrutura (abordado na seção 4.9.4.5);
- $2\theta_k$ é a posição central do k-ésimo pico de Bragg;
- A_k é o fator de assimetria;
- T_k é o fator de transmissão;
- P_k descreve a orientação preferencial na amostra (quando não há orientação preferencial adota-se $P_k = 1$);
- Ω é a função que descreve o perfil de reflexão (neste caso Pseudo-Voigt) e;
- $y_i(\text{bkg})$ é a linha de base no i-ésimo ponto.

O fator de assimetria de Finger (1994) pode ser usado para perfil de pico Pseudo-Voigt no qual é possível obter excelentes resultados onde a assimetria instrumental pode causar problemas. A assimetria é definida por dois termos, S/L e D/L, onde o primeiro termo é a razão da altura da amostra pelo raio do goniômetro e o segundo termo é a razão da altura do detector pelo raio do goniômetro.

Para a geometria Bragg-Brentano, Pitschke, Herman e Mattern (1993) propuseram um fator de transmissão dependente do ângulo de contagem. O fator de transmissão

$$T_k = \frac{1}{2\mu} \left[1 - P_0 - C_p \frac{\tau}{\sin\theta} \left(1 - \frac{\tau}{\sin\theta} \right) \right] \quad (20)$$

Onde,

- μ é o coeficiente de absorção linear e;

- P_0 , C_p e τ são parâmetros refináveis de microabsorção correlacionados ao fator de escala.

Devido à presença de cristalitos na forma de placas ocorre a orientação preferencial, P_k , modificando a intensidade y_i dos picos. Sendo que Dollase (1986) propôs a função de March para correção:

$$P_k = \left[G_1^2 \cos^2 \alpha_k + \frac{\sin^2 \alpha_k}{G_1} \right]^{-3/2} \quad (21)$$

Onde,

- G_1 é um parâmetro refinável;

- α_k é o ângulo agudo entre o vetor de espalhamento e o vetor normal aos cristalitos.

Tipicamente, para alta simetria de grupos espaciais, P_k , é calculado como sendo a soma de todas as reflexões equivalentes, uma vez que o ângulo α_k pode ser considerado como diferente para cada reflexão equivalente. Para grupos espaciais de baixa simetria, como a tetragonal, não é necessária a correção.

Segundo Carvalho (1996), trabalhos da literatura mostram que a redução computacional da orientação preferencial tem eficiência limitada, daí a preocupação em controlar este efeito durante a preparação da amostra.

4.9.6.3 Metodologia de refinamento

De uma forma sucinta, os principais parâmetros variáveis calculados e refinados são:

- Fator de escala;
- Linha de base (background);
- Perfil de pico;
- Parâmetros de célula;
- Fator de estrutura;
- Deslocamento e ;
- Orientação preferencial.

Post e Bish (1989) sugeriram etapas para refinamento de estrutura cristalina para uma amostra qualquer. Inicialmente, considera-se a utilização de um difratograma de boa qualidade e, modelos de estruturas atômicas devem ser inseridas para cada fase identificada.

Os primeiros ciclos de mínimos quadrados devem ser realizados com os coeficientes de linha de base e fator de escala ajustados, seguindo posteriormente de vários ciclos, incluindo outros parâmetros.

É essencial que durante o refinamento sejam observadas as diferenças entre os perfis calculados e medidos, buscando detectar problemas de ajustes de *background* e também irregularidades do perfil de pico. As diferenças dos perfis também são importantes para a verificação de fases que porventura não tenham sido incluídas no refinamento.

Young (1995) e Post e Bish (1989) consideram o controle gráfico de refinamento importante para verificação da qualidade do refinamento. Os indicadores numéricos residuais de mínimos quadrados confirmam a qualidade do refinamento, mas nem sempre permitem identificar os problemas, como discutido posteriormente.

Caso os indicadores de refinamento entrem em convergência, o deslocamento ou zero do goniômetro pode ser refinado, dando-se início a refinamento de perfis de picos e assimetria. Em seguida são refinados os parâmetros de célula para cada fase.

McCusker et al. (1999) elaboraram um guia de refinamento no qual são apresentadas as contribuições de cada um dos parâmetros de refinamento. Graficamente, o trabalho mostra as diferenças entre o padrão calculado e o padrão medido (observado),

permitindo uma análise visual através da qual é possível identificar o parâmetro mais importante para cada etapa de refinamento. A Figura 31 apresenta alguns exemplos de características dos espectros gerados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra.

É de grande importância no refinamento a avaliação visual do ajuste gráfico dos difratogramas observado e calculado, no qual erros grosseiros são visíveis (fator de escala, linha de base, contaminações pronunciadas, zero do goniômetro, orientação preferencial). Para um refinamento perfeito, a linha correspondente ao difratograma calculado deve se sobrepor à linha correspondente ao difratograma observado e a linha de diferença deve equivaler a uma reta.

Figura 31 – Exemplos dos espectros refinados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra.

Ajuste perfeito entre o padrão calculado e o padrão observado.

Intensidade alta do perfil calculado (linha).

Intensidade baixa do perfil calculado.

Maior largura à meia altura e menor intensidade do pico calculado.

Menor largura à meia altura e maior intensidade do pico calculado.

Diferença entre calculado e observado característico da assimetria dos picos.

Diferenças características do deslocamento de 2θ .

– Difratograma calculado
o Difratograma observado

Fonte: adaptado de McCusker et al (1999).

4.9.6.4 Fatores de qualidade de ajuste

Através de indicadores estatísticos numéricos, que são utilizados durante o processo iterativo (cálculo), a qualidade do refinamento é verificada. Este indicadores indicam quão satisfatório está o refinamento. Basicamente, cada um deles estabelece os resíduos ou desvios entre os pontos experimentais e os pontos calculados.

Os fatores utilizados são:

- Fator de Perfil, R_p

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum_i |y_i(\text{obs})|} \quad (22)$$

onde $y_i(\text{obs})$ e $y_i(\text{calc})$ correspondem às intensidades observadas e calculadas no ponto $2\theta_i$, respectivamente. No caso dos fatores R convencionais de Rietveld as intensidades y_i são subtraídas do correspondente valor da linha de base, de modo que $y_i(\text{corrigida}) = y_i(\text{obs}) - y_i(\text{bkg})$;

- Fator de Perfil Ponderado, R_{wp}

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_i w_i |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|^2}{\sum_i w_i |y_i(\text{obs})|^2} \right]^{1/2} \quad (23)$$

onde w_i é o peso estatístico no ponto $2\theta_i$.

Matematicamente, R_{wp} ($R - \text{weighted pattern}$) é um dos fatores que melhor reflete o processo do refinamento por ter no numerador o resíduo que é minimizado. Resultados considerados bons fornecem valores da ordem de 2 a 10%, porém tipicamente se encontram entre 10 e 20%.

- Fator de Bragg, R_B

$$R_B = 100 \frac{\sum_k |I_k(\text{obs}) - I_k(\text{calc})|}{\sum_k |I_k(\text{obs})|} \quad (24)$$

Onde, $I_k(\text{obs})$ e $I_k(\text{calc})$ são as intensidades integradas observada e calculada correspondentes à k -ésima reflexão. A intensidade integrada observada é calculada pela equação de Rietveld.

$$I_k(\text{obs}) = I_k(\text{calc}) \sum_i \left[\Omega(2\theta_i - 2\theta_k) \frac{y_i(\text{obs}) - y_i(\text{bkg})}{y_i(\text{calc}) - y_i(\text{bkg})} \right] \quad (25)$$

Onde, Ω é a função analítica que descreve o perfil do pico difratado.

- Fator Esperado, R_{exp}

$$R_{\text{exp}} = 100 \left[\frac{N - P}{\sum_i [w_i y_i^2(\text{obs})]} \right]^{1/2} \quad (26)$$

Onde, N é o número de pontos do difratograma, P é o número de parâmetros refinados e o termo $N-P$ resulta no número de graus de liberdade.

Logo, R_e corresponde ao menor valor de R_{wp} , uma vez que, fisicamente, este termo significa o número de graus de liberdade sobre o total somado dos pontos.

- Fator GOF (*goodness-of-fit*) ou χ^2 ou “CHI²”, é expresso por

$$\text{GOF}, \chi^2 = \left(\frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \right)^2 \quad (27)$$

O GOF é frequentemente utilizado. Este fator está relacionado à qualidade do ajuste entre o difratograma calculado e o observado, devendo ser equivalente a 1,0 em um refinamento perfeito. Na prática refinamentos otimizados podem estar em torno de 5,0 (GOBBO, 2003; POST; BISH, 1989).

Caltabeloti et al. (2006) atentam para a influência do tempo de aquisição de dados sobre os parâmetros estatísticos. Foi observado que o valor de R_{exp} torna-se muito pequeno e o GOF aumenta pronunciadamente para tempos excessivos (alta resolução de dados). Entretanto, o inverso ocorre para tempos muito pequenos (baixa resolução de dados).

É necessária uma adequada coleta do padrão difratométrico minimizando as interferências discutidas (alinhamento, calibração instrumental, radiação adequada, fendas apropriadas, preparação correta de amostra, etc.). Caso as intensidades relativas e/ou o

valor 2θ (d) obtidos num difratograma não sejam reais, nenhum refinamento de estrutura fornecerá resultados acurados (MCCUSKER et al., 1999).

É trivial saber que todos os fatores de qualidade e de ajuste sejam essencialmente numéricos. Por este motivo podem não representar fatidicamente a qualidade de um bom refinamento, sendo necessário ao usuário uma crítica análise visual dos gráficos de refinamento. Isto torna possível avaliar a representatividade dos picos propostos pelos modelos e permite ao usuário a capacidade de reconhecer falhas de ajuste e/ou experimental bem como uma melhor conclusão.

4.9.6.5 Método de adição

O conteúdo de material amorfo em uma amostra também pode ser mensurado com o Método de Rietveld. Esta técnica baseia-se na adição e incorporação de uma quantidade conhecida de um padrão interno na amostra (SPICER; VERRYIN; DEYSEL, 2008).

Segundo Gobbo (2009):

O método de adição relaciona a intensidade de uma determinada fase em uma amostra original com a intensidade da amostra após a adição de uma quantidade conhecida da mesma fase pura. É aplicado normalmente em materiais cuja fase de interesse seja um composto estável, com picos definidos e sem sobreposição dos picos de interesse.

4.9.6.6 Método do padrão interno

O método do padrão interno (KLUG; ALEXANDER, 1974) é o mais utilizado dentro da difração de raios X. Ele pode ser aplicado juntamente com o método de Rietveld para a determinação de fases amorfas em compostos parcialmente cristalinos.

É importante ressaltar que sem o uso de um padrão, as fases amorfas não podem ser quantificadas, além de não ser possível distingui-las pela difratometria de raios X.

Neste método, as intensidades dos picos característicos de cada fase componente de uma determinada amostra são relacionadas com os picos do padrão interno adicionado. Um sistema de equações lineares generalizam os picos e vinculam com as proporções das fases.

A análise realizada necessita da presença de um padrão interno com um ou mais picos individualizados, sem sobreposições com quaisquer outros picos e não deve apresentar microabsorção. Comumente, deve ser utilizado um material cristalizado no sistema cúbico por apresentar estrutura simples e poucos picos difratados como, por exemplo, o rutilo (TiO_2).

Há outros métodos, tais como o Método da Razão das Intensidades de Referência (RIR, *Reference Intensity Ratio*) ou Método de Chung (1974), os métodos da adição do padrão externo, com sobreposição de picos (KLUG; ALEXANDER, 1974), sendo que Fronzaglia et al. (1999) fez uma revisão dos métodos quantitativos.

Logo, a proporção de uma fase amorfa pode ser determinada pelo cálculo de cristalinidade, no qual o somatório das áreas de picos compostos cristalinos (I_x) e a área líquida do halo amorfo (I_a) são medidos. A razão entre intensidade cristalina pelo somatório das duas áreas (cristalina e amorfa) determina a cristalinidade (C), em que:

$$C = \frac{I_x}{I_x + I_a} \quad (28)$$

A adição de um padrão interno numa proporção fixa conhecida, possibilita a determinação da fase amorfa pelo recálculo dos valores obtidos para valores reais do padrão inserido.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram desenvolvidas atividades experimentais com equipamentos disponíveis na Harsco Metals & Minerals, na Usina Presidente Vargas - Companhia Siderúrgica Nacional, no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo (DEMAR EEL-USP) bem como no Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPTEC) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Na Figura 32 está representado o diagrama dos locais e as respectivas etapas realizadas.

O trabalho baseou-se na geração de amostras, que foram submetidas ao ensaio de expansão. Após o ensaio, as amostras foram caracterizadas para permitir a correlação do ensaio de expansão com eventuais mudanças e/ou evoluções dos compostos químicos detectados, bem como a caracterização da microestrutura das amostras.

5.1 Geração de amostra-teste

Durante a abordagem experimental, foi gerado um lote de escória de aciaria de aproximadamente 300 m³, proveniente dos processos FP, EB, RH e LD. Este lote foi resfriado em água e transportado em vagões até a planta de beneficiamento, conforme a Figura 33.

Após o beneficiamento (britagem, separação magnética e peneiramento) as amostras-teste compreenderam agregados de 1" (25,4 mm) e 3" (passante em 76,2 mm e retido em 50,8 mm). As amostras foram homogeneizadas, quarteadas e condicionadas em pilhas Chevron de 3 m³, com o auxílio de caminhão basculante e pá carregadeira, conforme as Figura 34 e Figura 35. As amostras foram condicionadas no mesmo local, onde permaneceram sob as mesmas condições climáticas durante todo o período de obtenção de alíquotas, Figura 35.

Figura 32 - Diagrama de materiais e métodos abordados.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 33 - (a) Recebimento do lote e (b) Beneficiamento (britagem e peneiramento).

(a)

(b)

Imagem cedida pela HM.

Figura 34 - Homogeneização das amostras parciais.

Imagem cedida pela HM.

Figura 35 - Pilhas Chevron dos agregados siderúrgicos condicionados.

Pilha condicionada do
agregado de 0-25,4 mm

Pilha condicionada do
agregado de 0-76,2 mm

Imagem cedida pela HM.

5.2 Amostragem do Agregado 3

Mensalmente, durante 6 meses, foram coletadas em torno de três unidades de agregados 3, os quais foram acondicionados em embalagens herméticas, evitando a reação destes com o ar.

5.2.1 Análise microestrutural

A análise microestrutural foi realizada no laboratório de microscopia eletrônica do DEMAR – EEL USP (Departamento de Engenharia de Materiais – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo), utilizando um MEV de bancada, marca Hitachi, modelo TM3000, acoplado por um espectrômetro de dispersão de energia (EDS) o qual permitiu a análise composicional da superfície analisada. O objetivo foi verificar as variações microestruturais com o do processo de envelhecimento dos agregados.

As unidades coletadas de cada mês foram nomeadas, Tabela 9, e encaminhadas para a preparação metalográfica, que consistiu no lixamento e polimento, ambos procedimentos realizados manualmente e a seco. Este procedimento foi adotado desta forma, pois a utilização de água poderia, eventualmente, causar a hidratação residual da superfície, interferindo na análise microestrutural dos agregados. O procedimento seguiu a sequência de lixas, 150 μm , 75 μm , 45 μm , 15 μm ; e panos, 15 μm , 9 μm e 6 μm .

Tabela 9 - Identificação das amostras para MEV/EDS.

Mês de envelhecimento	Nomenclatura
0	A3-0mês
1	A3-1mês
2	A3-2mês
3	A3-3mês
4	A3-4mês
5	A3-5mês
6	A3-6mês

5.3 Amostragem do Agregado 1

Os agregados 1 foram escolhidos para a avaliação do potencial de expansão através da difratometria de raios X e Método de Rietveld, pois são mais fáceis de enquadrarem-se no ensaio de expansão PTM-130 e análises por Difratometria de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória (DSC). O motivo da escolha do tempo de monitoramento e estudo é baseado em observações históricas das análises fornecidas pela empresa que beneficia os agregados. Segundo a empresa, 6 meses de envelhecimento são o suficiente para que a escória hidrate-se a ponto do lote ser aprovado.

Em cada mês, durante 6 meses, em torno de 70 kg de alíquota eram coletadas, gerando ao total 7 alíquotas, dentre as quais uma delas referia-se ao agregado virgem (recém gerado do processo) que não foi submetido ao envelhecimento.

Com o auxílio de uma pá, a alíquota era composta através de diferentes pontos e profundidades, coletados da pilha. Cada alíquota era armazenada e transportada em uma recipiente, que era conduzido ao laboratório de caracterização da *Harsco Metals and Minerals*. No laboratório, a porção era homogeneizada com auxílio de uma pá e quarteada em quarteador tipo Jones até se obter 3 kg de massa para análise granulométrica.

Figura 36 - Imagem ilustrativa da alíquota de 70 kg para quarteamento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O restante de material (67 kg) era peneirado em peneiras de 19 mm e 4,8 mm, sendo a fração entre estas aberturas utilizada para o ensaio de umidade ótima e densidade máxima (Norma DNIT 04994-ME), ensaio de expansão PTM-130, DRX, FRX e TG/DSC.

5.3.1 Determinação de umidade ótima e densidade máxima (Norma DNIT 049/94-ME)

Este procedimento permitiu designar o teor de água a ser adicionada em cada um dos três corpos-de-prova para o ensaio de expansão, através do levantamento da curva de densidade *versus* umidade.

Para cada determinação foram utilizados 7 kg, sendo pouco mais de 6,0 kg para o ensaio e o restante para determinação da umidade.

Primeiramente, determinou-se a umidade inicial da amostra retirando-se 3 alíquotas de 30 a 40 g. Com a umidade inicial obtida, a densidade era medida utilizando um molde cilíndrico de aço, com dimensões de 152,0 mm de diâmetro interno e 178,0 mm de altura, previamente tarado em uma balança de resolução de 0,1 g. Em seguida, os 6 kg foram compactados no interior do molde em 3 camadas através de 56 golpes de um soquete padrão de 4,5 kg, exibido na Figura 37. Após a compactação, a massa do interior do cilindro foi medida e depois ela foi reaproveitada para a próxima determinação.

Este procedimento foi repetido acrescentando 2% de água em cada determinação até que a quantidade de água fosse suficiente para que o compactado não se mantivesse preso no interior do molde, impossibilitando sua medida.

Figura 37 - Documentação fotográfica dos (a) cilindros, (b) processo de compactação e (c) corpo de prova confeccionado.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3.2 Ensaio de expansão PTM-130

No ensaio de expansão PTM-130, obedecendo à norma adaptada DNIT 113/2009 – ME, foram confeccionados três corpos de prova (triplicata), de aproximadamente 6 kg cada, sendo que o primeiro no ramo seco (abaixo da umidade ótima), o segundo no ramo úmido (acima da umidade ótima) e o outro com a umidade ótima determinada ou próximo dela, de acordo com a curva de umidade ótima determinada na Norma DNIT 04994-ME. O procedimento de confecção dos corpos de prova para o ensaio de expansão é o mesmo que o procedimento para determinação de umidade ótima e densidade máxima. O aparato utilizado neste ensaio está representado na Figura 38.

Figura 38 - Aparelhagem utilizada para a realização das leituras de expansão.

Fonte: adaptado de Raposo (2005).

Após a compactação, instalou-se a aparelhagem para acompanhar a expansão vertical, colocando-se o papel filtro, o prato perfurado com o peso anelar de 2,27 kg e, em seguida, o tripé com extensômetro de precisão 0,01 mm. Após a montagem, os corpos de prova foram imersos em um banho-maria com água a 71 ± 3 °C, Figura 39. O banho-maria foi condicionado dentro de uma estufa que permanecia fechada, sendo que diariamente o nível de água era completado.

Figura 39 – Corpos-de-prova submersos no ensaio de expansão.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Durante os sete primeiros dias, as leituras eram realizadas diariamente com os corpos de prova submersos. Em seguida, a água foi parcialmente esgotada, mantendo-se no fundo uma pequena quantidade para manter a saturação de vapor de água por mais sete

dias, conforme a norma sugere. Diariamente, a água era adicionada após as leituras para manter o nível dentro do reservatório. Embora a norma não cite a temperatura da água, esta era adicionada em torno de 71 °C. Após o 14º dia, os corpos de prova foram desmoldados, mantendo um aspecto como exibido na Figura 40.

Figura 40 – Aspecto do corpo de prova desmoldado após o 14º dia de expansão.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3.3 Preparação de amostras para DRX, FRX e TG/DSC

Os 7 kg de massa obtidos do peneiramento foram encaminhados ao laboratório metalúrgico da CSN, onde as amostras eram moídas.

Neste procedimento realizou-se a moagem em 3 etapas, iniciando com a abertura de 10 mm, com 5 mm e, depois, com a abertura de 1 mm. Em seguida, as replicatas foram quarteadas em quarteador tipo Jones até a obtenção de uma massa representativa de 180 g, as quais foram moídas em uma quarta etapa com o auxílio de um moinho orbital de alta energia.

Na moagem orbital, aproximadamente 30 gramas eram adicionados dentro de um recipiente de carbetto de tungstênio, juntamente com o anel e o cilindro de moagem, também do mesmo material. Durante 12 minutos a amostra era moída, sendo posteriormente peneirada em uma peneira ABNT 325. O procedimento repetiu-se até que

100% passassem na peneira. Após isto, as amostras eram conduzidas à análise de DRX, FRX, TG e DSC.

As amostras geradas foram identificadas conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 - Identificação das amostras para FRX, TG/DSC.

Mês de envelhecimento	Identificação
0	0 Pré PTM
1	1 Pré PTM
2	2 Pré PTM
3	3 Pré PTM
4	4 Pré PTM
5	5 Pré PTM
6	6 Pré PTM

5.3.4 Análise por FRX

No laboratório de raios X do DEMAR – EEL USP, uma quantia de 10 gramas foi quarteada para a análise semiquantitativa, sem padrões com análise de elementos químicos de flúor a urânio, em espectrômetro por fluorescência de raios X, modelo Axios MAX, marca PANalytical. Previamente cada amostra foi submetida à perda ao fogo durante 1 hora, a 1050 °C. Posteriormente, a massa foi prensada em cama de ácido bórico. Os resultados foram normalizados a 100 % e expressos em termos elementares.

5.3.5 Análise termogravimétrica e termodiferencial por TG/DSC

Posteriormente, no CPTEC – INPE, utilizou-se um equipamento de TG/DSC, marca NETZSCH, modelo STA 449 F3A Jupiter®. Aproximadamente 100,00 mg de amostra inseridos em um cadinho de platina foram submetidos a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, de 30 °C a 1050°C, ao ar. Através do programa de interface gráfica Proteus,

versão 6.1, os dados foram adquiridos e posteriormente tratados no programa Origin, versão 8.0.

5.3.6 Análise de fases por DRX

Todas as amostras foram analisadas no difratômetro de raios X, marca PANalytical, modelo Empyrean, no laboratório de raios X do DEMAR – EEL USP. Em cada mês de envelhecimento obteve-se três replicatas, de aproximadamente 1 g por quarteamento de 180 gramas da amostra previamente moída, totalizando-se 21 amostras. Adotou-se o Método de Adição Padrão, através do qual adicionou-se $0,2000 \pm 0,0001$ gramas de rutilo (TiO_2) a $0,8000 \pm 0,0001$ gramas da amostra quarteada. A quantidade de 20% em massa de padrão interno foi utilizada nas adições, segundo Gobbo (2013)², pois este teor seria o suficiente para proporcionar difratogramas com picos bem definidos. O procedimento utilizou uma balança analítica. A mistura foi realizada, posteriormente, em um almofariz e pistilo, ambos de ágata, e condicionadas no porta-amostra, utilizando a técnica de *backloading*.

Os difratogramas foram coletados com radiação de $\text{CuK}\alpha$, considerando-se como condições fixas o uso de monocromador de grafite no feixe difratado e as aberturas das fendas. O conjunto das fendas de espalhamaneto, divergência e recepção procuraram garantir que o feixe de raios X estivesse dentro da área da amostra para toda a faixa angular estudada. As condições estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Condições instrumentais utilizadas nas coletas dos difratogramas.

Parâmetros	Características
Radiação	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5460 \text{ \AA}$)
Tubo	Foco largo (BF)
Ângulo de take off	6°
Voltagem no tubo	40 kV
Corrente no tubo	30 mA

² Informação fornecida por Gobbo no treinamento de difratometria de raios X na Escola de Engenharia de Lorena – DEMAR – USP, em 2013.

Fenda Soller	0,2 mm
Fenda de divergência	$\frac{1}{4}^\circ$
Fenda de recepção	0,2 mm
Fenda de espalhamento	$\frac{1}{2}^\circ$
Ângulo inicial ($^\circ 2\theta$)	10,0
Ângulo final ($^\circ 2\theta$)	90,0
Tempo por passo angular (s)	100
Passo angular ($^\circ 2\theta$)	0,01

Ao término da varredura, foi gerado um difratograma com arquivo de extensão *.XRDML, que permite o reconhecimento do programa para identificação das fases e Método de Rietveld.

Utilizou-se o programa HighScore Plus, versão 3.0d, de 01 de Julho de 2011, desenvolvido pela PANalytical, cuja interface gráfica está exibida na Figura 41, e foi adquirido pela EEL USP por projeto multiusuário da FAPESP. Os dados foram, posteriormente, tratados no programa Origin, versão 8.0.

Figura 41 - Interface gráfica do programa HighScore Plus da PANalytical na qual estão ilustrados um difratograma obtido da leitura, logo abaixo o diagrama das diferenças entre o difratograma calculado e observado (*Additional Graphics*), à direita os candidatos possíveis (*Candidates*) e acima o campo de candidatos a serem aceitos (*Pattern List*).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Foi realizado um trabalho comparativo utilizando dois bancos de dados, ICSD e COD (vide referências) no intuito de verificar a convergência de fases identificadas nas amostras analisadas.

As etapas de identificação de fases estão representadas no algoritmo ilustrado na Figura 42, o qual é proposto pelo programa.

Figura 42 - Algoritmo estratégico para identificação das fases proposto pelo programa HighScore Plus.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Inicialmente, o arquivo gerado (difratograma padrão) de cada replicata referente a cada mês de envelhecimento foi carregado no HighScore Plus. Posteriormente, o tratamento do padrão difratométrico consistiu na determinação da linha base e na procura dos picos de alta significância, ou seja, picos de intensidade considerável. Então, iniciou-se a etapa de procura dos candidatos, na qual selecionou o banco de dados (ICSD e posteriormente COD) com as fases padrões catalogadas. Para a etapa de identificação, realizaram-se algumas restrições, na qual é selecionada a classe de materiais (polímeros,

metálicos ou cerâmicos). Neste caso, selecionaram-se as classes dos materiais cerâmicos e metálicos, pois supôs-se que este último poderia auxiliar na identificação de eventuais compostos metálicos presentes nos agregados, como o aço, por exemplo. Em seguida, através de uma tabela digital de elementos químicos, foram selecionados aqueles que atendiam à composição química. Os resultados de análise química por FRX auxiliaram nesta etapa.

A identificação e comparação dos candidatos foi realizada através da comparação da pontuação (*score*) dos candidatos e em seguida foram indexados ao difratograma. Alguns picos difratados não necessitaram da mudança das restrições para permitirem a continuação da identificação dos difratogramas. Após a indexação de todos os picos considerados, iniciou-se o refinamento pelo Método de Rietveld.

5.3.6.1 Refinamento pelo Método de Rietveld

O HighScore Plus permite a identificação qualitativa das fases componentes da amostra medida. Além disto, permite que todos os parâmetros de refinamento citados na revisão bibliográfica sejam utilizados, tornando possível a verificação da qualidade do refinamento, através da visualização gráfica da evolução dos difratogramas calculados durante o refinamento.

O refinamento foi realizado utilizando os dois bancos de dados gerando ao total 42 difratogramas, sendo 21 difratogramas utilizando a base de dados ICSD e 21 difratogramas utilizando a base de dados COD.

O escopo desta seção é apresentar um procedimento geral adotado que norteou a rotina de refinamento, cuja estratégia foi adquirida por diversos treinamentos, cursos e refinamentos realizados, não representando estritamente, um procedimento global. É importante destacar que a estratégia adotada, conforme Figura 43, pode ser passível de alterações.

O refinamento consistiu, inicialmente, na seleção e introdução das estruturas do banco de dados abordados neste trabalho. A partir deste procedimento, o refinamento iniciou-se com o ajuste das variáveis globais (Zero, Deslocamento e Fator Escala de cada fase), simultaneamente. Em seguida, a segunda etapa foi refinar cada fase indexada,

através dos ajustes dos respectivos parâmetros de rede, funções de perfil de pico (U, V, W, assimetria de picos e orientação preferencial). Geralmente, as fases que apresentavam maiores teores eram as primeiras a serem refinadas. Nesta etapa, o parâmetro U foi o primeiro a ser ajustado, posteriormente V e W foram juntamente ajustados, seguido pela assimetria e orientação preferencial.

Na terceira etapa, na qual todas as fases foram refinadas, inclusive o padrão interno adicionado, introduziu-se o valor da porcentagem em massa deste. Com isto, o programa recalculou e normalizou os resultados, expressando a porcentagem em massa das fases cristalinas e o teor amorfo.

Após a terceira etapa, os resultados são analisados através do gráfico das diferenças observada, calculada e dos parâmetros de qualidade (R_p , R_{wp} , R_{exp} e GOF). É importante ressaltar que estes parâmetros são avaliados desde o início do refinamento e, caso fosse encontrada alguma anomalia, como divergência dos fatores, ausência de picos refinados das fases no difratograma, as iterações eram desfeitas pelo comando do programa, realizando novamente o procedimento através da permutação da ordem do refinamento com outras fases.

Figura 43 - Fluxograma esquemático das etapas de refinamento dos difratogramas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.3.7 Análise estatística dos resultados

Após as análises de DRX e refinamento Rietveld, utilizando os dois bancos de dados, identificaram-se em torno de 10 fases presentes nas amostras. Com isso, houve uma dificuldade em identificar qual delas seria a principal contribuinte para a expansão dos corpos de prova no ensaio PTM-130.

Julgou-se trivial um modelamento por regressão múltipla do sistema, com o objetivo de criar um modelo matemático, que pudesse correlacionar as diversas variáveis (teores das fases) com a expansão dos agregados siderúrgicos.

A análise de regressão possibilita encontrar uma relação razoável entre variáveis por meio de relações empíricas (MONTGOMERY, 2003). A utilização desta abordagem necessita de coleta de dados e do uso de métodos estatísticos de análise de regressão linear. A coleta de dados permite conhecer a natureza da relação entre as variáveis e realizar estudos capazes de prever modelos que podem representar um fato ocorrido.

Quando a relação é de apenas uma variável independente (x) com uma variável dependente (y), tem-se o caso de regressão linear simples. Porém, quando se necessita relacionar a variável dependente (y) com mais de uma variável independente ($x_1, x_2, \dots, x_n$), a regressão linear múltipla é utilizada.

Os modelos de regressão foram construídos neste trabalho com o objetivo de prever modelos dentro do intervalo de variação estudado. Os modelos construídos foram baseados em testes de hipóteses (teste t) que verificaram a significância de cada variável (neste caso os teores das fases) sobre a resposta (expansão).

Como utilizaram-se dois bancos de dados no método de Rietveld, foram elaborados dois modelos de regressão. Cada um foi submetido a análises de variância, ANOVA, seguindo as verificações:

Se o modelo obtido por regressão múltipla, utilizando os dados refinados com o COD não apresenta diferença significativa da expansão no 14º dia com o valor medido no ensaio PTM-130, neste caso considerando as hipóteses:

$$H_0: E_{14-COD} = E_{14};$$

$$H_a: E_{14-COD} \neq E_{14}.$$

Se o modelo obtido por regressão múltipla, utilizando os dados refinados com o ICSD, não apresenta diferença significativa da expansão no 14º dia com o valor medido no ensaio PTM-130, neste caso considerando as hipóteses:

$$\begin{aligned}H_0: E_{14-ICSD} &= E_{14}; \\ H_a: E_{14-ICSD} &\neq E_{14}.\end{aligned}$$

Onde,

- H_0 : é a hipótese nula;
- H_a : é a hipótese alternativa;
- E_{14-COD} : é o modelo ajustado da expansão acumulada no 14º dia, através do banco de dados COD;
- $E_{14-ICSD}$: é o modelo ajustado da expansão acumulada no 14º dia, através do banco de dados ICSD e;
- E_{14} : é a expansão acumulada no 14º dia medida no ensaio PTM-130.

As etapas de regressão múltipla linear e testes de hipóteses foram realizados com o auxílio do programa Minitab, versão 16.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Composição química (FRX)

A partir dos resultados das análises químicas por FRX, expressos na forma elementar na Tabela 12, constata-se a homogeneidade química entre as amostras coletadas durante o processo de envelhecimento. Isto sugere que os procedimentos abordados permitiram a obtenção de amostras representativas.

Constatou-se, que os maiores teores dos elementos encontrados foram, na ordem decrescente: Ca, Fe, Si, Mn, Mg e Al. Observou-se um aumento da perda ao fogo, PF, com o mês de envelhecimento, conforme Figura 44, provavelmente devido formação de fases susceptíveis à decomposição em temperaturas elevadas, tais como hidróxidos e/ou carbonatos.

Tabela 12 - Composição química dos agregados siderúrgicos em função do tempo.

Determinação (%)	Mês de envelhecimento						
	0	1	2	3	4	5	6
Ca	42,39	45,57	45,10	44,08	45,46	44,53	44,47
Fe	30,59	30,02	32,14	31,06	29,84	30,24	29,49
Si	8,02	7,79	8,22	8,18	8,19	7,94	7,93
Mn	9,44	4,44	4,42	4,39	4,36	4,68	4,43
Mg	3,77	3,73	3,94	3,77	3,48	3,35	3,29
Al	2,01	2,14	2,30	2,36	2,20	2,34	2,23
P	0,79	0,73	0,76	0,79	0,79	0,76	0,75
Ti	0,45	0,50	0,50	0,49	0,50	0,47	0,46
S	0,18	0,21	0,16	0,20	0,21	0,20	0,19
Cr	0,11	0,21	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15
Sr	0,11	0,13	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
V	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,09	0,08
Na	0,06	0,09	0,05	0,06	0,05	0,05	0,06
Nb	0,02	0,05	0,04	0,03	0,02	0,04	0,04
Cu	-	-	-	0,02	-	-	-
K	0,21	0,03	0,02	0,02	0,21	0,02	0,23
Cl	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Zn	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
PF	1,76	4,24	1,96	4,20	4,34	4,99	6,05

Nota: (-) abaixo do limite de detecção.

Figura 44 – Correlação entre Perda ao Fogo (PF) e o Tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

É importante salientar que somente os resultados de análise química são insuficientes para a proposição de fenômenos associados aos agregados siderúrgicos. Sendo assim, torna-se necessária avaliar as análises complementares abordadas nas demais seções.

6.2 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para facilitar a abordagem, a análise está dividida em duas seções, sendo que na primeira estão abordados os fenômenos que determinaram o comportamento das curvas medidas e na segunda seção estão abordados os fenômenos relacionados as amostras em função do tempo de envelhecimento.

6.2.1 O comportamento das curvas medidas de TG e DSC

Adotou-se a amostra virgem, conforme a Figura 45, como sendo referência para avaliar o perfil obtido nos resultados de TG e DSC, haja visto que os perfis das demais amostras são semelhantes, porém variando em intensidade.

As curvas foram divididas em três regiões, correspondentes à faixa de temperatura de aproximadamente:

- 30 °C a 400 °C;
- 400 °C a 500 °C;
- 500 °C a 1050 °C.

Figura 45 – Agregado virgem: resultados de DSC (Fluxo de calor) e TG (percentual de massa) em função da temperatura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

De 30 °C a 400 °C, verifica-se a presença de um pico endotérmico próximo a 100 °C que se estende até, aproximadamente, 190 °C. Nesta faixa de temperatura, o perfil determinado pode ser correspondente à presença de água livre, indicando que a perda de

massa esteja correlacionada a esta. Acima de 190 °C até 400 °C, a taxa de perda de massa é constante, o que pode estar associada a gases aprisionados (tais como O₂, N₂, entre outros) na microestrutura que são liberados durante o aquecimento. Estes gases podem ser oriundos principalmente do processo de tratamento do aço.

Entre 400 °C e 500 °C, é constatado um evento endotérmico associado a uma perda de massa. Isto sugere a provável presença de portlandita (Ca(OH)₂), uma vez que na análise química os teores de cálcio indicam alta probabilidade da existência desta fase, haja visto que na literatura há evidências da decomposição do Ca(OH)₂ em torno de 450 °C (BRETT, 1969; MENÉNDEZ, 2012).

Entre 500 °C e 1050 °C, ocorre um evento exotérmico associado a ganho de massa. Acredita-se que nesta região esteja, possivelmente, associada a oxidação do ferro, proveniente do aço retido na escória, uma vez que reações de oxidação são exotérmicas. O ganho de massa, supostamente associado ao ferro, está exibido na Figura 46. Entre 680 °C e 740 °C há, no entanto, um segundo evento que é endotérmico, o qual está associado à perda de massa. Estas características sugerem que é o CaCO₃, existente nos agregados siderúrgicos, em processo de descarbonatação, uma vez que a literatura reporta a temperatura de decomposição deste composto entre 635 °C e 865 °C (HALIKIA, 2001).

Figura 46 – Variação do teor de ferro metálico obtido por TG em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

6.2.2 O comportamento dos agregados siderúrgicos com o tempo

A Figura 47 exibe a variação das intensidades dos picos de Ca(OH)_2 e CaCO_3 a partir dos dados extraídos das Figura 49 a Figura 54. Enquanto os picos do Ca(OH)_2 atenuaram-se com o tempo, os picos do CaCO_3 aumentaram, isto pode ser constatado pelas intensidades medidas dos picos.

A Figura 48 exibe as tendências de variação de massa dos compostos. A inclinação das retas podem ser interpretadas como sendo a taxa de variação de massa. Logo, com o tempo, há uma menor presença de Ca(OH)_2 , que progressivamente, estando em menores concentrações, apresenta menores perdas, por isso a inclinação da reta é positiva. Entretanto, no caso do CaCO_3 , a inclinação da reta é negativa, ou seja, mais carbonato se forma com o tempo, pois este consome o hidróxido de cálcio. Consequentemente, torna-se evidente que o carbonato apresente maior taxa de perda de massa (inclinação da reta negativa) conforme verificado na Figura 48.

Figura 47 - Variação da intensidade de fluxo de calor em função do tempo para Ca(OH)_2 e CaCO_3 .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 48 - Variação de massa em função do tempo para Ca(OH)_2 e CaCO_3 .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 49 – Diagrama de TG / DSC do agregado 1 com 1 mês de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 50 – Diagrama de TG / DSC do agregado 1 com 2 meses de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 51 – Diagrama de TG / DSC do agregado 1 com 3 meses de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 52 – Diagrama de TG / DSC do agregado 1 com 4 meses de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 53 – Diagrama de TG / DSC do agregado 1 com 5 meses de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 54 – Diagrama de TG / DSC do agregado 1 com 6 meses de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 55 estão exibidos os resultados de perda de massa medidos por perda ao fogo e termogravimetria. Nota-se a concordância dos resultados, uma vez que ambas as curvas apresentam a mesma tendência, embora apresentem pequenas diferenças entre os valores obtidos. É importante salientar que as amostras de 1 e 4 meses de envelhecimento divergiram entre os resultados de PF e TG, isto pode estar associado a erros sistemáticos. No entanto, em geral, a perda de massa aumentou com o tempo de envelhecimento, o que pode estar associado principalmente ao Ca(OH)_2 e CaCO_3 .

Figura 55 - Comparação da perda de massa por PF e TG.

Fonte: Elaborada pelo autor.

6.3 Ensaio de Expansão

6.3.1 Análise granulométrica do Agregado 1

Na Figura 56 estão exibidas as curvas de distribuição granulométrica do Agregado 1 em função do tempo de envelhecimento.

Em geral, nota-se que de 65% a 87% da massa do agregado com tamanho de partícula de 25,4 mm (1") correspondeu a faixa granulométrica do ensaio de expansão (4,8 mm a 19 mm). Observa-se que as amostras sofreram pequenas variações quanto ao seu tamanho de partícula.

Figura 56 – Distribuições granulométricas do Agregado 1 em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

6.3.2 Densidade máxima e umidade ótima

A densidade máxima em função da umidade variou com o tempo de envelhecimento. Isto é explicado pelas pequenas alterações das faixas granulométricas levando a diferentes condições de empacotamento.

Na Figura 57, constata-se que, em geral, a densidade máxima variou de $1,95 \text{ g/cm}^3$ a $2,4 \text{ g/cm}^3$, enquanto que a umidade ótima variou de 10 a 14%.

Algumas curvas apresentam claramente o ponto de inflexão referente a máxima densidade, enquanto que outras não exibem (apresentam um perfil ascendente). Isto porquê, naquelas que não apresentaram, o alto percentual de umidade adicionado nos agregados proporcionaram um empacotamento insuficiente para adesão destes no molde, impossibilitando a medida da massa e, conseqüentemente, da densidade. Desta maneira, adotou-se a última medida, como sendo a de máxima densificação e umidade ótima.

Figura 57 - Curva de densificação máxima em função do teor da umidade adicionada para vários agregados envelhecidos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

6.3.3 Curvas de expansão

Na Figura 58 está representada a evolução do potencial de expansão dos agregados siderúrgicos em função do envelhecimento. O diagrama foi obtido a partir dos dados apresentados nos Anexos D e E.

Verifica-se que com o tempo de envelhecimento, durante o ensaio PTM-130, ocorre um gradativo aumento da expansão acumulada, devido a reação do material e formação de fases que se expandem. Isto pode estar principalmente atribuído ao teor de CaO detectado por TG/DSC.

Observa-se, que para menores tempos de envelhecimento, mais pronunciada foi a expansão sendo que o efeito oposto ocorre para maiores tempos de envelhecimento. Isto é devido à formação de fases inertes, que tornam o agregado menos susceptível a se expandir. No entanto, verificou-se que durante o terceiro, quarto e sexto meses ocorreu um aumento da expansão, o qual está melhor elucidado na seção 6.5.1, página 168.

Figura 58 – Evolução do potencial de expansão dos agregados siderúrgicos em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

6.4 Difratometria de Raios X

Na Figura 59 estão exibidos os difratogramas bem como duas regiões que foram ampliadas nas Figura 60 (a) e (b). As fases identificadas estão apresentadas na Tabela 13.

Em geral, observa-se que os perfis dos difratogramas são semelhantes entre si, ou seja, ao longo do tempo de envelhecimento as fases identificadas foram as mesmas, porém variando em sua intensidade.

As fases indicadas pelas bases de dados, ICSD e COD, são as mesmas, excetuando-se a fase identificada como número 3. A base de dados ICSD indicou como sendo uma

ferrita de cálcio de relação estequiométrica, enquanto que a base COD indicou uma solução sólida com átomos de alumínio substitucional ao ferro.

Nos difratogramas, o pico de maior intensidade refere-se ao padrão interno, rutilo, utilizado para o cálculo do teor de amorfo contido em cada amostra. Constatou-se que, entre 32° e 38°, há presença de um halo amorfo conjuntamente com picos de calcita, portlandita, ferrita de cálcio, larnita, cal e ferrita de magnésio.

Tabela 13 - Fases identificadas nos agregados siderúrgicos após difratometria de raios X.

ID	Fase	Fórmula Química	Código ICSD	Código COD
1	Calcita	CaCO_3	20179	96-100-0045
2	Portlandita	Ca(OH)_2	15471	96-900-0114
3	Srebrodolskita/ Brownmillerita	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/$ $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,56}\text{Al}_{0,44}\text{O}_5$	14296	96-900-3343
4	Larnita	$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	81097	96-901-2790
5	Cal	CaO	26959	96-100-0045
6	Wustita	$\text{Fe}_{0,957}\text{O}$	27851	96-101-1169
7	Magnésio-ferrita	$\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$	67847	96-100-6064
8	Quartzo Baixo	SiO_2	200721	96-901-2602
9	Ferro	Fe	76747	96-901-3473
10	Rutilo	TiO_2	200391	96-900-7433

A srebrodolskita é uma ferrita de cálcio, que foi indicada pela base de dados ICSD, enquanto que a brownmillerita, aluminoferrita de cálcio, foi sugerida pela base de dados COD.

Na seção 6.5, o silicato e a ferrita de cálcio quantificados representam teores de 20% a 30% em massa dos agregados o que torna interessante avaliar as propriedades pozolânicas deste materiais uma vez que, ambas as fases, podem apresentar propriedades cimentícias (POLESE, 2006).

Figura 59 - Difratogramas obtidos das amostras Pré-PTM em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 60 - Ampliações das regiões demarcadas no difratograma da Figura 59.

Fonte: Elaborada pelo autor.

6.5 Refinamento Rietveld

6.5.1 Base de dados COD

A evolução dos teores das fases calculadas estão exibidas da Figura 61 a Figura 70. É notável que, dentre as fases identificadas e calculadas, a portlandita, calcita e larnita apresentaram tendências com o tempo de envelhecimento.

Figura 61 – Teor de CaO, calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados COD, em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 62 – Teor de Ca(OH)_2 , calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados COD, em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 63 – Teor de CaCO_3 , calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados COD, em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 64 – Teor de Ca_2SiO_4 , calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados COD, em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 65 – Teor de $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,55}\text{Al}_{0,44}\text{O}_5$, calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados COD, em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 66 – Teor de Fe, calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados COD, em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 67 – Teor de $\text{Fe}_{0,957}\text{O}$, calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados COD, em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 68 – Teor de $\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$, calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados COD, em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 69 – Teor de SiO_2 , calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados COD, em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 70 – Teor de amorfo, calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados COD, em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados de TG/DSC corroboram os resultados dos refinamentos, pois ambos indicam o consumo do hidróxido de cálcio e a formação de carbonato de cálcio. O refinamento permite constatar que o hidróxido de cálcio logo se forma quando a escória é submetida ao resfriamento com água. O hidróxido, por sua vez, encapsula seu óxido precursor, formando uma camada que retarda a hidratação deste, por isto o teor de CaO praticamente não se altera com o tempo. À medida que ocorre o envelhecimento, o hidróxido de cálcio é consumido através da carbonatação, sendo que o teor de CaCO_3 eleva-se gradativamente.

Através do diagrama do teor de Ca(OH)_2 *versus* Tempo de Envelhecimento, Figura 62, é possível explicar a anomalia detectada no ensaio de expansão. É evidente que em 3, 4 e 6 meses de envelhecimento, Figura 71, houve um aumento da expansão, que pode estar associado à decomposição da larnita, como verificado na literatura (KASINA, 2012). Considerando esta hipótese, a larnita ao se decompor, forma duas fases, SiO_2 e CaO, sendo o óxido de cálcio passível de hidratação, contribuindo para o aumento do teor de Ca(OH)_2 e, conseqüentemente, para o potencial de expansão. Tendo em vista que é observada a

diminuição da fase larnita com o tempo, Figura 64, não é descartável a hipótese de que o silicato possa estar contribuindo para a expansão.

O ferro metálico, que compõe o metal incorporado à escória, foi detectado por DRX, sendo este elemento fluorescente na presença da radiação de cobre, causando erros de leitura e interferindo no refinamento Rietveld. É provável que, devido a este fenômeno, não foi possível correlacionar o teor de ferro calculado por refinamento e o ganho de massa da curva de TG. No entanto, acredita-se que o ganho de massa possa estar atribuído à oxidação do metal.

Figura 71 - Diagrama da expansão média acumulada no 14º dia, E_{14} , em função do tempo de envelhecimento do agregado 1.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 72 estão expressos os parâmetros de qualidade do refinamento Rietveld, a partir da qual obtem-se os valores de GOF e R_{wp} menores que 2,0% e 4,0%, respectivamente. Em geral, isto indica que o refinamento gerou resultados de boa confiabilidade, uma vez que a literatura revisada nas seções anteriores reporta valores máximos admissíveis de GOF e R_{wp} de 5,0% e 10%, respectivamente.

Figura 72 - Parâmetros de qualidade de refinamento em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

6.5.2 Base de dados ICSD

Da Figura 73 à Figura 82, assim como com a base de dados COD, estão expressos os resultados dos teores das fases calculadas pelo refinamento Rietveld. Constata-se que os perfis das fases calculadas através do banco de dados ICSD corroboraram o banco COD, uma vez que os teores calculados aproximaram-se entre si.

Embora a base de dados ICSD tenha proporcionado bons resultados de refinamento, ou seja, pequenos valores dos erros (R_e , R_p , R_{wp} e GoF), Figura 83, ainda foi um pouco superior à base COD, indicando que o refinamento expressou melhores ajustes para esta última.

Figura 73 – Teor de CaO, calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados ICSD, em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 74 – Teor de Ca(OH)_2 , calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados ICSD, em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 75 – Teor de CaCO_3 , calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados ICSD, em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 76 – Teor de Ca_2SiO_4 , calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados ICSD, em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 77 – Teor de $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,55}\text{Al}_{0,44}\text{O}_5$, calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados ICSD, em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 78 – Teor de Fe, calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados ICSD, em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 79 – Teor de $\text{Fe}_{0,957}\text{O}$, calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados ICSD, em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 80 – Teor de $\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$, calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados ICSD, em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 81 – Teor de SiO_2 , calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados ICSD, em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 82 – Teor de amorfo, calculado por refinamento Rietveld utilizando banco de dados ICSD, em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 83 - Parâmetros de qualidade de refinamento em função do tempo de envelhecimento

Fonte: Elaborada pelo autor.

6.6 Microscopia MEV / EDS

Da Figura 84 à Figura 90 estão exibidas a microestrutura do agregado virgem ao sexto mês de envelhecimento. Através da correlação entre o EDS realizado, que está exibido, e o DRX, acredita-se que as principais fases componentes apresentadas foram o carbonato de cálcio, silicato de cálcio, aluminoferrita de cálcio e magnésio-ferrita. Além destas fases, outras três foram identificadas: periclásio, ferro metálico e fase vítrea.

Em geral, pode-se observar que o agregado siderúrgico possui fases com morfologias distintas com diferentes disposições entre estas, dando origem a um material com microestrutura heterogênea.

Dentre as principais fases, o carbonato de cálcio foi identificado em todas as com aumento progressivo da sua concretanção, provavelmente, devido à carbonatação do hidróxido de cálcio com o tempo de envelhecimento. O silicato de cálcio aparentou ser

uma fase majoritária, disposta em duas microestruturas distintas. A primeira delas dispõe-se de duas fases imicíveis, sendo uma matriz de silicato de cálcio e gotículas parcialmente coalescidas de magnésio-ferrita, indicando que esta tenha sido formada durante o resfriamento da escória de maneira tal que a magnésio-ferrita não tenha tido tempo suficiente para coalescer-se e formar domínios maiores e mais definidos. A segunda delas é uma disposição de domínios mais definidos de silicato de cálcio e de magnésio ferrita que, diferentemente da primeira disposição, teve condições para o coalescimento de magnésio-ferrita.

Nas regiões que compreendem o silicato de cálcio (Figura 86, Figura 88 e Figura 89) podem ser observados poros, ao invés dos precipitados de magnésio-ferrita. Acredita-se que esta fase tenha sido removida durante a preparação metalográfica. Além disto, a análise por EDS indicou que a magnésio-ferrita pode apresentar composições diferentes, mais ricas em magnésio ou mais ricas em ferro, exibidas, respectivamente, na região inferior direita e na região superior esquerda da Figura 86.

O EDS indica que a brownmillerita (C_4AF) é a fase mais provável de ocorrer, pois as regiões com alumínio coincidem com o ferro e cálcio. Esta fase, microestruturalmente, apresentou-se de forma minoritária, dentre o silicato de cálcio e a magnésio-ferrita.

Dentre as outras três fases identificadas, acredita-se que o periclásio presente na Figura 84 pode ser oriundo da precipitação deste durante o resfriamento da escória ou proveniente do revestimento refratário que reveste a panela de aço e/ou o conversor LD. Acredita-se que o ferro metálico, também na Figura 84, é oriundo do aço e pode ser considerado como uma inclusão. Para a fase vítrea, embora, segundo o método de Rietveld tenha identificado que esta fase represente em torno de 50%, em massa, da escória, esta não foi identificada com frequência, talvez devido à ampliação que não permitiu observações mais detalhadas desta fase.

Figura 84 – Documentação fotográfica e MEV/EDS do agregado 3 virgem.

- 1 – MgO ;
- 2 – CaCO_3 ;
- 3 – Ca_2SiO_4 ;
- 4 – $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,56}\text{Al}_{0,44}\text{O}_5$;
- 5 – $\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$;
- 6 – Fe^0 ;
- 7 – Vítreo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 85 – Documentação fotográfica e MEV/EDS agregado 3 com 1 mês de envelhecimento.

- 1 – MgO;
- 2 – CaCO_3 ;
- 3 – Ca_2SiO_4 ;
- 4 – $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,56}\text{Al}_{0,44}\text{O}_5$;
- 5 – $\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$;
- 6 – Fe^0 ;
- 7 – Vítreo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 86 – Documentação fotográfica e MEV/EDS do agregado 3 com 2 meses de envelhecimento.

- 1 – MgO ;
- 2 – CaCO_3 ;
- 3 – Ca_2SiO_4 ;
- 4 – $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,56}\text{Al}_{0,44}\text{O}_5$;
- 5 – $\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$;
- 6 – Fe^0 ;
- 7 – Vítreo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 87 – Documentação fotográfica e MEV/EDS do agregado 3 com 3 meses de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 88 – Documentação fotográfica e MEV/EDS do agregado 3 com 4 meses de envelhecimento.

- 1 – MgO ;
- 2 – CaCO_3 ;
- 3 – Ca_2SiO_4 ;
- 4 – $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,56}\text{Al}_{0,44}\text{O}_5$;
- 5 – $\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$;
- 6 – Fe^0 ;
- 7 – Vítreo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 89 – Documentação fotográfica e MEV/EDS do agregado 3 com 5 meses de envelhecimento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 90 – Documentação fotográfica e MEV/EDS do agregado 3 com 6 meses de envelhecimento.

- 1 – MgO;
- 2 – CaCO_3 ;
- 3 – Ca_2SiO_4 ;
- 4 – $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,56}\text{Al}_{0,44}\text{O}_5$;
- 5 – $\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$;
- 6 – Fe^0 ;
- 7 – Vítreo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

6.7 Correlação Ensaio de Expansão / Refinamento Rietveld

Constatou-se que o teor das fases determinadas pelo método de Rietveld poderiam se correlacionar com a expansão acumulada no décimo quarto dia do ensaio PTM-130/78.

Desta maneira, uma análise por regressão múltipla foi a estratégia mais conveniente para indicar quais fases poderiam contribuir para o potencial de expansão.

Inicialmente, foram realizados cálculos matemáticos através, da função *best-subsets* no Minitab. Esta função avalia todos os possíveis modelos matemáticos de regressão para um dado número de variáveis, neste caso o teor das fases, através de quatro parâmetros:

- Coeficiente múltiplo de ajuste, R^2_{adj} : este parâmetro considera o número de variáveis no modelo e o tamanho da amostra. Devem ser considerados bons resultados quando este parâmetro é o maior possível;
- Correlação, C_p : desenvolvido por Mallows (apud Kutner, 2005), este parâmetro é frequentemente utilizado na avaliação. Ele mede as diferenças entre os modelos de regressão ajustados e o modelo real, através de erros aleatórios. Na prática, este parâmetro não deve ser negativo e nem igual a zero. Ele deve ser menor ou igual ao número de variáveis somado de 1 ($C_p \leq N + 1$);
- Variância, S : significa o grau de dispersão que cada modelo ajustado terá em relação ao modelo real. É importante que este parâmetro seja o menor possível.

Após ter utilizado a função *best-subsets*, foi utilizada a função *regression*, que permitiu construir o modelo matemático ajustado ao potencial de expansão, através do método PTM-130/78. Neste caso, avaliou-se a colinearidade de cada variável independente. Esta condição refere-se a situações nas quais uma ou mais variáveis são altamente correlacionadas entre si. Nestas situações, as diferentes variáveis não permitem novas informações, tornando difícil distinguir o efeito destas sobre a variável dependente (neste caso a expansão). Quando a colinearidade existe, os valores dos coeficientes de regressão das variáveis correlacionadas podem flutuar drasticamente, dependendo de quais variáveis independentes estão inclusas no modelo. Um método de avaliar a colinearidade é através do Fator de Variância Inflacionária, (*Variance Inflationary Factor* – VIF) de cada variável independente, buscando o menor valor possível, sendo que:

- $VIF = 1$: a variável independente não possui correlação com outras variáveis independentes;
- $1 < VIF \leq 5$: a variável independente é moderadamente correlacionável;
- $5 < VIF \leq 10$: a variável independente é altamente correlacionável e;
- $VIF > 10$: a variável independente influencia os resultados de regressão.

6.7.1 Regressão múltipla com os resultados COD

A Figura 91 exibe os resultados de *best-subsets* cuja função foi avaliada com os resultados do método Rietveld, utilizando a base de dados COD. Dentre as fases utilizadas no método de Rietveld, foram consideradas aquelas que demonstraram anteriormente tendências com o envelhecimento dos agregados, ou seja, CaCO_3 , Ca(OH)_2 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,56}\text{Al}_{0,44}\text{O}_5$, Ca_2SiO_4 e CaO .

Os modelos foram considerados em diferentes situações, iniciando com uma única variável (coluna “Vars”) até 5 variáveis independentes. Nota-se que, o modelo mais adequado possui os parâmetros R^2_{adj} (coluna R-Sq(adj)), Cp (coluna Mallows Cp) e S, com valores de 19,1, 2,0 e 0,98685, respectivamente. Logo, o modelo considerado mais ajustado considerou o carbonato de cálcio, hidróxido de cálcio e o óxido de cálcio como variáveis independentes.

Figura 91 – Resultados de *best-subsets* utilizando os resultados de refinamento Rietveld considerando o banco de dados COD.

						C a C 2 C a F a C (e 2 a O A S C H 1 i C O) O O a				
Vars	R-Sq	R-Sq(adj)	Mallows Cp	S		3	2	5	4	0
1	58,7	50,4	-2,0	0,77277		X				
1	55,4	46,5	-1,9	0,80232	X					
2	59,5	39,3	0,0	0,85489	X	X				
2	59,0	38,5	0,0	0,86066	X		X			
3	59,6	19,1	2,0	0,98670	X	X	X			
3	59,5	19,1	2,0	0,98685	X	X			X	
4	59,6	0,0	4,0	1,2078	X	X	X	X		
4	59,6	0,0	4,0	1,2082	X	X		X	X	
5	59,6	0,0	6,0	1,7080	X	X	X	X	X	

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como resultado da regressão múltipla, o modelo $E_{14-\text{COD}}$ está descrito na equação 29:

$$E_{14-\text{COD}} = 1,86 - [0,109 \cdot \text{CaCO}_3] + [0,345 \cdot \text{Ca(OH)}_2] + [0,024 \cdot \text{CaO}] \quad (29)$$

Onde, as variáveis correspondem aos teores das fases calculadas pelo método de Rietveld.

Na Figura 92, nota-se que o modelo E_{14-COD} apresentou um valor baixo de 19,1% de ajuste (parâmetro R-Sq(adj)). O carbonato e o hidróxido possuíram alta colinearidade, VIF > 5, o que pode ter contribuído para um baixo ajuste.

Figura 92 - Resultados de regressão múltipla do modelo melhor ajustado.

The regression equation is						
$E_{14} = 1,86 - 0,109 \text{ CaCO}_3 + 0,345 \text{ Ca(OH)}_2 + 0,024 \text{ CaO}$						
Predictor	Coef	SE Coef	T	P	VIF	
Constant	1,862	5,683	0,33	0,765		
CaCO ₃	-0,1085	0,4567	-0,24	0,827	9,772	
Ca(OH) ₂	0,3452	0,7972	0,43	0,694	10,251	
CaO	0,0242	0,5693	0,04	0,969	1,453	
S = 0,986850 R-Sq = 59,5% R-Sq(adj) = 19,1%						

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nos cálculos de análise de variância (ANOVA) foram considerados 95% de grau de confiança. Na Figura 93, os resultados mostram que $P > 0,05$, ou seja, a hipótese nula (H_0 : $E_{14-COD} = E_{14}$) é rejeitada. Isto significa que o modelo, obtido através dos resultados do método de Rietveld com o banco de dados COD, é estatisticamente diferente de E_{14} .

Figura 93 - Resultados ANOVA entre E_{14-COD} e E_{14} .

Analysis of Variance					
Source	DF	SS	MS	F	P
E14-COD	3	4,3009	1,4336	1,47	0,379
Residual Error	3	2,9216	0,9739		
Total	6	7,2225			

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como informação adicional, os parâmetros demonstrados na Figura 93 são designados como sendo:

DF – graus de liberdade (*Degrees of Freedom*);

SS – Soma dos quadrados;

MS – Média dos quadrados, pode ser entendido pela relação SS/DF;

F – É a divisão entre MS de E_{14-COD} e MS do Erro Residual. Geralmente é utilizado para determinar se o fator é ou não significativo;

Na Figura 94 é verificado que o modelo E_{14-COD} não se ajustou adequadamente a E_{14} .

Figura 94 – Superposição do modelo matemático E_{14-COD} com os resultados de E_{14} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

6.7.2 Regressão múltipla com os resultados de ICSD

A Figura 95 exibe os resultados de *best-subsets* considerando os resultados obtidos pelo método de Rietveld, com banco de dados ICSD. Da mesma maneira que a análise anterior, o modelo $E_{14-ICSD}$ que melhor se ajusta considera o CaO , $Ca(OH)_2$ e o $CaCO_3$ como variáveis, pois apresentaram R^2_{adj} , C_p e S , com valores de 97,0; 2,7 e 0,20384, respectivamente. Logo o modelo é descrito como:

$$E_{14-ICSD} = -3,56 - [0,237 \cdot CaCO_3] + [0,882 \cdot Ca(OH)_2] + [0,188 \cdot CaO] \quad (30)$$

Figura 95 - Resultados de *best-subsets* utilizando os resultados de refinamento Rietveld considerando o banco de dados ICSD.

					C C a C a 2 a C (F 2 a O e S C H 2 i C O) O O a				
Vars	R-Sq	R-Sq(adj)	Mallows Cp	S	3	2	5	4	0
1	92,9	91,5	5,2	0,34522	X				
1	59,9	51,9	43,2	0,82178					X
2	96,7	95,0	2,8	0,26432	X	X			
2	93,6	90,4	6,4	0,36728	X				X
3	98,5	97,0	2,7	0,20384	X	X			X
3	97,9	95,8	3,4	0,24355	X	X	X		
4	98,9	96,6	4,3	0,21820	X	X		X	X
4	98,6	95,8	4,6	0,24360	X	X	X		X
5	99,1	94,8	6,0	0,27033	X	X	X	X	X

Fonte: Elaborada pelo autor.

Através da Figura 96, observa-se que o ajuste do modelo, $E_{14-ICSD}$, foi de 97,0% sobre a expansão medida, E_{14} , bem superior ao modelo E_{14-COD} . As variáveis independentes apresentaram menores valores de colinearidades que o modelo E_{14-COD} .

Figura 96 – Resultados de regressão múltipla do segundo modelo ajustado.

The regression equation is						
$E_{14} = - 3,56 + 0,237 \text{ CaCO}_3 + 0,882 \text{ Ca(OH)}_2 - 0,188 \text{ CaO}$						
Predictor	Coef	SE Coef	T	P	VIF	
Constant	-3,5579	0,9503	-3,74	0,033		
CaCO ₃	0,23678	0,07493	3,16	0,051	4,645	
Ca(OH) ₂	0,8822	0,1150	7,67	0,005	8,908	
CaO	-0,18785	0,09732	-1,93	0,149	3,808	
S = 0,203837 R-Sq = 98,5% R-Sq(adj) = 97,0%						

Fonte: Elaborada pelo autor.

Através dos resultados de ANOVA, Figura 97, com 95% de confiança, a hipótese nula (H_0 : $E_{14-ICSD} = E_{14}$) é aceita ($P < 0,05$), ou seja, o modelo $E_{14-ICSD}$ é estatisticamente semelhante ao comportamento real medido pelo PTM-130/78.

Figura 97 - Resultados ANOVA entre $E_{14-ICSD}$ e E_{14} .

Analysis of Variance					
Source	DF	SS	MS	F	P
E14-ICSD	3	8,3055	2,7685	66,63	0,003
Residual Error	3	0,1246	0,0415		
Total	6	8,4301			

Fonte: Elaborada pelo autor.

Anteriormente, foi proposto que o β - Ca_2SiO_4 estaria influenciando o comportamento expansivo dos agregados. No entanto, o modelo de regressão $E_{14-ICSD}$ não considerou este composto como sendo uma variável independente. Todavia, uma análise deve ser realizada no sentido de reavaliar a possibilidade de considerar o modelo com o silicato de cálcio.

Logo, ao considerar o novo modelo, chamado de modelo parcimonioso ($E_{14-ICSD_p}$), com as quatro variáveis (CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 e Ca_2SiO_4) o modelo de regressão torna-se descrito pela equação:

$$E_{14-ICSD_p} = -4,21 + [0,274 \cdot \text{CaCO}_3] + [0,923 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2] + [0,0188 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4] - [0,208 \cdot \text{CaO}] \quad (31)$$

Através dos resultados de regressão múltipla, Figura 98, nota-se que a inclusão do silicato no modelo não prejudica o ajuste matemático, pois o coeficiente de ajuste diminuiu somente 0,4% em relação ao modelo anterior. Observa-se que os valores de VIF do carbonato, hidróxido e óxido de cálcio aumentaram e isto pode estar relacionado à inclusão do silicato no modelo (VIF).

Figura 98 - Resultados de regressão múltipla do parcimonioso modelo ajustado.

The regression equation is					
E14 = - 4,21 + 0,274 CaCO ₃ + 0,923 Ca(OH) ₂ + 0,0188 Ca ₂ SiO ₄ - 0,208 CaO					
Predictor	Coef	SE Coef	T	P	VIF
Constant	-4,211	1,313	-3,21	0,085	
CaCO ₃	0,27374	0,09297	2,94	0,099	6,241
Ca(OH) ₂	0,9232	0,1337	6,91	0,020	10,507
Ca ₂ SiO ₄	0,01883	0,02395	0,79	0,514	1,417
CaO	-0,2080	0,1073	-1,94	0,192	4,040
S = 0,218202 R-Sq = 98,9% R-Sq(adj) = 96,6%					

Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise de variância mostra que, embora o valor de P aumentou para 0,022, a hipótese nula (H_0) se mantém aceita, pois P ainda é menor que 0,05. Assim, $E_{14-ICSD_p}$ é estatisticamente aceito.

Figura 99 – Resultados ANOVA entre $E_{14-ICSD_p}$ e E_{14} .

Analysis of Variance					
Source	DF	SS	MS	F	P
E14-ICSD_p	4	8,3349	2,0837	43,76	0,022
Residual Error	2	0,0952	0,0476		
Total	6	8,4301			

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 100 é possível constatar o quão se aproximam os dois modelos abordados com os valores medidos. Isto mostra que o modelo utilizando os resultados obtidos com o banco de dados ICSD proporcionou melhores resultados que o COD.

Figura 100 – Comportamento dos modelos E_{14} - ICSD com os resultados de E_{14} .

Fonte: Elaborada pelo autor.

De uma maneira geral, para uma amostra, a metodologia abordada desde a amostragem do agregado até a geração dos resultados, leva-se 7 horas, em média. Isto significa uma redução de 329 horas em relação ao ensaio PTM-130, que dura 14 dias (336 horas).

7 CONCLUSÃO

Neste trabalho, a técnica de difratometria de raios X indicou que a instabilidade volumétrica das escórias de aciaria é devido, principalmente, à presença dos compostos CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3 e $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. Além disto, foi identificado que os agregados siderúrgicos podem apresentar propriedades cimentícias, pois foram identificadas as fases $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ e $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,56}\text{Al}_{0,44}\text{O}_5$ nas escórias estudadas.

Através da análise de regressão linear múltipla, utilizando o teor das fases quantificadas pelo método de Rietveld, foi possível elaborar modelos matemáticos bem ajustados, que preveem o comportamento volumétrico dos agregados siderúrgicos sem a necessidade de realizar ensaios de expansão, reduzindo o tempo de análise para 7 horas, bem inferior aos 14 dias (336 horas), necessários para método convencional PTM130/78.

Os bancos de dados ICSD e COD utilizados neste estudo corroboraram entre si quanto às fases identificadas, porém as regressões lineares múltiplas adotadas e as análises de variância indicaram que o modelo parcimonioso elaborado, advindo dos resultados do banco de dados ICSD, ajustou-se adequadamente ao comportamento real da expansão medida pelo método PTM-130/78.

A difratometria de raios X e o Método de Rietveld podem ser extendidos a escórias oriundas de outras siderúrgicas, se, e somente se, as devidas metodologias abordadas neste trabalho forem respeitadas, criando-se um modelo estatisticamente adequado para a previsibilidade volumétrica destes materiais.

É importante salientar que a metodologia abordada não é um método absoluto, uma vez que as características físico-químicas dos agregados siderúrgicos são particulares de cada siderúrgica.

REFERÊNCIAS

ALEXANDRE, J. et al. Utilization of BOF slag in Europe meets high standards. In: EUROPEAN OXYGEN STEELMAKING CONGRESS, 1., 1993, Dusseldorf/Neuss p. 21-23.

AMARAL, L. A. **Hormigones com escorias de forno eletrico como aridos: propriedades, durabilidad y comportamiento ambiental.** Universidad Politécnica de Catalunya. Barcelona, p. 230, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D698: **Standard Test Methods for Laboratory Compaction Characteristics of Soil Using Standard Effort (12.400 ft-lbf/ft³ (600 kN-m/m³)).** West Conshohocken, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D4792: **Standard Test Method for Potential Expansion of Aggregates from Hydration Reactions.** West Conshohocken, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D2940: **Standard Specification for Graded Aggregate Material For Bases or Subbases for Highways or Airports.** West Conshohocken, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D2940: **Standard Specification for Graded Aggregate Material For Bases or Subbases for Highways or Airports.** West Conshohocken, 2003.

ANTONIASSI, J. L. **Difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxita de Porto Trombetas, PA.** 2010. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

ARAUJO, A. L. **Manual de Siderurgia - Produção.** São Paulo: Editora Arte & Ciência, 1997. v. 1.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7227: **Cimento Portland - Determinação de óxido de cálcio livre pelo etileno glicol - Método de ensaio.** São Paulo, 1989.

BISH, D. L.; REYNOLDS, R. C. Sample preparation for X-ray diffraction. In: MODERN POWDER DIFFRACTION. Washington, D. C. 1989. Correção de BISH, D. L.; POST, D. L. **Mineral Society of America**, Washington, D. C. p. 73-99, 1989.

BRETT, N. H. An x-ray investigation of the thermal decomposition of portlandite. **Mineralogical Magazine**, University of Sheffield, v. 37, n. 28, 1969.

CALTABELOTI, F. P. **Estudo comparativo entre métodos de análise quantitativa de fases em clínquer portland: método Bougue, contagem modal e DRX - Rietvel**. 2006. 84 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo.

CARVALHO, F. M. S. **Refinamento da estrutura cristalina de quartzo, coríndon e criptomelana utilizando o método de Rietveld**. 1996. Dissertação (Mestrado em Mineralogia e Petrologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

CHAVEPEYR, G.; DUMORTIER, C.; GOHY, C.; LEVERT, J. M.; RIQUIER, Y. Mineralogical study of BOF slag. **Silicates Industriels**, v. 44-10, p. 217-233, 1979.

CHUNG, F. H. Quantitative interpretation of x-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-fluxing method for quantitative multicomponent analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 7, p. 519-525, 1974.

COD, CRYSTALLOGRAPHY OPEN DATABASE: banco de dados. Disponível em: <www.crystallography.net>. Acesso em: 14 Jan. 2013.

COOMARASAMY, A.; WALZAK, T. L. Effects of moisture on surface chemistry of steel slag and steel slag-asphalt paving mixes. **Ministry of Transportation**, Canadá, 1492, p. 85-95, 1995.

COUTINHO, A. S. **Fabrico e propriedade do betão**. Lisboa: v. 1, 1973.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed. New York: Addison Wesley Publishing Co., 1978.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM. DNER 049/94 - ME – Determinação do Índice de Suporte Califórnia utilizando amostras não trabalhadas - Método de ensaio. Rio de Janeiro: IPR, 1994.

DMA-1/DER-MG/92 PTM 130/78, Método PTM 130/78 adaptado pelo Departamento de Estradas de Rodagem de Minas Gerais, Minas Gerais, 1992.

DNIT-EM 262/94 – Escórias de aciaria para pavimentos rodoviários. Rio de Janeiro, 1994.

DOLLASE, W. A. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: Application of the March model. **Journal of Applied Crystallography**, v. 19, p. 267 - 272, 1986.

DRISSEN, P.; ENGELL, H. J.; JANKE, D. Viscosity of steelmaking slags at elevated MgO content. In: IRON AND STEEL SLAG - PROPERTIES AND UTILISATION - REPORTS, p. 223-243, 1984.

IBS - INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA. Estudos sobre aplicações de escórias de siderurgia. IBS, Instituto Brasileiro de Siderurgia. [S.l.], 1999, p. 104.

FANCIO, E. **Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X**. 1999. 157 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.

FINGER, W. L.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. A correction for powder diffraction peak assymetry due to axial divergence. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, p. 892-900, 1994.

FRONZAGLIA, G. C. **Análises quantitativas por difração de raios-X em engenharia mineral - aplicação dos métodos de Rietveld e do padrão interno**. 1999. 152 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Escola Politécnica da USP, Universidade de São Paulo. São Paulo.

GEISELER, J. Use of steel works slag in Europe. **WASTE MANAGEMENT**. v. 16, p. 59-63, 1996.

GEISELER, J. et al. Liquid slag treatment guarantees high product quality of steel slags. **Iron and Steel Slags - Properties and utilization - Reports**, 1998. p. 177-188.

GEISELER, J.; MOTZ, H. The steel slags - characteristics, properties and quality assurance. **Iron and Steel Slag - Properties and utilization - Reports**, 1998. p. 149-168

GEISELER, J.; SCHLOSSER, R.. Investigation concerning the structure and properties of slags. In: **INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS AND FLUXES**. Escócia: 3., 1988.

GEYER, R. T. **Estudo sobre a potencialidade de uso das escórias de aciaria como adição ao concreto**. 2001. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

GOBBO, L. A. **Aplicação da difração de raios X e método de rietveld no estudo de cimento portland**. 2009. 247 f. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Meio Ambiente) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo.

GOLDRING, D. C.; JUCKLES, L. M. Petrology and stability of steel slag. **Ironmaking and steelmaking**, Middlesbrough, v. 24, p. 447-456, 1997.

HALIKIA, I.; ZOUMPCENLAKIS, L.; CHRISTODOULOU, E.; PRATTIS, D. Kinetic study of the thermal decomposition of calcium carbonate by isothermal methods of analysis. **The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection**, v. 1, n. 2, p. 89-102, 2001.

HEATON, B. S. Steelworks slag road pavement test sections, **Australian Road Research Journal**, v. 19, n. 2, p. 145-154, 1989.

IHOBE, S. A. **Libro blanco de minimización de residuos y emisiones de escorias de acería**. [S.l.] Sociedad Pública de Gestión Ambiental, Departamento de Ordenación del Territorio Vivienda y Medio, Ambiente del Gobierno Vasco. 1999. p. 131.

ICDD, INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. Disponível em: <www.icdd.com>. Acesso em: 8 Jul. 2012.

ICSD, INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE: bando de dados: Disponível em <www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>. Acesso em 18 Mar. 2014.

JIS - JAPANESE INDUSTRIAL STANDARDS. **Escória siderúrgica para construção de estradas (tradução da norma japonesa)**. [S.l.]. JIS A 5015, 1992.

JENKINS, R. In: Powder Diffraction. Washington D. C.: **Mineralogical Society of America**, 1989. v. 20, p. 19-43.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. Introduction to x-ray powder diffractometry. New York **John Wiley**, 1996. v. 138, p. 403.

JUCKES, L. M. The volume stability of modern steelmaking slags. **Transactions of the Institution of Mining & Metallurgy**, v. 112, p. 177-197, 2003.

KAMON, M.; MONTANANANDH, S.; KATSUMI, T. Utilization of stainless-steel slag by cement hardening. **Japanese Society of Soil Mechanics and Foundation Engineering**, v. 33, n. 3, p. 118-129, September 1993.

KANH, H.; FRONZAGLIA, G. C. **Análises quantitativas por difração de raios X em engenharia mineral - aplicação do método de rietveld e do padrão interno**: boletim técnico. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000. 19 p.

KASINA, M.; MICHAİK, M. In: Characterization of convertor slag in terms of slag instability. EUROPEAN MINERALOGICAL CONFERENCE, Frankfurt, 2012.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. John Wiley & Sons, 1974. p. 996.

KNELLER, W. A. et al. Determination of original free lime content of wathered ireon and steel slags by thermogravimetric analysis. **Transportation Research Record**, v. 1434, p. 17-22, 1994.

KUEHN, M.; DRSSSEN, P.; SCHREY, H. Treatment of liquid steel slag. In: 2nd EUROPEAN SLAG CONFERENCE - EUROSLAG. Dusseldorf, 2000.

KUTNER, M. H.; NACHTSHEIM, C.; NETER, J.; LI, W. **Applied Linear Statistical Models**. 5. ed. McGraw-Hill-Irwin, 2005.

LEA, F. M. **The chemistry of cement and concrete**. [S.l.]: Chemical Publishing Co. 1970.

LEE, F. T.; LEE, C. H. Study on the reduction behavior of FeO in EAF slag. **Steel Times International**, p. 20-15, January 1995.

MACHADO, A. T. **Estudo comparativo dos métodos de ensaio para avaliação da expansibilidade das escórias de aciaria**. 2000. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 135. 2000.

MARTINI, M. **Estudo post-mortem de revestimento de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ e MgO empregados em painéis de aciaria**. 2011. 104 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Lorena.

MASUERO, A. B.; VILELA, A. C.; DALMOLIN, D. Utilização de escória de aciaria e de cobre como adições para concretos. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF CONCRETE TECHNOLOGY. 1998. Buenos Aires: p. 447-460.

MCCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v. 32, p. 36-50, 1999.

MENÉNDEZ, E.; VEGA L.; ANDRADE, C. Use of decomposition of portlandite in concrete fire as indicator of temperature progression into the materials. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 110, n. 1, 2012.

MONTGOMERY, D. C.; GEORGE, C. R. **Applied statistics and probability for engineers**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

MONTGOMERY, D. G.; WANG, G. Preliminary laboratory study of steel slag for blended cement manufacture. **Material Forum**, v. 15, n. 4, p. 374-382, 1991.

MORISHITA, S.; KOIDE, H.; KOMAI, K. **The development of a new aging process of steelmaking slag**. Catálogo: Sumimoto Metal Industries & Kawasaki Heavy Industries. Japão. 1995.

MOTZ, H.; GEISELER, J. **Products of steel slag an opportunity to save natural resources**. Waste Management 21. Duisburg, Alemanha: p. 285-293, 2001.

NÜRNBERG, K. **Composition and structure of iron and steelmaking slags**. Committee for Fundamental Metallurgy. Germany: 1981.

OKAMOTO, A.; FUTAMURA, E.; KAWAMURA, K. **Hydration behavior of LD slag at autoclave test**. In: Transactions ISIJ. [S.l.]: p. 16-24, 1981.

OLIVEIRA, F. U. **Avaliação de três métodos de ensaio para determinação do potencial de expansão de escória de aciaria para o uso em pavimentação**. 2006. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória.

PANIS, A. Les escories. **Silicates industriels**, p. 253-258, 1975.

PENA, D. C. **Avaliação da expansibilidade da escória de aciaria LD curada a vapor para utilização em peças de concreto para a pavimentação**. 2004. 152 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória.

PITSCHKE, W.; HERMANN, H.; MATTERN, N. Incorporation of microabsorption corrections into Rietveld analysis. **Powder Diffraction**, v. 8, n.4, p. 223-228, 1993.

POLESE, M. O. et al. Caracterização microestrutural da escória de aciaria. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 4, 2006.

POST, J. E.; BISH, D. L. Rietveld refinement of crystal structures using powder x-ray diffraction data. **Mineralogical Society of America**, v. 20, p. 277-308, 1989.

RAPOSO, C. O. L. **Estudo experimental de compactação e expansão de uma escória de aciaria LD para o uso de pavimentação**. 2005. 159 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória.

REYNOLDS JR, R. C. Principles of powder diffraction. In: REYNOLDS JR, R. C. **Modern Powder Diffraction**. Washington D. C.: Mineralogical Society of America. 1989. Cap. 1, p. 1-17.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v. 2, p. 65-71, 1969.

ROBINSON, H. L. Low energy, sustainable, materials incorporating blast furnace and basic oxygen steel slag for highway construction and maintenance in the UK. In: EUROPEAN SLAG CONFERENCE - EUROSLAG, 2000, Dusseldorf.

RODRIGUES, G. L. C. **Avaliação da expansibilidade e caracterização das escórias de aciaria LD não tratadas e tratadas**. 2007. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória.

ROHDE, L. **Escória de aciaria elétrica em camadas granulares de pavimentos - Estudo Laboratorial**. 2002. 101 f. Dissertação (Mestrado Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

SBRIGHI, C. N.; BATTAGIN, I. L. S. **Precauções e limitações do uso de escórias como agregados na construção civil**. São Paulo: CPTI. p. 40. 2002.

SEKI, A. E. A. Development of dusting prevention stabilizer for stainless steel slag. **Kawasaki Steel Technology Report**, n. 15, p. 16-21, 1986.

SHOUSUN, L. Effect of MgO in steel slag on soundness of cement. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT. **Proceedings**. Paris, 1980.

SPICER, E.; VERRY, S. M. C.; DEYSEL, K. Analysis of Heavy Mineral Sands by Quantitative X-Ray Powder Diffraction and Mineral Liberation Analyser – Implications for Process Control. In: INTERNATIONAL CONGRESS FOR APPLIED MINERALOGY, 9., 2008. Brisbane. **Proceedings**. p. 165-174.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2. ed. New York: Thomas Telford, 1997.

THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v. 20, n. 2, p. 79-83, 1987.

WACHSMUTH, F.; GEISELER, J.; FIX, W.; KOCH, K.; SCHWERDTFEGER, K. Contribution to the structure of BOF-slugs and its influence on their volume stability. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 20, n. 3, p. 279–284, 1981.

WILES, D. B.; YOUNG, R. A. A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v. 14, n. 2, p. 149-151, 1981.

WILL, G. **Powder diffraction: the Rietveld method and two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data**. Springer, 2006.

WITTENBORN; GREEN, J.L.; GREEN, J.J. **Steelmaking slag: a safe and valuable product**. Washington: The Steel Slag Coalition. 1998.

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. New York: Oxford University Press Incorporation. 1995.

YOUNG, R. A. **Using Rietveld Method**. Atlanta: School of Physics, Georgia Institute of Technology. 1994.

YOUNG, R. A.; MACKIE, P. E., Von DREELE, R. B. Application of the pattern-fitting structure-refinement method to X-ray powder diffractometer patterns. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v. 10, n. 4, p. 262-269, 1977.

YOUNG, R. A.; WILES, D. B. Profile shape functions in Rietveld refinements. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v. 15, n. 4, p. 430-438, 1982.

YU-JI, W.; GONG-XI, X. Research on the main phase and its cementitious properties. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON CHEMISTRY OF CEMENT. 1980. Paris: p. 19-24.

ANEXO A - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE ESCÓRIA NA UPV - CSN

ANEXO B - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DA ESCÓRIA NA HM

**ANEXO C – GERAÇÃO DE ESCÓRIA DE ACIARIA ENTRE JANEIRO E
SETEMBRO DE 2011**

Mês	Origem de geração						Total carregado (kt)	Total enviado (kt)
	SAC (kt)	PEQ (kt)	KP (kt)	Pátio (kt)	AF 02 (kt)	L. Vag. (kt)		
Janeiro	38,31	26,86	3,22	1,42	0,51	1,16	71,47	72,84
Fevereiro	40,54	20,25	2,02	2,49	0,51	0,94	66,75	69,03
Março	44,66	26,43	3,22	2,4	0,99	0,56	78,25	80,35
Abril	47,4	30,5	2,83	1,97	2,15	0,94	85,8	84,47
Maió	45,52	27,84	3,39	2,27	1,46	2,27	82,75	82,63
Junho	37,92	30,37	2,79	0,77	0,34	1,89	74,09	74,77
Julho	44,79	28,1	3,6	2,23	0	1,5	80,22	81,6
Agosto	46,16	28,91	0,86	1,84	0	0,99	78,76	81,25
Setembro	41,96	28,57	3,69	2,4	0,26	1,33	78,21	79,41
Média	43,03	27,54	2,85	1,98	0,69	1,29	77,37	78,48

**ANEXO D – RESULTADOS DO ENSAIO DE COMPACTAÇÃO PROCTOR
NORMAL**

Agregado 1_0 Mês	Coletado por:		Matheus Martini Pátio de Cura	Data da Coleta:		09/05/13 10/05/13
	Local da Coleta:			Data do Ensaio:		
	Cálculo da Massa Específica Aparente					
Identificação do Cilindro	1	2	3	4	5	
Massa da Amostra Úmida + Molde (g)	10,29	10,50	10,77	11,23	-	
Massa do Molde (g)	5,52	5,52	5,52	5,52	-	
Massa da Amostra (g)	4,76	4,97	5,25	5,71	-	
Volume do Molde (cm³)	2,14	2,14	2,14	2,14	-	
Massa Específica Aparente Úmida (g/cm³)	2,23	2,32	2,45	2,67	-	
Massa Específica Aparente Seca (g/cm³)	2,14	2,19	2,27	2,42	-	
Umidade (%)	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00	
Densidade Máxima (g/cm³):	2,42		Unidade Inicial da amostra (%):			1,85
Unidade ótima (%):	10,00					

Agregado 1_1 Mês	Coletado por:		Matheus Martini Pátio de Cura	Data da Coleta:		10/06/13 11/06/13
	Local da Coleta:			Data do Ensaio:		
	Cálculo da Massa Específica Aparente					
Identificação do Cilindro	1	2	3	4	5	
Massa da Amostra Úmida + Molde (g)	10,31	10,56	10,80	11,04	10,96	
Massa do Molde (g)	5,59	5,59	5,59	5,59	5,59	
Massa da Amostra (g)	4,72	4,97	5,21	5,45	5,37	
Volume do Molde (cm³)	2,14	2,14	2,14	2,14	2,14	
Massa Específica Aparente Úmida (g/cm³)	2,20	2,32	2,44	2,55	2,51	
Massa Específica Aparente Seca (g/cm³)	2,12	2,19	2,26	2,32	2,24	
Umidade (%)	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00	
Densidade Máxima (g/cm³):	2,32		Unidade Inicial da amostra (%):			1,34
Unidade ótima (%):	10,00					

Agregado 1_2 Meses	Coletado por:		Matheus Martini Pátio de Cura	Data da Coleta:		09/07/13 10/07/13
	Local da Coleta:			Data do Ensaio:		
	Cálculo da Massa Específica Aparente					
Identificação do Cilindro	1	2	3	4	5	
Massa da Amostra Úmida + Molde (g)	10,63	10,80	11,23	11,58	-	
Massa do Molde (g)	5,66	5,66	5,66	5,66	-	
Massa da Amostra (g)	4,98	5,14	5,57	5,92	-	
Volume do Molde (cm³)	2,14	2,14	2,14	2,14	-	
Massa Específica Aparente Úmida (g/cm³)	2,33	2,40	2,60	2,77	-	
Massa Específica Aparente Seca (g/cm³)	2,15	2,18	2,32	2,43	-	
Umidade (%)	8,00	10,00	12,00	14,00	16,00	
Densidade Máxima (g/cm³):	2,43		Unidade Inicial da amostra (%):			1,96
Unidade ótima (%):	~13,8					

Agregado 1_3 Meses	Coletado por:				Data da Coleta:	
	Local da Coleta:				Data do Ensaio:	
	Cálculo da Massa Específica Aparente					
Identificação do Cilindro	1	2	3	4	5	
Massa da Amostra Úmida + Molde (g)	10,43	10,63	11,07	11,32	-	
Massa do Molde (g)	5,62	5,62	5,62	5,62	-	
Massa da Amostra (g)	4,81	5,01	5,45	5,70	-	
Volume do Molde (cm ³)	2,14	2,14	2,14	2,14	-	
Massa Específica Aparente Úmida (g/cm ³)	2,25	2,34	2,55	2,66	-	
Massa Específica Aparente Seca (g/cm ³)	2,08	2,13	2,27	2,34	-	
Umidade (%)	8,00	10,00	12,00	14,00	16,00	
Densidade Máxima (g/cm ³):	2,34					
Umidade ótima (%):	~14,0				Unidade Inicial da amostra (%):	
					1,72	

Agregado 1_4 Meses	Coletado por:				Data da Coleta:	
	Local da Coleta:				Data do Ensaio:	
	Cálculo da Massa Específica Aparente					
Identificação do Cilindro	1	2	3	4	5	
Massa da Amostra Úmida + Molde (g)	10,03	10,10	10,19	9,89	-	
Massa do Molde (g)	5,52	5,52	5,52	5,52	-	
Massa da Amostra (g)	4,51	4,58	4,67	4,37	-	
Volume do Molde (cm ³)	2,14	2,14	2,14	2,14	-	
Massa Específica Aparente Úmida (g/cm ³)	2,11	2,14	2,18	2,04	-	
Massa Específica Aparente Seca (g/cm ³)	1,95	1,95	1,95	1,79	-	
Umidade (%)	8,00	10,00	12,00	14,00	16,00	
Densidade Máxima (g/cm ³):	1,95					
Umidade ótima (%):	13,50				Unidade Inicial da amostra (%):	
					2,66	

Agregado 1_5 Meses	Coletado por:				Data da Coleta:	
	Local da Coleta:				Data do Ensaio:	
	Cálculo da Massa Específica Aparente					
Identificação do Cilindro	1	2	3	4	5	
Massa da Amostra Úmida + Molde (g)	10,17	10,36	10,55	10,50	-	
Massa do Molde (g)	5,60	5,60	5,60	5,60	-	
Massa da Amostra (g)	4,57	4,76	4,95	4,90	-	
Volume do Molde (cm ³)	2,14	2,14	2,14	2,14	-	
Massa Específica Aparente Úmida (g/cm ³)	2,13	2,22	2,31	2,29	-	
Massa Específica Aparente Seca (g/cm ³)	1,98	2,02	2,06	2,01	-	
Umidade (%)	8,00	10,00	12,00	14,00	16,00	
Densidade Máxima (g/cm ³):	2,06					
Umidade ótima (%):	13,50				Unidade Inicial da amostra (%):	
					2,13	

Agregado 1_6 Meses	Coletado por:		Matheus Martini	Data da Coleta:	08/11/13
	Local da Coleta:		Pátio de Cura	Data do Ensaio:	11/11/13
	Cálculo da Massa Específica Aparente				
Identificação do Cilindro	1	2	3	4	5
Massa da Amostra Úmida + Molde (g)	10,05	10,12	10,54	10,69	
Massa do Molde (g)	5,51	5,51	5,51	5,51	-
Massa da Amostra (g)	4,54	4,61	5,02	5,18	-
Volume do Molde (cm³)	2,14	2,14	2,14	2,14	-
Massa Específica Aparente Úmida (g/cm³)	2,12	2,15	2,35	2,42	-
Massa Específica Aparente Seca (g/cm³)	1,96	1,96	2,10	2,12	-
Umidade (%)	8,00	10,00	12,00	14,00	16,00
Densidade Máxima (g/cm³):	2,12		Unidade Inicial da amostra (%):		
Umidade ótima (%):	~13,8				
				6,23	

ANEXO E - RESULTADOS DO ENSAIO PTM – 130

Material: Solicitante:	A1 0 Mês										Local da Coleta: Harco Metals and Minerals										Coletado por: Matheus/Renan										Desvio Padrão						
	Companhia Siderúrgica Nacional										Data da Coleta: 09/05/2013										3																
	1										2										116.4																
	Tempo (Dias)	Hora	Molde Alt. Inicial Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)	Exp Ac. (%)	Molde Alt. Inicial Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)	Exp Ac. (%)	Molde Alt. Inicial Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)	Exp Ac. (%)	Molde Alt. Inicial Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)	Exp Ac. (%)	Molde Alt. Inicial Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)	Exp Ac. (%)	Molde Alt. Inicial Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)	Exp Ac. (%)	Molde Alt. Inicial Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)	Exp Ac. (%)		Molde Alt. Inicial Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)	Exp Ac. (%)		
10/05/13	1	17:00	1.85	1.59	1.59	1.59	2.65	2.28	2.28	2.28	2.65	2.28	2.28	2.28	1.88	1.62	1.62	1.62	1.88	1.62	1.62	1.62	1.88	1.62	1.62	1.62	1.88	1.62	1.62	1.62	1.88	1.62	1.62	1.62	1.83	1.83	0.39
14/05/13	2	17:00	2.30	1.98	1.98	1.98	2.83	2.43	2.43	2.43	2.83	2.43	2.43	2.43	2.18	1.87	1.87	1.87	2.18	1.87	1.87	1.87	2.18	1.87	1.87	1.87	2.18	1.87	1.87	1.87	2.18	1.87	1.87	1.87	2.09	2.09	0.30
15/05/13	3	17:00	3.05	2.62	2.62	2.62	3.40	2.92	2.92	2.92	3.40	2.92	2.92	2.92	2.03	1.74	1.74	1.74	2.03	1.74	1.74	1.74	2.03	1.74	1.74	1.74	2.03	1.74	1.74	1.74	2.03	1.74	1.74	1.74	2.43	2.43	0.61
16/05/13	4	17:00	4.00	3.44	3.44	3.44	3.80	3.26	3.26	3.26	3.80	3.26	3.26	3.26	3.00	2.58	2.58	2.58	3.00	2.58	2.58	2.58	3.00	2.58	2.58	2.58	3.00	2.58	2.58	2.58	3.00	2.58	2.58	2.58	3.09	3.09	0.45
17/05/13	5	17:00	5.35	4.60	4.60	4.60	4.40	3.78	3.78	3.78	4.40	3.78	3.78	3.78	3.10	2.66	2.66	2.66	3.10	2.66	2.66	2.66	3.10	2.66	2.66	2.66	3.10	2.66	2.66	2.66	3.10	2.66	2.66	2.66	3.68	3.68	0.97
18/05/13	6	17:00	5.85	5.03	5.03	5.03	4.63	3.98	3.98	3.98	4.63	3.98	3.98	3.98	3.20	2.75	2.75	2.75	3.20	2.75	2.75	2.75	3.20	2.75	2.75	2.75	3.20	2.75	2.75	2.75	3.20	2.75	2.75	2.75	3.92	3.92	1.14
19/05/13	7	17:00	5.93	5.09	5.09	5.09	4.77	4.10	4.10	4.10	4.77	4.10	4.10	4.10	3.80	3.26	3.26	3.26	3.80	3.26	3.26	3.26	3.80	3.26	3.26	3.26	3.80	3.26	3.26	3.26	3.80	3.26	3.26	3.26	4.15	4.15	0.92
20/05/13	8	17:00	5.98	5.14	5.14	5.14	4.93	4.24	4.24	4.24	4.93	4.24	4.24	4.24	3.89	3.34	3.34	3.34	3.89	3.34	3.34	3.34	3.89	3.34	3.34	3.34	3.89	3.34	3.34	3.34	3.89	3.34	3.34	3.34	4.24	4.24	0.90
21/05/13	9	17:00	6.00	5.15	5.15	5.15	5.05	4.34	4.34	4.34	5.05	4.34	4.34	4.34	4.10	3.52	3.52	3.52	4.10	3.52	3.52	3.52	4.10	3.52	3.52	3.52	4.10	3.52	3.52	3.52	4.10	3.52	3.52	3.52	4.34	4.34	0.82
22/05/13	10	17:00	6.25	5.37	5.37	5.37	5.30	4.55	4.55	4.55	5.30	4.55	4.55	4.55	4.18	3.59	3.59	3.59	4.18	3.59	3.59	3.59	4.18	3.59	3.59	3.59	4.18	3.59	3.59	3.59	4.18	3.59	3.59	3.59	4.50	4.50	0.89
23/05/13	11	17:00	6.30	5.41	5.41	5.41	5.55	4.77	4.77	4.77	5.55	4.77	4.77	4.77	4.25	3.65	3.65	3.65	4.25	3.65	3.65	3.65	4.25	3.65	3.65	3.65	4.25	3.65	3.65	3.65	4.25	3.65	3.65	3.65	4.61	4.61	0.89
24/05/13	12	17:00	6.38	5.48	5.48	5.48	6.05	5.20	5.20	5.20	6.05	5.20	5.20	5.20	4.35	3.74	3.74	3.74	4.35	3.74	3.74	3.74	4.35	3.74	3.74	3.74	4.35	3.74	3.74	3.74	4.35	3.74	3.74	3.74	4.81	4.81	0.94
25/05/13	13	17:00	6.40	5.50	5.50	5.50	6.15	5.28	5.28	5.28	6.15	5.28	5.28	5.28	4.42	3.80	3.80	3.80	4.42	3.80	3.80	3.80	4.42	3.80	3.80	3.80	4.42	3.80	3.80	3.80	4.42	3.80	3.80	3.80	4.86	4.86	0.93
26/05/13	14	17:00	6.45	5.54	5.54	5.54	6.19	5.32	5.32	5.32	6.19	5.32	5.32	5.32	4.47	3.84	3.84	3.84	4.47	3.84	3.84	3.84	4.47	3.84	3.84	3.84	4.47	3.84	3.84	3.84	4.47	3.84	3.84	3.84	4.90	4.90	0.92

Material:	A1 1 Mês										Local da Coleta:										Harco Metals and Minerals																													
Solicitante:	Companhia Siderurgica Nacional										Data da Coleta:										10/06/2013										Coletado por:																			
Data			Molde		1				Molde		2				Molde		3				Média (%)		Desvio Padrão																											
	Tempo (Dias)	Hora	Alt. Inicial Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)	Exp Ac. (%)	Alt. Inicial Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)	Exp Ac. (%)	Alt. Inicial Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)	Exp Ac. (%)	Alt. Inicial Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)	Exp Ac. (%)	Alt. Inicial Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)	Exp Ac. (%)	Alt. Inicial Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)	Exp Ac. (%)	Alt. Inicial Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)	Exp Ac. (%)																				
11/06/13	1	17:00	1,35	1,16	1,16	1,16	1,15	0,99	0,99	0,99	116,4	0,99	0,99	0,99	0,88	0,76	0,76	0,76	0,88	0,76	0,76	0,76	0,88	0,76	0,76	0,76	0,88	0,76	0,76	0,76	0,97																			
12/06/13	2	17:00	1,95	1,68	1,68	1,68	2,10	1,80	1,80	1,80	116,4	1,80	1,80	1,80	1,40	1,20	1,20	1,20	1,40	1,20	1,20	1,20	1,40	1,20	1,20	1,20	1,40	1,20	1,20	1,20	0,97																			
13/06/13	3	17:00	2,18	1,87	1,87	1,87	2,88	2,47	2,47	2,47	116,4	2,47	2,47	2,47	1,93	1,66	1,66	1,66	1,93	1,66	1,66	1,66	1,93	1,66	1,66	1,66	1,93	1,66	1,66	1,66	0,97																			
14/06/13	4	17:00	2,46	2,11	2,11	2,11	3,08	2,65	2,65	2,65	116,4	2,65	2,65	2,65	2,38	2,04	2,04	2,04	2,38	2,04	2,04	2,04	2,38	2,04	2,04	2,04	2,38	2,04	2,04	2,04	0,97																			
15/06/13	5	17:00	2,85	2,45	2,45	2,45	3,20	2,75	2,75	2,75	116,4	2,75	2,75	2,75	2,60	2,23	2,23	2,23	2,60	2,23	2,23	2,23	2,60	2,23	2,23	2,23	2,60	2,23	2,23	2,23	0,97																			
16/06/13	6	17:00	3,10	2,66	2,66	2,66	3,25	2,79	2,79	2,79	116,4	2,79	2,79	2,79	2,85	2,45	2,45	2,45	2,85	2,45	2,45	2,45	2,85	2,45	2,45	2,45	2,85	2,45	2,45	2,45	0,97																			
17/06/13	7	17:00	3,25	2,79	2,79	2,79	3,65	3,14	3,14	3,14	116,4	3,14	3,14	3,14	3,08	2,65	2,65	2,65	3,08	2,65	2,65	2,65	3,08	2,65	2,65	2,65	3,08	2,65	2,65	2,65	0,97																			
18/06/13	8	17:00	3,38	2,90	2,90	2,90	3,81	3,27	3,27	3,27	116,4	3,27	3,27	3,27	3,25	2,79	2,79	2,79	3,25	2,79	2,79	2,79	3,25	2,79	2,79	2,79	3,25	2,79	2,79	2,79	0,97																			
19/06/13	9	17:00	3,40	2,92	2,92	2,92	3,85	3,31	3,31	3,31	116,4	3,31	3,31	3,31	3,28	2,82	2,82	2,82	3,28	2,82	2,82	2,82	3,28	2,82	2,82	2,82	3,28	2,82	2,82	2,82	0,97																			
20/06/13	10	17:00	3,48	2,99	2,99	2,99	3,93	3,38	3,38	3,38	116,4	3,38	3,38	3,38	3,31	2,84	2,84	2,84	3,31	2,84	2,84	2,84	3,31	2,84	2,84	2,84	3,31	2,84	2,84	2,84	0,97																			
21/06/13	11	17:00	3,50	3,01	3,01	3,01	4,08	3,51	3,51	3,51	116,4	3,51	3,51	3,51	3,34	2,87	2,87	2,87	3,34	2,87	2,87	2,87	3,34	2,87	2,87	2,87	3,34	2,87	2,87	2,87	0,97																			
22/06/13	12	17:00	3,53	3,03	3,03	3,03	4,15	3,57	3,57	3,57	116,4	3,57	3,57	3,57	3,38	2,90	2,90	2,90	3,38	2,90	2,90	2,90	3,38	2,90	2,90	2,90	3,38	2,90	2,90	2,90	0,97																			
23/06/13	13	17:00	3,58	3,08	3,08	3,08	4,22	3,63	3,63	3,63	116,4	3,63	3,63	3,63	3,41	2,93	2,93	2,93	3,41	2,93	2,93	2,93	3,41	2,93	2,93	2,93	3,41	2,93	2,93	2,93	0,97																			
24/06/13	14	17:00	3,60	3,09	3,09	3,09	4,22	3,63	3,63	3,63	116,4	3,63	3,63	3,63	3,52	3,02	3,02	3,02	3,52	3,02	3,02	3,02	3,52	3,02	3,02	3,02	3,52	3,02	3,02	3,02	0,97																			

Material:	A1 4 Meses										Local da Coleta: Harsco Metals and Minerals																			
Solicitante:	Companhia Siderúrgica Nacional										Data da Coleta: 09/09/2013										Coletado por: Matheus									
Data	Tempo (Dias)	Hora	Molde		1				Molde		2				Molde		3				Molde		Média (%)				Desvio Padrão			
			Alt. Inicial	Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)	Exp Ac. (%)	Alt. Inicial	Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)	Exp Ac. (%)	Alt. Inicial	Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)	Exp Ac. (%)	Alt. Inicial	Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)	Exp Ac. (%)	Alt. Inicial	Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)		Exp Ac. (%)		
10/09/13	1	17:00	0.88	0.76	0.76	0.76	0.76	1.15	0.99	0.99	0.99	0.99	0.91	0.78	0.78	0.78	116.4	116.4	116.4	116.4	0.78	0.78	0.78	0.78	0.84	0.84	0.13			
11/09/13	2	17:00	1.15	0.99	0.23	0.99	1.85	1.85	1.59	0.60	1.59	0.60	1.59	1.05	0.90	0.90	0.32	1.16	1.16	1.16	1.16	0.32	1.16	0.32	1.16	0.37				
12/09/13	3	17:00	2.80	2.41	1.42	2.41	2.15	1.85	0.26	1.85	0.26	1.85	1.28	1.10	0.20	1.10	0.62	1.78	1.78	1.78	1.78	0.62	1.78	0.62	1.78	0.66				
13/09/13	4	17:00	3.08	2.65	0.24	2.65	3.17	2.72	0.88	0.11	2.72	0.88	1.36	1.17	0.07	1.17	0.40	2.18	2.18	2.18	2.18	0.40	2.18	0.40	2.18	0.88				
14/09/13	5	17:00	3.15	2.71	0.06	2.71	3.30	2.84	0.11	2.84	0.11	2.84	1.49	1.28	0.11	1.28	0.09	2.27	2.27	2.27	2.27	0.09	2.27	0.09	2.27	0.86				
15/09/13	6	17:00	3.20	2.75	0.04	2.75	3.30	2.84	0.00	2.75	0.00	2.84	2.50	2.15	0.87	2.15	0.30	2.58	2.58	2.58	2.58	0.30	2.58	0.30	2.58	0.37				
16/09/13	7	17:00	3.32	2.85	0.10	2.85	3.39	2.91	0.08	2.91	0.08	2.91	2.57	2.21	0.06	2.21	0.08	2.66	2.66	2.66	2.66	0.08	2.66	0.08	2.66	0.39				
17/09/13	8	17:00	3.38	2.90	0.05	2.90	3.56	3.06	0.15	3.06	0.15	3.06	2.60	2.23	0.03	2.23	0.07	2.73	2.73	2.73	2.73	0.07	2.73	0.07	2.73	0.44				
18/09/13	9	17:00	3.41	2.93	0.03	2.93	3.62	3.11	0.05	3.11	0.05	3.11	2.73	2.35	0.11	2.35	0.06	2.79	2.79	2.79	2.79	0.06	2.79	0.06	2.79	0.40				
19/09/13	10	17:00	3.45	2.96	0.03	2.96	3.70	3.18	0.07	3.18	0.07	3.18	2.81	2.41	0.06	2.41	0.05	2.85	2.85	2.85	2.85	0.05	2.85	0.05	2.85	0.40				
20/09/13	11	17:00	3.45	2.96	0.00	2.96	3.77	3.24	0.06	3.24	0.06	3.24	2.85	2.45	0.04	2.45	0.03	2.88	2.88	2.88	2.88	0.03	2.88	0.03	2.88	0.40				
21/09/13	12	17:00	3.45	2.96	0.00	2.96	3.84	3.30	0.06	3.30	0.06	3.30	2.88	2.47	0.03	2.47	0.03	2.91	2.91	2.91	2.91	0.03	2.91	0.03	2.91	0.41				
22/09/13	13	17:00	3.45	2.96	0.00	2.96	3.92	3.37	0.07	3.37	0.07	3.37	2.91	2.50	0.03	2.50	0.03	2.94	2.94	2.94	2.94	0.03	2.94	0.03	2.94	0.43				
23/09/13	14	17:00	3.47	2.98	0.02	2.98	3.95	3.39	0.03	3.39	0.03	3.39	2.91	2.50	0.00	2.50	0.01	2.96	2.96	2.96	2.96	0.01	2.96	0.01	2.96	0.45				

Material:	A1 5 Meses										Local da Coleta: Harsco Metals and Minerals																			
Solicitante:	Companhia Siderúrgica Nacional										Data da Coleta: 09/10/2013										Coletado por: Matheus/Renan									
Data	Tempo (Dias)	Hora	Molde		1				Molde		2				Molde		3				Média (%)		Média Ac. (%)	Desvio Padrão						
			Alt. Inicial	Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)	Exp Ac. (%)	Alt. Inicial	Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)	Exp Ac. (%)	Alt. Inicial	Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)	Exp Ac. (%)	Alt. Inicial	Leit. (mm)	Exp (%)	Exp. Diária (%)	Exp Ac. (%)								
10/10/13	1	17:00	1.30	1.12	1.12	1.12	1.12	1.25	0.25	0.21	0.21	0.21	0.38	0.33	0.33	0.33	0.55					0.55	0.49							
11/10/13	2	17:00	1.54	1.32	1.32	1.32	1.32	0.45	0.45	0.56	0.11	0.56	0.48	0.40	0.07	0.40	0.17	0.72	0.40	0.52	0.52	0.72	0.52							
12/10/13	3	17:00	1.65	1.42	0.09	1.42	0.09	1.42	0.65	0.56	0.11	0.56	0.48	0.41	0.02	0.41	0.07	0.80	0.54	0.54	0.80	0.54								
13/10/13	4	17:00	1.72	1.48	0.06	1.48	0.06	1.48	0.81	0.70	0.14	0.70	0.52	0.45	0.03	0.45	0.08	0.87	0.54	0.54	0.87	0.54								
14/10/13	5	17:00	1.74	1.49	0.02	1.49	0.02	1.49	0.93	0.80	0.10	0.80	0.58	0.50	0.05	0.50	0.06	0.93	0.51	0.51	0.93	0.51								
15/10/13	6	17:00	1.80	1.55	0.05	1.55	0.05	1.55	1.05	0.90	0.10	0.90	0.58	0.52	0.02	0.52	0.06	0.99	0.52	0.52	0.99	0.52								
16/10/13	7	17:00	1.88	1.62	0.07	1.62	0.07	1.62	1.18	1.01	0.11	1.01	0.67	0.58	0.06	0.58	0.08	1.07	0.52	0.52	1.07	0.52								
17/10/13	8	17:00	1.95	1.68	0.06	1.68	0.06	1.68	1.20	1.03	0.02	1.03	0.71	0.61	0.03	0.61	0.04	1.11	0.54	0.54	1.11	0.54								
18/10/13	9	17:00	2.02	1.74	0.06	1.74	0.06	1.74	1.23	1.06	0.03	1.06	0.77	0.66	0.05	0.66	0.05	1.15	0.54	0.54	1.15	0.54								
19/10/13	10	17:00	2.10	1.80	0.07	1.80	0.07	1.80	1.25	1.07	0.02	1.07	0.86	0.69	0.03	0.69	0.04	1.19	0.57	0.57	1.19	0.57								
20/10/13	11	17:00	2.15	1.85	0.04	1.85	0.04	1.85	1.25	1.07	0.00	1.07	0.86	0.74	0.05	0.74	0.03	1.22	0.57	0.57	1.22	0.57								
21/10/13	12	17:00	2.18	1.87	0.03	1.87	0.03	1.87	1.25	1.07	0.00	1.07	0.94	0.81	0.07	0.81	0.03	1.25	0.55	0.55	1.25	0.55								
22/10/13	13	17:00	2.20	1.89	0.02	1.89	0.02	1.89	1.25	1.07	0.00	1.07	1.10	0.95	0.14	0.95	0.05	1.30	0.51	0.51	1.30	0.51								
23/10/13	14	17:00	2.20	1.89	0.00	1.89	0.00	1.89	1.27	1.09	0.02	1.09	1.15	0.99	0.04	0.99	0.02	1.32	0.49	0.49	1.32	0.49								

ANEXO F –EXPANSÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO

ANEXO G – RESULTADOS DO REFINAMENTO (BASE DE DADOS ICSD)

Replicatas 0 Mês_Pré_PTM

Replicatas 1 Mês_Pré_PTM

Replicatas 2 Meses_Pré_PTM

Replicatas 3 Meses_Pré_PTM

Replicatas 4 Meses_Pré_PTM

Replicatas 5 Meses_Pré_PTM

Replicatas 6 Mês_Pré_PTM

ANEXO F – RESULTADOS DO REFINAMENTO (BASE DE DADOS COD)

Replicatas 0 Mês_Pré_PTM

Replicatas 1 Mês_Pré_PTM

Replicatas 2 Meses_Pré_PTM

Replicatas 3 Meses_Pré_PTM

Replicatas 4 Meses_Pré_PTM

Replicatas 5 Meses_Pré_PTM

Replicatas 6 Mês_Pré_PTM