UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

Sara de Carvalho Zago

**Estudo do efeito da cristalinidade da escória de aciaria nas
propriedades físico-químicas do cimento Portland CP III.**

LORENA

2015

Sara de Carvalho Zago

Estudo do efeito da cristalinidade da escória de aciaria nas propriedades físico-químicas do cimento Portland CPIII.

Dissertação apresentada a 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: Prof. Dr. Fernando Vernilli Jr.

Versão original

LORENA

2015

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

Zago, Sara de Carvalho

Estudo do efeito da cristalinidade da escória de aciaria nas propriedades físico-químicas do cimento Portland CPIII. / Sara de Carvalho Zago; orientador Fernando Vernilli Junior - Versão Original. - Lorena, 2015.
146 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 Junior

1. Cimento portland. 2. Escória de aciaria. I. Título. II. Vernilli Junior, Fernando , orient.

AGRADECIMENTOS

Assim como as todas as grandes conquistas não são alcançadas por um único homem, este trabalho é fruto do esforço de muitas pessoas que colaboraram de diversas maneiras para que eu pudesse vencer esta importante etapa.

Agradeço a Deus por me sustentar, e não permitir que eu me vacilasse diante das dificuldades.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando Vernilli, pela grande amizade, pelos ensinamentos, incentivo, longas discussões e auxílio na granulação das escórias.

Ao Prof. Dr. Carlos Angelo, pelo grande auxílio e pelas valiosas sugestões para melhoria deste trabalho.

Aos professores do DEMAR, pelos constantes ensinamentos e amizade.

Ao querido amigo Senhor Geraldo, pelas boas lembranças deixadas, pelo carinho expressos nos pequenos cuidados e pelo auxílio na obtenção dos cadinhos.

Ao amigo Bento Ferreira pela colaboração e cuidado com os fornos utilizados neste trabalho.

Aos funcionários da secretaria do DEMAR, especialmente a Tavânia, pela atenção e ajuda dada em diversos momentos.

À CSN pela oportunidade e confiança de desenvolver este importante projeto.

À CSN Cimentos, pela disponibilização dos laboratórios e todo corpo de funcionários para formulação e caracterização dos cimentos. Em especial à amizade do supervisor Marcel Demarco, bem como aos técnicos Douglas, Felipe, Ulisses, Lindomar e Ciderley, pelos ensinamentos e principalmente pela dedicação.

Aos queridos amigos do DEMAR, Marcus Vinicius, Bruno Vidal, Sandro Galistel, Maria Luiza, Robersio Marinho e Diezo Pinzon, pela amizade e incentivo. Ao Bolsista Eduardo pelo auxílio na realização dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

Às eternas e sempre presentes amigas, Raquel, Natália Nogueira, Juliana e Laryssa, conquistadas durante todos os encontros e desencontros da vida.

À minha família, meus pais Elisabete e Henrique, aos meus queridos e amados irmãos, Iara, Décio e Hugo. Aos avós Marly e Amador, meus grandes incentivadores.

Em especial ao meu amado marido Diego, ao qual me faltam palavras para agradecer e expressar quão imprescindível foi seu cuidado, apoio e estímulo.

A todos, muito obrigada.

RESUMO

ZAGO, S. C. **Estudo do efeito da cristalinidade da escória de aciaria nas propriedades físico-químicas do cimento *Portland* CPIII**. 2015. 146 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena 2015.

O uso de escória de aciaria, principal subproduto das indústrias siderúrgicas do processo de conversão do ferro gusa em aço, como matéria-prima na produção de cimento Portland a partir de substituições de parte da escória de alto forno, apresenta benefícios econômicos e ecológicos, visto que um resíduo industrial torna-se-á matéria-prima na fabricação do cimento, reduzindo custo de energia, material e depósitos para estocagem de resíduos. Para tal estudo, a escória de aciaria foi submetida à refusão e a diferentes taxas resfriamento, com o objetivo de formar escórias com diferentes graus de cristalinidade. Após resfriamento foram conformados corpos de prova com adição ao cimento Portland de 0; 1,8; 3,6 e 5,4% em peso de escória de aciaria. Foram determinados tempo de início e final pega, resistência à compressão após 3, 7, 28 e 91 dias da conformação dos corpos de prova, expansibilidade a quente e a frio. Os resultados confirmam que a escória de aciaria apresenta potencial para ser utilizada na indústria cimenteira. A verificação da influência da adição das escórias dará suporte para a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) decidir quanto à viabilidade da mudança do processo atual de resfriamento e quanto à destinação do resíduo.

Palavras-chave: Escórias de aciaria, cimento Portland, propriedades físicas.

ABSTRACT

ZAGO, S. C. **Study of the effect of steel slag crystallinity on the slag-blended cement physicochemical properties.** 2015. 146 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena 2015.

The use of steel slag, the main byproduct of the steel industries of the process of converting pig iron into steel as raw material for the production of Portland cement by replacing part of blast furnace slag, offering economic and ecological benefits, as that an industrial - waste becomes the raw material in cement production, reducing energy costs, equipment and tanks for storage of waste. For this study, steel slag was subjected to remelting and cooled at different rates, with the goal of forming slag with different degrees of crystallinity. After cooling, specimens with addition to Portland cement of 0, 1,8; 3,6 and 5,4% steel slag were conformed. Were determined the start time and end handle, compressive strength after 3, 7, 28 and 91 days of conformation, hot and cold expandability. The results confirm that the steel slag has the potential to be used in the cement industry. The verification of the influence of the addition of slag will support the National Steel Company (CSN) on the feasibility of changing the current cooling process and the allocation of the new waste.

Keywords: steelmaking slag, Portland cement, physical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Produção anual de cimento no Brasil.	23
Figura 2: Processo de produção do clínquer.....	25
Figura 3: Representação esquemática do processo de hidratação do cimento Portland.	35
Figura 4: Diagrama de fases: (A) Sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ a 1300°C e (B) Sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 1600°C	47
Figura 5: Diagrama de equilíbrio do sistema CaO-SiO_2	51
Figura 6: Destinação de coprodutos e os tipos gerados.	52
Figura 7: Destino das escórias de alto forno e de aciaria.	53
Figura 8: Destino e aplicação dos agregados siderúrgicos.....	53
Figura 9: Esquema de dissolução da cal no diagrama ternário CaO-FeO-SiO_2	57
Figura 10-Fluxograma das etapas do programa experimental.	79
Figura 11 - Espectrômetro de fluorescência de raios X	80
Figura 12: Sequência de obtenção dos cadinhos.....	82
Figura 13: Resfriamento brusco da escória de aciaria em água.	82
Figura 14 - Escória de aciaria obtida pelo processo de resfriamento brusco.	83
Figura 15 - Escória de aciaria resfriada no interior do forno.	83
Figura 16 – (A) Moinho de bola utilizado para moagem e homogeneização e (B) misturas prontas.	85
Figura 17 – (A) peneirador aerodinâmico e (B) aparelho de Blaine.....	87
Figura 18 – (A) Preenchimento das agulhas de Le Chatelier, (D) agulhas prontas para teste, (C) agulhas do ensaio de expansibilidade a frio e (D) agulhas do ensaio de expansibilidade a quente.	88
Figura 19 – (A) e (B) Preenchimento dos corpos de prova, (C) câmara úmida e (D) medição de resistência a compressão.	89
Figura 20 - Agulha de Vicat (A) para determinação de tempo de pega e (B) para determinação de consistência normal.	90
Figura 21: Difrátograma da escória de aciaria LD amostrada na UPV.	92
Figura 22- Distribuição granulométrica das escórias EAL e EAB.	93

Figura 23: Difratoograma da escória de aciaria resfriada lentamente (EAL), abaixo gráfico de diferença entre padrão observado e calculado.....	95
Figura 24: Difratoograma da escória de aciaria resfriada bruscamente (EAB), abaixo gráfico de diferença entre padrão observado e calculado.....	96
Figura 25 - Micrografia da escória EAB, no mesmo ponto e com diversos aumentos. Aumento de (A) 100x, (B) 1kx e (C) 5kx.	98
Figura 26 - Microanálise por EDS da EAB realizada em diferentes pontos da amostra.	99
Figura 27 - Espectro da microanálise de EDS do Spectrum 1.	99
Figura 28 – Espectro da microanálise de EDS do Spectrum 2.	100
Figura 29 - Espectro da microanálise de EDS do Spectrum 3.	100
Figura 30 – Micrografia da escória EAL, no mesmo ponto e com diversos aumentos. Aumento de (A) 100x, (B) 1kx e (C) 5kx.	101
Figura 31 - Microanálise por EDS da EAL realizada em diferentes pontos da amostra.	102
Figura 32 - Espectro da microanálise de EDS do Spectrum 1.	102
Figura 33 – Espectro da microanálise de EDS do Spectrum 2.	103
Figura 34 - Espectro da microanálise de EDS do Spectrum 3.	103
Figura 35 – Teor de CaO livre encontrado nos cimentos produzidos pela substituição da escória de alto forno.	107
Figura 36 - Porcentagem de perda ao fogo dos cimentos produzidos pela substituição da escória de alto forno.	108
Figura 37 - Porcentagem de resíduo insolúvel nos cimentos produzidos pela substituição parcial da escória de alto forno.	109
Figura 38 - Distribuição do tamanho de partícula dos cimentos produzidos com adição de escória de aciaria do resfriamento brusco.	110
Figura 39 - Distribuição do tamanho de partícula dos cimentos produzidos com adição de escória de aciaria do resfriamento lento.	111
Figura 40 - Percentual de resíduo retido nas peneiras de 75 μ m (ABNT 200) e 44 μ m (ABNT 325).	113
Figura 41- Resultados de superfície específica (Blaine) dos cimentos produzidos pela substituição parcial da escória de alto forno.	114
Figura 42 - Relação a/c dos cimentos produzidos pela substituição parcial da escória de alto forno.	114

Figura 43 - Tempos de pega dos cimentos produzidos com substituição parcial da escória de alto forno.....	115
Figura 44: Resistência à compressão axial dos cimentos produzidos com adição de escória de aciaria EAB.....	117
Figura 45: Resistência à compressão axial dos cimentos produzidos com adição de escória de aciaria EAL.	119
Figura 46: Ganho percentual de resistência mecânica dos cimentos com adição de (A) EAB e (B) EAL em substituição parcial da escória de alto forno.	120
Figura 47 – Percentual de óxido de cálcio livre dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer.	124
Figura 48 – Percentual de perda ao fogo dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer.	125
Figura 49 – Percentual de resíduo insolúvel dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer.	126
Figura 50 - Distribuição do tamanho de partícula dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer.	127
Figura 51 - Finura dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer.....	128
Figura 52 - Superfície específica (Blaine) dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer.	129
Figura 53: Relação a/c dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer.	130
Figura 54 - Tempos de pega dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer.	130
Figura 55: Resistência à compressão axial dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer por A) EAB e B) EAL.	132
Figura 56: Ganho percentual apresentado pelos cimentos produzidos a partir da substituição parcial do clínquer.....	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fases do cimento e sua influência - Adaptado de GOBBO (2009).....	29
Tabela 2: Reações de hidratação dos componentes principais do cimento Portland - Adaptado de Coutinho (1988 Apud GEYER, 2001).....	35
Tabela 3: Teores dos componentes do cimento Portland de alto forno - Adaptado de NBR 5735 (1991).	44
Tabela 4: Composição típica de escórias de aciaria LD e EAF - Adaptado de JUNIOR (2012).	46
Tabela 5: Principais indicadores de basicidade. (Fonte: PRETORIUS, 2002)	48
Tabela 6: Composição química do clínquer, cimento Portland e escória de alto forno - Adaptado de DAS et al., 2007).	55
Tabela 7: Fases mineralógicas típica das escórias de aciaria LD. (Fonte: MACHADO, 2000)	59
Tabela 8: Fatores e mecanismos que influenciam a expansibilidade da escória de aciaria - Adaptado de Machado (2000).....	60
Tabela 9: Variação volumétrica das reações de hidratação e carbonatação do CaO e do MgO – Adaptado de Ramachandran (1969) Apud GUMIERI (2002).	63
Tabela 10: Variação volumétrica das reações de expansibilidade Fe ⁰ – Adaptado de MACHADO (2000).	65
Tabela 12: Tabela comparativa das características do clínquer Portland e do cimento Portland em relação à escória de aciaria e à escória de alto forno - Adaptado de TAYLOR (1997) e LEA (1971) Apud MACHADO (2000).	70
Tabela 13 - Teores em porcentagem das misturas preparadas com adição de escória de aciaria ao cimento Portland CPIII.....	86
Tabela 14 - Composição química em porcentagem da escória de aciaria LD	91
Tabela 15 - Distribuição granulométrica das escórias EAB e EAL.....	94
Tabela 18 - Ensaio físico-químicos das escórias EAB e EAL.....	104
Tabela 19 - Composição química em porcentagem dos cimentos produzidos pela substituição parcial da escória de alto forno.....	106
Tabela 20- Distribuição do tamanho de partícula dos cimentos produzidos pela substituição parcial da escória de alto forno.....	111
Tabela 22- Índice de atividade pozzolânica.	121
Tabela 23 - Composição química em porcentagem dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer.....	123

Tabela 24 - Distribuição granulométrica dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer.	
.....	127

Tabela 26 - Índice de atividade pozolânica dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer.	
.....	134

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	19
2.	OBJETIVOS.....	21
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1.	CIMENTO PORTLAND	22
3.2.	COMPOSIÇÃO DO CIMENTO PORTLAND.....	24
3.2.1.	CLÍNQUER.....	24
3.2.2.	ADIÇÕES	25
3.2.3.	FUNÇÃO DAS ADIÇÕES NO CIMENTO	26
3.2.4.	PRINCIPAIS FASES QUE CONSTITUEM O CIMENTO	27
3.3.	PROPRIEDADES FÍSICAS, MECÂNICAS E QUÍMICAS DOS CIMENTOS.	29
3.3.1.	MASSA ESPECÍFICA.....	30
3.3.2.	FINURA	30
3.3.3.	TEMPO DE PEGA.....	31
3.3.4.	RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO	33
3.3.5.	HIDRATAÇÃO	33
3.3.6.	RESISTÊNCIA MECÂNICA	39
3.3.7.	EXPANSIBILIDADE	40
3.3.8.	RESÍDUO INSOLÚVEL	41
3.4.	A ESCÓRIA E O CIMENTO PORTLAND.....	42
3.4.1.	CIMENTO PORTLAND COM ESCÓRIA DE ALTO FORNO.....	43
3.4.2.	AGREGADOS SIDERÚRGICOS: ESCÓRIAS	45
3.4.3.	CARACTERÍSTICAS DAS ESCÓRIAS	48
3.4.4.	PRINCIPAIS UTILIZAÇÕES DAS ESCÓRIAS	51
3.4.4.	AS ESCÓRIAS DE ALTO FORNO	54
3.4.5.	AS ESCÓRIAS DE ACIARIA	56
3.5.	AS ESCÓRIAS DE ACIARIA LD	56

3.5.1.	FENÔMENO DE EXPANSIBILIDADE DA ESCÓRIA DE ACIARIA LD	59
3.5.2.	EXPANSIBILIDADE CaO livre e MgO livre.....	60
3.5.3.	EXPANSIBILIDADE Fe ⁰	64
3.5.4.	EXPANSIBILIDADE DEVIDO À TRANSFORMAÇÃO POLIMÓRFICA DO SILICATO DE DICÁLCIO	65
3.6.	ESTABILIZAÇÃO DAS ESCÓRIAS DE ACIARIA.	66
3.6.1.	ENVELHECIMENTO OU CURA DAS ESCÓRIAS	66
3.6.2.	ESTABILIZAÇÃO DA ESCÓRIA A PARTIR DA FASE LÍQUIDA.....	67
3.7.	UTILIZAÇÃO DAS ESCÓRIAS DE ACIARIA EM AGLOMERANTES.....	69
3.7.1.	ESCÓRIA DE ACIARIA NA PRODUÇÃO DO CLÍNQUER PORTLAND.....	70
3.7.2.	ESCÓRIA DE ACIARIA COMO ADIÇÃO NA PRODUÇÃO DE CIMENTO.....	73
3.7.3.	REATIVIDADE DAS ESCÓRIAS: A INFLUÊNCIA DA VITRIFICAÇÃO	77
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	79
4.1.	COLETA DAS AMOSTRAS.....	79
4.2.	ANÁLISE QUÍMICA	80
4.3.	ANÁLISE DE FASES MINERALÓGICAS	80
4.4.	ANÁLISE MORFOLÓGICA.....	81
4.5.	ENSAIOS DE RESFRIAMENTO	81
4.6.	SEPARAÇÃO METÁLICA DAS ESCÓRIAS APÓS ENSAIO TÉRMICO.	84
4.7.	GRAU DE VITRIFICAÇÃO.....	84
4.8.	DETERMINAÇÃO DO CaO LIVRE.....	84
4.9.	ANÁLISE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA	84
4.10.	DOSAGEM DA ESCÓRIA DE ACIARIA LD AO CIMENTO.....	85
4.11.	POZOLANICIDADE	86
4.12.	DETERMINAÇÃO DA FINURA.....	87
4.13.	EXPANSIBILIDADE	87
4.14.	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL	88
4.15.	DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE PEGA	89

5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	91
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DA ESCÓRIA DE ACIARIA LD	91
5.1.1.	ANÁLISE QUÍMICA DA ESCÓRIA DE ACIARIA LD	91
5.1.2.	ANÁLISE MINERALÓGICA E GRAU DE VITRIFICAÇÃO	91
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DAS PRINCIPAIS MATERIAS PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DO CIMENTO 93	
5.2.1.	DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS ESCÓRIAS EAL E EAB	93
5.2.2.	ANÁLISE MINERALÓGICA E GRAU DE VITRIFICAÇÃO	94
5.2.3.	ANÁLISE MORFOLÓGICA	97
5.2.4.	ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS.....	104
5.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS PRODUZIDOS PELA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DA ESCÓRIA DE ALTO FORNO	105
5.3.1.	ANÁLISE QUÍMICA.....	105
5.3.2.	ÓXIDO DE CÁLCIO LIVRE.....	106
5.3.3.	EXPANSIBILIDADE.....	107
5.3.4.	PERDA AO FOGO	108
5.3.5.	RESÍDUO INSOLUVEL.....	109
5.3.6.	DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA.....	110
5.3.7.	FINURA E SUPERFÍCIE ESPECÍFICA.....	112
5.3.8.	RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO - A/C.....	114
5.3.9.	TEMPO DE PEGA.....	115
5.3.10.	RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO AXIAL	116
5.3.11.	ATIVIDADE POZOLÂNICA.....	121
5.4.	CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS PRODUZIDOS PELA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO CLÍNQUER.....	122
5.4.1.	ANÁLISE QUÍMICA.....	122
5.4.2.	ÓXIDO DE CÁLCIO LIVRE TOTAL	123
5.4.3.	EXPANSIBILIDADE.....	124
5.4.4.	PERDA AO FOGO	124

5.4.5.	RESÍDUO INSOLÚVEL	125
5.4.6.	DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA.....	126
5.4.7.	FINURA E SUPERFÍCIE ESPECÍFICA	128
5.4.8.	RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO - A/C.....	129
5.4.9.	TEMPO DE PEGA	130
5.4.10.	RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO AXIAL	131
5.4.11.	ATIVIDADE POZOLANICA	134
6.	CONCLUSÃO.....	135
6.1	QUANTO A SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO	135
6.2	QUANTO A SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE CLÍNQUER PORTLAND	136
	REFERÊNCIAS	138

1. INTRODUÇÃO

Dois importantes fatores motivam o estudo das possíveis utilizações de resíduos e coprodutos siderúrgicos na produção de cimento: a elevada geração no processo de produção de aço e o expressivo crescimento na produção e venda do cimento.

A produção de coprodutos e resíduos é bastante significativa no processo de produção de aço, uma vez que para cada tonelada de aço bruto produzido no Brasil, gera-se cerca 600 kg de coprodutos e resíduos (IAB, 2014).

Em 2013 foram produzidos no Brasil 17,7 milhões de toneladas de coprodutos e resíduos, um total bem próximo ao ano anterior, de 17,8 milhões de toneladas. Quanto à destinação, no mesmo ano 88% dos resíduos e coprodutos gerados no país foram reaproveitados internamente nas próprias empresas ou por terceiros, enquanto 6% foi mantido em estoque e 6% direcionado a disposição final. Entre os coprodutos gerados no processo 63% são escórias, também vulgarmente denominadas como agregados siderúrgicos, das quais 26% correspondem à escória de aciaria e 37% à escória de alto forno. (IAB, 2013; IAB, 2014).

A maior parte dos agregados siderúrgicos foi vendida em 2013, quase 100% das escórias de alto forno e 52% das escórias de aciaria. Desse total vendido, com relação à escória de alto forno 97% foram utilizados para a produção de cimento, ao passo que apenas 5% da escória de aciaria tiveram o mesmo destino. Sendo o principal destino das escórias de aciaria sua utilização para construção de bases de estradas, cerca de 60% (IAB, 2014).

O uso dos agregados siderúrgicos na indústria de cimento é conveniente por trazer benefícios ambientais significativos, contribuir para a reciclagem de materiais e para a preservação dos recursos não renováveis, bem como reduzir emissões de CO₂ por meio da substituição do clínquer (IAB, 2012; IAB, 2013; IAB, 2014).

A indústria cimenteira do Brasil tem apresentado um crescente aumento em sua produção e venda nos últimos anos. De 2005 aos dias atuais, observa-se que sua

produção anual foi quase duplicada, devido ao crescimento do mercado interno, à expansão das construções imobiliárias, incentivadas pelo marco imobiliário de 2004 (Lei nº 10.931) e Resolução nº 3.177, do Banco Central, capitalização das construtoras e incorporadoras, expansão do crédito imobiliário pelo governo e bancos privados e obras de infraestrutura (SNIC, 2013).

Reconhecida internacionalmente por seu bom desempenho energético e ambiental, a indústria brasileira de cimento é também referência mundial pelo uso de adições e obtenção de cimentos compostos (SNIC, 2010; SNIC, 2011; IAB, 2014).

As escórias são utilizadas como adições devido à presença de fases semelhantes às presentes na composição do cimento: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e FeO . As adições de escórias de alto-forno na produção do cimento são significativamente difundidas, porém a utilização da escória de aciaria ainda necessita de amplos estudos. Tal fato se deve principalmente às suas características físicas e químicas (PINTO JUNIOR, 2012).

Segundo a literatura (GUMIERI, 2002; RAPOSO, 2005; PEDROSA, 2010; PINTO JUNIOR, 2012) a principal limitação de seu uso está relacionada à alta relação CaO/SiO_2 , ao baixo teor de fase vítrea e à expansão volumétrica, que em valores elevados, é uma característica indesejável para a utilização em indústrias cimenteiras. O controle das características das escórias de aciaria pode ser alcançado a partir de mudanças em seu resfriamento, de forma a aumentar sua fração de fase vítrea e permitir que ela possa ser utilizada como carga em substituição parcial da escória de alto forno na composição do cimento Portland.

O aumento da produção industrial do cimento traz consigo graves problemas, no que diz respeito ao aumento da extração de recursos naturais e ao consumo energético. Em contra partida, com a elevada geração de escórias siderúrgicas, o seu aproveitamento na produção cimenteira torna-se economicamente e ambientalmente exequível, uma vez que consistirá na conservação dos recursos naturais pela utilização de resíduos como matéria-prima, reduzindo gastos devido ao descarte, ao transporte, ao controle ambiental e a destinação final ambientalmente adequada destes resíduos. (SNIC, 2010; SNIC, 2011; SNIC, 2013).

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo avaliar a influência do grau de cristalinidade da escória de aciaria nas propriedades físico químicas do cimento CPIII, tendo como objetivos os secundários:

- Estudar a influência da taxa de resfriamento no grau de cristalinidade da escória de aciaria;
- Analisar o comportamento pozolânico da escória de aciaria.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CIMENTO PORTLAND

Cimento *Portland* é o termo que designa um importante aglomerante hidráulico, a base de silicatos de cálcio, utilizado na construção civil (SHACKELFORD; DOREMUS, 2010). Corresponde a um pó fino, detentor de propriedade aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que após hidratação endurece desenvolvendo propriedades mecânicas elevadas e, mesmo que exposto à ação da água, não sofre decomposição (GOBBO, 2009; ABCP, 2002; NEVILLE; BROOKS, 2010).

A composição do cimento Portland corresponde basicamente à mistura de calcário e argila, dando origem ao clínquer, e em alguns casos é possível a presença de outras adições. De acordo com a proporção de clínquer, calcário e adições presentes podem existir distintos tipos de cimento, classificados em cinco tipos principais: CPI-S, CPII, CPIII, CPIV e CPV (GOBBO, 2009).

O cimento Portland foi criado por um construtor inglês, Joseph Aspdin, que o patenteou em 1824, após realizar a queima de uma mistura de pedras calcárias e argila, transformando-as num pó fino. A mistura obtida após secar não se dissolvia em água e tornava-se tão dura quanto as pedras empregadas em construções (ABCP, 2002).

Nessa época, era comum na Inglaterra construir com pedra de Portland, ilha situada na região sul do país, e como a cor da mistura se assemelhava à cor e à dureza da pedra Portland, as registrou em sua patente como cimento Portland (ABCP, 2002).

No Brasil, o cimento começou a ser produzido em escala industrial a partir de 1926. Na década de 70, a produção cresceu com uma elevação do patamar de 9,8 milhões de toneladas por ano para 27,2 milhões de toneladas no início dos anos 80. Em 2006 o consumo de cimento esteve no patamar de 40 milhões de toneladas devido ao aquecimento da construção civil, enquanto em 2012, o consumo de cimento no Brasil superou a marca de 69 milhões de toneladas, enquanto a importação de cimento foi de

977 mil toneladas, o que corresponde a apenas 1,4% do consumo aparente no país, Figura 1 (SNIC, 2013).

Figura 1: Produção anual de cimento no Brasil.

Fonte: (SNIC, 2013)

Nos últimos anos, devido ao crescimento do mercado interno, o país ocupa a sexta posição entre os maiores produtores de cimento mundial, e é quarto maior consumidor, atrás apenas da China, Índia e Estados Unidos (SNIC, 2013).

O cimento apresenta grande relevância para a indústria civil, pois dá origem a outros importantes produtos. A mistura do cimento Portland à água e a outros materiais de construção, tais como a areia, pedra britada, pó-de-pedra, a cal entre outros, dá origem a concretos e argamassas.

As características e propriedades desses concretos e argamassas vão depender da qualidade e proporções dos materiais que os compõem. Dentre eles, entretanto, o cimento é o mais importante, do ponto de vista químico. Pode-se dizer que o cimento é o principal responsável pela transformação da mistura dos materiais componentes dos concretos e das argamassas no produto final desejado (ABCP, 2002).

Segundo NBR 13529 (2013), as argamassas são obtidas da mistura homogênea de materiais aglutinantes (cimento e cal), agregados miúdos (areia fina e média) e água, contendo ou não aditivos ou adições, em determinadas proporções, que apresentam propriedades de aderência e endurecimento. Já os concretos correspondem à mistura de

um aglomerante (cimento Portland), agregado miúdo (areia), agregado graúdo (brita) e água, contendo ou não aditivos (GEYER, 2001; SAMPAIO, 2013).

3.2. COMPOSIÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland é obtido pela moagem do clínquer em conjunto com sulfato de cálcio e de adições. As diferentes proporções presentes desses componentes conferem diferentes propriedades mecânicas e químicas a cada tipo de cimento, e para conhecer as características e propriedades dos diversos tipos de cimento deve-se estudar sua composição (GOBBO, 2009; LIMA, 2011).

O clínquer é o principal componente e está presente em todos os tipos de cimento Portland. As adições variam de um tipo de cimento para outro e são elas, principalmente que definem os diferentes tipos.

3.2.1. CLÍNQUER

Consiste em uma mistura homogênea de materiais, que tem como principal característica, bem como sua fundamental propriedade, a capacidade de desenvolver uma reação química em presença de água. Tornando-se primeiramente pastoso, em seguida sofre endurecimento, adquirindo elevada resistência e durabilidade, o que o faz um ligante hidráulico muito resistente.

O processo de produção do clínquer tem início com a extração das matérias-primas, seguida da britagem e moagem da rocha calcária, representado na Figura 2. O calcário é misturado à argila moída, em proporções adequadas, da qual se obtêm a farinha, mistura crua de calcário e argila. O clínquer é obtido pela queima da farinha em forno rotativo, entre 1400 a 1500°C na forma de pelotas. Na saída do forno o clínquer, ainda incandescente, é bruscamente resfriado para posteriormente ser finamente moído, transformando-se em pó (GOBBO, 2009; LIMA, 2011).

Geralmente as jazidas se localizam próximo às fábricas de cimento visando a reduzir o custo com transporte. No entanto com a elevação dos valores dos combustíveis, e o possível aumento no custo devido à necessidade de secagem, existe a preocupação quanto à proximidade de regiões que permitem o contato das matérias primas com a água (GOBBO, 2009; JACKSON, 2006).

Figura 2: Processo de produção do clínquer.

Fonte: (GOBBO, 2009)

3.2.2. ADIÇÕES

O termo adição é utilizado, na indústria cimenteira, para designar um produto de origem mineral adicionado aos cimentos, argamassas e concretos com a finalidade de alterar suas características. Um dos principais motivos para realizar adições ao cimento Portland é beneficiar a produção, quanto à redução de custos, e aprimorar as propriedades do cimento (GOBBO, 2009; JACKSON, 2006).

As principais adições utilizadas são o gesso, as escórias siderúrgicas, materiais pozzolânicos e carbonáticos. Estas são misturadas e moídas em conjunto com clínquer e as outras matérias primas, de forma a se obter diferentes tipos de cimento Portland (SAMPAIO, 2013; GUMIERI, 2002; GOBBO, 2009).

Quando hidratados os cimentos com diferentes composições químicas apresentam diferentes propriedades, assim é possível selecionar composições de matérias-primas de forma a obter cimentos com as propriedades necessárias a uma dada aplicação. Vários tipos de cimento Portland estão disponíveis comercialmente e outros tipos podem ser produzidos para aplicações específicas. Os principais tipos de cimento Portland são (NEVILLE ; BROOKS, 2010; LIMA, 2011; ABCP, 2002):

- Cimento Portland comum CPI-S: contém de 1-5% de adições e são utilizados em serviços de construção em geral.
- Cimento Portland composto CPII: apresenta maior resistência a ataque de sulfatos presentes no solo e está subdividido em três grupos: CPII- E é constituído de 6-34% de escórias, CPII-Z é constituído de 6-14% de pozolana e CPII-F é constituído de 6-10% de calcário.
- Cimento Portland de alto-forno CPIII: é constituído de 35-70% de escória de alto-forno.
- Cimento Portland pozolânico: apresenta resistência à exposição a ambientes úmidos e é constituído de 15-50% de pozolana.
- Cimento Portland de alta resistência CPV: produzido com dosagem diferenciada de calcário e argila durante a produção do clínquer, bem como pela moagem mais fina do cimento, o que confere maior resistência nos primeiros dias de aplicação.

3.2.3. FUNÇÃO DAS ADIÇÕES NO CIMENTO

O gesso é adicionado a todos os tipos de cimento Portland com a função de controlar o tempo de pega, o que permite que o cimento permaneça trabalhável quando misturado com água; em geral são adicionados 3% de gesso para 97% de clínquer, em massa (GOBBO, 2009).

Os materiais pozolânicos consistem em materiais aluminosos ou sílico-aluminosos que por si só não apresentam atividade hidráulica, mas que à temperatura ambiente

reagem com hidróxido de cálcio finamente moído e em presença de água, para formar compostos com propriedades aglomerantes. Os materiais pozolânicos mais utilizados na indústria do cimento incluem produtos naturais, tais como os produtos vulcânicos, com quantidades elevadas de vidro vulcânico (tufo, cinzas e pedra-pome), zeólitas, diatomitas, metacaulinita, argilas calcinadas ou subprodutos e resíduos, tais como cinzas volantes e sílica ativa. (GUERREIRO, 2007; ABCP, 2002) As pozolanas propiciam ao cimento maior resistência a meios agressivos, diminuem o calor de hidratação, permeabilidade, segregação de agregados e proporciona maior trabalhabilidade e estabilidade volumétrica (KASTIS et al., 2006; GUERREIRO, 2007).

As escórias siderúrgicas, em especial a escória de alto-forno é um subproduto gerado através da etapa de transformação do minério de ferro em ferro gusa. Consiste em um material hidráulico latente, que na presença de água apresenta características aglomerantes de forma semelhante ao clínquer, e sua adição permite o aumento em algumas propriedades do cimento, tais como maior durabilidade e resistência, e também, a redução da demanda de água, melhora a trabalhabilidade do cimento e há redução significativa do calor de hidratação com o aumento do teor de escória adicionada, em torno de 70% de adição (LIDUÁRIO et al., 2005).

Os materiais carbonáticos presentes no cimento são conhecidos como fíler calcário. Estes materiais aprimoram as propriedades físicas do cimento, são adicionados para diminuir a porcentagem de vazios, melhorar a trabalhabilidade, o acabamento e elevar a resistência inicial do cimento (ABCP, 2002; JACKSON, 2006).

3.2.4. PRINCIPAIS FASES QUE CONSTITUEM O CIMENTO

As fases presentes no cimento definem suas propriedades físicas, tais como resistência mecânica, tempo de pega e expansibilidade. A resistência mecânica a primeiras idades (1, 3 e 7 dias) do cimento está relacionada principalmente ao teor de alita ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) e à presença de sulfatos alcalinos como arcanita (K_2SO_4) e langbeinita cálcica ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$). Enquanto, o responsável pelo retardamento do tempo de pega é a

gipsita semicalcinada ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), usada para o controle da pega, garantindo a trabalhabilidade do cimento. As resistências em idades elevada (28 dias) são relacionadas ao teor de belita ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), e desfavorecidas pela presença de sulfatos alcalinos. O desenvolvimeto das primeiras reações de hidratação, assim como o grande desenvolvimeto do calor de hdratação são relacioados a presença de aluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) (GUMIERI, 2002; OLIVEIRA, 2004; TEZUKA, 1988).

Os principais compostos que determinam as propriedades do cimento e suas principais características, segundo a Associação Brasileira de Cimento Portland, são apresentadas a seguir (TEZUKA, 1988). Estas e outras fases do cimento são apresentadas na Tabela 1:

- C_3S : Boa resistência mecânica, principalmente nas primeiras idades, apresenta velocidade de reação média e desenvolvimento do calor de hidratação moderado.
- C_2S : Pequena resistência inicial, que se torna significativa com o decorrer do tempo, apresenta lenta velocidade de reação e pequeno desenvolvimento do calor de hidratação.
- C_3A : Moderada resistência mecânica, responsáveis pelas primeiras reações de hidratação, apresenta velocidade de reação elevada, grande desenvolvimento do calor de hidratação e pode causar o endurecimento prematuro.
- C_4AF : Resistência ligeiramente inferior a do C_3A , tem pega em poucos mas não instantânea, como C_3A . Apresenta pequeno desenvolvimento calor de hidratação e é mais resistente à ação de águas sulfatadas.

Tabela 1: Fases do cimento e sua influência - Adaptado de GOBBO (2009).

Fases do cimento	Fórmula	Nomenclatura simplificada	Influência no cimento
Alita	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_3S	Resistência inicial
Belita	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_2S	Resistência a idades tardias
Aluminato Tricálcico	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	Início de pega
Ferroaluminato	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	Resistência aos sulfatos
Mayenita	$12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$	C_{12}A_7	Aceleração do tempo de pega
Arcanita	K_2SO_4	-	Resistência inicial e redução do tempo de pega
Langbenita Cálcica	$\text{K}_2\text{SO}_4.2\text{CaSO}_4$	-	Resistência inicial e redução do tempo de pega
Cal Livre	CaO	-	Hidratação expansiva
Periclásio	MgO	-	Hidratação expansiva
Calcita/Dolomita	$(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$	-	Carbonatação
Gipsita Semicalcinada	$\text{CaSO}_4.1/2\text{H}_2\text{O}$		Controlador de pega

3.3. PROPRIEDADES FÍSICAS, MECÂNICAS E QUÍMICAS DOS CIMENTOS.

Para a segura seleção do cimento e obtenção de propriedades específicas de trabalho é necessário que as propriedades individuais do cimento sejam conhecidas. Elas são obtidas por métodos e especificações padronizadas, permitindo determinar e conhecer características particulares do aglomerante, controlar e avaliar a qualidade do produto.

3.3.1. MASSA ESPECÍFICA

A massa específica do cimento Portland é determinada a partir da norma NBR NM 23 (2001), e usualmente apresenta variação entre 3,10 e 3,15 g/cm³. É uma ferramenta importante para os cálculos de consumo do produto, nas misturas geralmente feitas com base nos volumes específicos dos constituintes.

O conhecimento desta grandeza também permite detectar a existência de material inerte no cimento, pois um valor da massa específica inferior a 3,05 indica um cimento adulterado, mal cozido, ou parcialmente hidratado (COUTINHO, 1988).

Durante a hidratação, a massa específica da pasta do cimento varia com o tempo, devido ao processo de retração, em que ocorre a redução de volume em pastas, argamassas e concretos.

3.3.2. FINURA

Uma vez que as reações de hidratação começam na superfície dos grãos de cimento, a área total da superfície dos grãos será a disponível para as reações, o que determinará a velocidade de hidratação de acordo com a finura do cimento. Quanto maior a finura do cimento, maior será a quantidade de componentes hidratados resultando em maior resistência da pasta (SAMPAIO, 2013).

Além do aumento da velocidade de hidratação, a finura do cimento intensifica a liberação de calor, eleva a resistência das primeiras idades, diminui a exsudação e segregações, aumenta a impermeabilidade e a trabalhabilidade do cimento (OLIVEIRA, 2004).

Deve-se considerar a elevação do custo de moagem quando se deseja uma finura superior, devido ao próprio custo operacional, bem como com os cuidados necessários no armazenamento e transporte, para evitar a deterioração do cimento muito fino, visto que ela vem a ocorrer mais facilmente quando exposto ao ar.

A finura do cimento é determinada através da superfície específica; define o tamanho máximo do grão ao estabelecer uma proporção do material retido no peneiramento, ou o valor da superfície específica, a partir da soma das superfícies dos grãos contidos em um grama de cimento. É uma propriedade importante do cimento e necessita ser cuidadosamente controlada.

A superfície específica pode ser determinada pelo método Blaine de Permeabilidade ao ar, normalizado na NBR NM 76 (1998) Cimento Portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine), que determina a superfície específica em cm^2/g observando o tempo que dura a passagem de um fluxo de ar, a pressões determinadas, através de uma camada compactada de cimento com espessura e porosidade conhecidas (NEVILLE, 1995; NEVILLE; BROOKS, 2010)

A finura do cimento também pode ser obtida pela medida do percentual da massa de retida na peneira de malha 75 μm (nº200) através de peneiramento a seco, de acordo com a NBR 11579 (1991) – Cimento portland – Determinação da finura por meio da peneira nº200.

As diferentes frações granulométricas do cimento apresentam características distintas entre si, tais como quantidade de água exigida, velocidade de hidratação e desempenho mecânico. De tal modo que muitas tentativas têm sido realizadas para correlacionar a distribuição do tamanho de partícula do cimento Portland com as suas propriedades de trabalho (ZHANG et al., 2011; TEZUKA, 1988).

3.3.3. TEMPO DE PEGA

O fenômeno da pega do cimento consiste na mudança de consistência plástica (início de pega) para um estado rígido (fim de pega); seguido do endurecimento e evolução das propriedades mecânicas da pasta de cimento (TEZUKA, 1988).

Ao adicionar água ao cimento há o início da hidratação, o período inicial apresenta fluidez e geralmente de 2 a 4 horas após a mistura, à temperatura ambiente, a pasta começa a ganhar rigidez rapidamente: este momento consiste no início da pega. No processo de hidratação, os grãos de cimento que inicialmente sofrem dissolução na água e se encontram em suspensão, por efeito de floculação, são aglutinados uns aos outros, conduzindo a construção de um esqueleto sólido responsável pela estabilidade da estrutura (OLIVEIRA, 2004).

No entanto, a resistência ainda é baixa e o endurecimento só começa após o fim da pega, que ocorre nas horas seguintes. O seguimento da hidratação em subseqüentes idades conduz ao endurecimento responsável pela aquisição permanente de propriedades mecânicas; em que a pasta não é mais trabalhável. Tal período de tempo constitui o prazo disponível para as operações de manuseio, após o qual o material deve permanecer em repouso, em sua posição definitiva, para permitir o desenvolvimento do endurecimento.

Nos primeiros dias, o endurecimento é bastante rápido, porém durante as semanas, meses e anos seguintes, a resistência continua a aumentar a uma taxa cada vez menor. De forma semelhante este fenômeno ocorre com argamassas e concretos, nos quais o cimento está presente como agente ligante dos agregados.

A determinação do tempo de pega é realizada utilizando o aparelho de Vicat, segundo a NBR NM 65 (2002) – Cimento Portland - Determinação do tempo de pega. Para a determinação do tempo inicial, com uma agulha de 1 mm de diâmetro, uma pasta de cimento de consistência normal é penetrada sob ação de um peso normalizado. Quando a pasta endurece de forma que agulha penetra (4 ± 1) mm, a partir do fundo do molde, considera-se que o início da pega ocorreu, sendo o tempo medido desde o momento da adição da água ao cimento. O fim da pega é definido pelo o momento em que a agulha de Vicat, penetre apenas 0,5 mm.

3.3.4. RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO

A relação água/cimento, expressa como a/c , é um parâmetro que representa a quantidade de água utilizada, em relação à massa de cimento empregada, para preparar a pasta. Essa relação pode ser determinante não apenas nas propriedades da pasta de cimento no estado fresco como também no estado endurecido (ODLER, 2006).

No estado fresco a relação a/c é determinante na fluidez da pasta, de forma que permita que a pasta envolva os agregados e preencha os vazios entre eles, é também, um fator de relevância na trabalhabilidade de concretos e argamassas. Na pasta endurecida essa influência é decisiva na porosidade, permeabilidade e na resistência à compressão de concretos e argamassas. Assim, a quantidade de água deve ser exatamente a necessária para envolver os grãos, permitindo a hidratação e posterior cristalização do cimento.

Na pasta endurecida a grande influência da relação a/c está na dependência com a porosidade, pois quanto menor a porosidade maior a resistência da pasta de cimento e por consequência, do concreto ou argamassa (NEVILLE; BROOKS, 2010).

Segundo Neville e Brooks (2010), durante a hidratação, os produtos sólidos de hidratação ocupam um volume inferior à soma do ocupado pelo cimento anidro e a água combinada, portanto é gerado um espaço residual no volume total da pasta, o espaço residual toma forma de vazios ou poros capilares. Esta porosidade prejudica a resistência à compressão e aumenta sua permeabilidade.

3.3.5. HIDRATAÇÃO

O processo de hidratação do cimento é um fenômeno bastante complexo que abrange as reações entre o cimento anidro e a água, e o conjunto de mudanças sofridas por suas fases constituintes. Quando em contato com a água dá-se origem a um novo sistema de compostos hidratados estáveis que se cristalizam e formam uma complexa estrutura, que confere ao conjunto elevada resistência.

Este fenômeno é geralmente representado pela Equação 1, na qual o C-S-H representa os silicatos de cálcio hidratados (não têm composição fixa, mas o principal componente formado é o $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e o CH, o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (MANTUANO NETO, 2006; NÓBREGA, 2006; QUARCIONI, 2008; ODLER, 2006).

Segundo Young (1998), de forma simplificada algumas características devem ser ressaltadas do processo de hidratação, como mostrado na Figura 3:

- A pasta apresenta fluidez enquanto os grãos individuais permanecerem separados uns dos outros;
- Os produtos de hidratação ocupam um volume maior do que os grãos de cimento originais, de forma que a hidratação é acompanhada pela redução da porosidade;
- Durante os estágios iniciais, quando é gerado contato suficiente entre os produtos de hidratação, a pasta se torna rígida de forma a perder a fluidez, momento que corresponde ao início da pega;
- A continuação da hidratação após o início de pega, proporciona o aumento da resistência mecânica devido às ligações de interação entre os produtos de hidratação, que são facilitadas pelo aumento da proximidade e redução da porosidade. Nesta fase a rigidez tem progresso e é alcançado o momento da pega final, em que a pasta é sólida, embora ainda não apresente elevada resistência mecânica.
- O progresso da hidratação a partir da pega final é acompanhado por um aumento quantificável na resistência, correspondente ao estágio de endurecimento.

Figura 3: Representação esquemática do processo de hidratação do cimento Portland.

Fonte: (Mehta e Monteiro, 1994)

Quimicamente, a hidratação do cimento Portland consiste em uma série de reações individuais, porém não independentes, entre os constituintes do clínquer, o sulfato de cálcio e a água, de forma simultânea e sucessiva a diferentes taxas. Os envolvidos no processo são a alita (C_3S), belita (C_2S), aluminato tricalcico (C_3A), aluinato de cálcio (C_4AF), óxido de cálcio livre, sulfatos alcalinos, sulfato de cálcio e água, Tabela 2 (SAMPAIO, 2013; ODLER, 2006).

Tabela 2: Reações de hidratação dos componentes principais do cimento Portland - Adaptado de Coutinho (1988 Apud GEYER, 2001).

Fases	Principais reações	Compostos formados
C_3S	$2(3CaO.SiO_2)+6H_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2.3H_2O + 3Ca(OH)_2$	Silicatos de cálcio hidratados
C_2S	$2(2CaO.SiO_2)+4H_2O \rightarrow 3,3CaO.2SiO_2.3,3H_2O + 0,7Ca(OH)_2$	
C_3A	$3CaO.Al_2O_3+6H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O$	Aluminatos tricálco hidratados
C_4AF	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3+7H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O + CaO.Fe_2O_3.H_2O$	Alumino ferratos cálcicos hidratados

A hidratação das principais fases do cimento Portland é dada na seguinte ordem crescente de hidratação: C_3A , C_3S , C_4AF e βC_2S . Os aluminatos (C_3A e C_4AF) são responsáveis pelo endurecimento, enquanto silicatos (C_2S e C_3S) garantem a resistência do material (QUARCIONI, 2008; MANTUANO NETO, 2006, 2006; ALMEIDA, 2005; YOUNG, 1998).

O progresso da hidratação do cimento é influenciado pela taxa de dissolução das fases envolvidas, pela taxa de nucleação e crescimento dos cristais dos hidratos formados e pela taxa de difusão da água e dos íons dissolvidos através do material hidratado. Inicialmente o processo de hidratação tende a ser controlado principalmente pela taxa de dissolução das fases do clínquer e do sulfato de cálcio. No entanto com o avanço da reação, a taxa de nucleação e crescimento dos cristais de hidratos formados torna-se mais decisiva. Até que ao final a taxa de difusão da água e íons dissolvidos comanda o processo (ODLER, 2006).

A cinética hidratação do cimento Portland deve ser estudada e avaliada levando em consideração os seguintes fatores (YOUNG, 1998; ODLER, 2006):

- Composição das fases constituintes do clínquer;
- Processamento do clínquer, quanto à queima e taxa de resfriamento;
- Quantidade de sulfato de cálcio presente no cimento;
- Finura do cimento;
- Tecnologia envolvida na cominuição do cimento;
- A relação água/aglomerante;
- Condições de cura (em função da temperatura);
- Temperatura de hidratação;
- A presença de aditivos químicos.

O processo de hidratação é comumente estudado em alguns estágios: período de pré-indução, período de indução, estágio acelerado e período tardio. A divisão dos estágios, bem como sua nomenclatura podem apresentar algumas variações de acordo com cada autor.

Pré-indução: nos primeiros minutos imediatamente após o contato com a água, ocorre a rápida dissolução dos constituintes na fase líquida e a formação das fases hidratadas. Os sulfatos alcalinos presentes no cimento são totalmente dissolvidos em poucos segundos, liberando os íons K^+ , Na^+ , e SO_4^{2-} , bem como os íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} são liberados devido à dissolução do sulfato de cálcio.

O C_3S dissolve de forma congruente e uma camada da fase C-S-H é formado na superfície das partículas de cimento, e a hidratação desta fase está associada ao aumento da concentração de OH^- e Ca^{2+} na fase líquida. Ao mesmo tempo a concentração de íons silicatos na fase líquida aumenta, embora essa concentração seja bem baixa. A fração de hidratos oriundos de C_3S neste período é relativamente baixa, entre 2 e 10%.

O C_3A dissolve e reage com os íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} presentes na fase líquida produzindo uma camada de etringita, constituída de cristais de trissulfoaluminato de cálcio hidratado ($Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$), que precipita sobre a superfície das partículas de cimento. Sem a presença do gesso, o C_3A reage com a água instantaneamente e sofre endurecimento em poucos minutos, assim a camada de etringita permite controlar as reações de hidratação e o tempo de pega do cimento. A fração de C_3A hidratada durante a pré-indução varia entre 5 a 25% e a concentração de Al^{3+} na fase líquida permanece bastante baixa (ODLER, 2006; YOUNG, 1988).

A fase C_4AF forma a mesma reação que a fase C_3A , também produzindo a etringita, no entanto esta reação é muito menos reativa (YOUNG, 1988). Uma fração muito pequena de βC_2S reage na pré-indução, gerando C-S-H e contribuindo com a concentração dos íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} na fase líquida (ODLER, 2006).

A hidratação inicialmente acelerada é reduzida devido à deposição de hidratos na superfície dos grãos de cimento, pois é formada uma barreira entre os constituintes não hidratados e a solução. Em consequência, ocorre o aumento da concentração de íons dissolvidos na fase líquida, em contato imediato com o material não hidratado (ODLER, 2006).

Período de indução: após o pequeno período inicial de rápida hidratação, a taxa de hidratação é reduzida significativamente por um período de algumas horas e a hidratação de todos os constituintes ocorre de forma muito lenta. A concentração de hidróxido de cálcio na fase líquida atinge nesta fase o seu máximo e começa a diminuir, a concentração de SO_4^{2-} permanece constante à medida que a fração consumida na formação de etringita é substituída pela dissolução de quantidades adicionais de sulfato de cálcio. O final do período de indução é indicado pela nucleação de uma fase C-S-H, que se diferencia da fase C-S-H precipitada inicialmente no período de pré-indução (ODLER, 2006).

Estágio acelerado: neste período que pode durar de 3 a 12 horas o processo de hidratação é novamente acelerado. Ocorre o aumento da taxa de hidratação do C_3S e a formação de uma nova fase C-S-H. O C_2S hidrata a uma taxa mais lenta por ser um componente menos reativo, e neste período a hidratação do C_2S ocorre de modo evidente, enquanto a concentração de íons Ca^{2+} é reduzida gradualmente na solução, em consequência da precipitação da portlandita. O sulfato de cálcio é completamente dissolvido e a concentração de SO_4^{2-} na fase líquida começa a reduzir devido à formação continuada de etringita (ODLER, 2006).

Período tardio: neste período as reações são desaceleradas com a redução da concentração dos íons em solução e devido à camada de produtos de hidratação formada em torno das partículas de cimento. Este é considerado o período de controle da difusão, as taxas de hidratação e de liberação de calor são reduzidas, em consequência do espessamento contínuo da camada de produtos de hidratação. A fase C-S-H continua a ser formada devido à hidratação das fases $\beta\text{C}_2\text{S}$ e C_3S . Como consequência da exaustão do sulfato de cálcio e o declínio da concentração dos íons SO_4^{2-} na solução, a etringita reage com C_3A produzindo monossulfoaluminato (ODLER, 2006).

Para elevadas razões de água/aglomerante, a hidratação progride até que todo o cimento seja consumido, no entanto partículas de cimento residuais podem permanecer mesmo em pastas de cimento maduras. Já para baixas razões de água/aglomerante, a hidratação pode ser interrompida na presença de grande quantidade de partículas de cimento não reagidas, devido à carência de quantidades suficientes de água para o prosseguimento das reações (ODLER, 2006).

Os principais produtos de hidratação presentes no cimento Portland, são essencialmente idênticos aos presentes em cimentos compostos. Porém, em pastas de cimento compostos, o conteúdo de Ca(OH)_2 é reduzido, devido à diluição de clínquer e as reações pozolânicas. O efeito de diluição do clínquer ocorre em consequência do menor teor de clínquer no cimento que contém adições em maior quantidade. Em análise de fases cristalinas por difratometria de raios X, os produtos de hidratação do cimento Portland não têm picos de difração muito claros, devido principalmente ao teor de fase amorfa. Além disso, há uma sobreposição dos picos dos hidratos e compostos anidros (KASTIS et al., 2006).

3.3.6. RESISTÊNCIA MECÂNICA

A resistência mecânica do cimento é a propriedade mais importante em termos de utilização estrutural. Como em outros materiais, a resistência de uma pasta endurecida de cimento é definida como o ponto máximo da curva tensão-deformação, determinada ao submeter o material a uma tensão gradual. A resistência é definida como a resistência da argamassa do cimento após a cura, de acordo com a norma vigente no país, ou dependendo da finalidade, de normas internacionais. Os ensaios não são feitos na pasta pura de cimento devido à dificuldade de obtenção de bons corpos de prova e de elevar o custo dos testes (ODLER, 2006).

A resistência da pasta de cimento é determinada por um conjunto de fatores que relacionam a composição química às características físicas do cimento (ODLER, 2006):

- A natureza do ligante, que determina as propriedades intrínsecas de ligação dos hidratos;
- A finura do cimento, fator que determina a cinética das reações de hidratação e assim a taxa de desenvolvimento da resistência;
- A razão água/cimento, determinante na porosidade na pasta endurecida. De modo que a um dado grau de hidratação a resistência é elevada com a redução da razão a/c;

- A temperatura de hidratação, que afeta a taxa de hidratação e a estrutura formada pelos produtos de hidratação formados.

Em curto prazo a resistência do cimento é determinada principalmente por sua finura, e será maior tanto quanto maior for a quantidade de partículas finas e a área específica de superfície. No entanto, o fator que determina a resistência em longo prazo, para uma dada razão a/c é a composição do cimento (ODLER, 2006).

Todas as fases presentes no cimento contribuem para o desenvolvimento da resistência, no entanto a magnitude deste efeito difere para cada constituinte, em função de seu tempo de hidratação. A contribuição do C_3S na resistência do cimento é pronunciada em todas as idades e é maior com o aumento do teor de C_3S ; enquanto o C_2S , que é menos reativo, interfere significativamente nas idades finais. A contribuição do C_3A e C_4AF na resistência é relativamente pequena. O efeito do MgO é pouco significativo para o desenvolvimento da resistência, enquanto a presença de CaO livre afeta a resistência de forma negativa por reduzir a quantidade de C_3S no cimento (ODLER, 2006; YOUNG, 1998).

No Brasil, a resistência do cimento é comumente obtida pela resistência à compressão, determinada pela ruptura à compressão dos corpos-de-prova com base na NBR 7215 (1997) Cimento Portland - Determinação da Resistência à Compressão. Os corpos de prova são cilíndricos e devem ter 100 mm de altura e 5 mm de diâmetro, são produzidos com argamassa de cimento e areia normal. A forma do corpo-de-prova, suas dimensões, traço da argamassa, sua consistência e o tipo de areia empregada são especificados pelas normas, e constituem características que variam de um país para outro (NEVILLE, 1995; NEVILLE ; BROOKS, 2010).

3.3.7. EXPANSIBILIDADE

Após o endurecimento, a pasta de cimento não deve exibir variações volumétricas significativas, pois tais expansões podem causar a ruptura do material. Esse tipo de

expansão pode ser causado por hidratação lenta de alguns compostos presentes, como a cal livre ($\text{CaO}_{\text{livre}}$) e óxido de magnésio (MgO).

Uma vez que a expansibilidade apenas se manifesta alguns meses ou mesmo anos após a fabricação, é importante verificar esta característica através de um ensaio acelerado, conhecido como Agulha de Le Chatelier. Determinado pela NBR 11582 (1991) Cimento Portland — Determinação da expansibilidade Le Chatelier. O ensaio de Le Chatelier detecta apenas a expansibilidade provocada por óxido de cálcio livre.

A expansão causada pela cal livre ocorre pela presença do óxido de cálcio em excesso que não se combinou com silicatos e aluminatos presentes no cimento. Apresenta hidratação lenta e posterior à hidratação do cimento, pois a cal livre presente no clínquer está cristalizada com outros compostos e apenas parte dela entra em contato com a água antes da pega do cimento (COSTA, 2012; OLIVEIRA, 2004; NEVILLE, 1995).

O óxido de magnésio é reativo sob a forma cristalina de periclásio, em quantidade superior a 2% em massa do cimento, pois até este valor combina-se com seus componentes principais.

3.3.8. RESÍDUO INSOLÚVEL

O resíduo insolúvel (RI) corresponde à parte do cimento que não apresenta solubilidade a quente e em ácido clorídrico. Corresponde ao material sem propriedades cimentantes presente no cimento, proveniente em grande parte de impurezas do gesso (KIATTIKOMOL; JATURAPITAKKUL; TANGPAGASIT, 2000).

Com exceção do calcário, antes de serem combinados os componentes da matéria-prima do cimento, tais como a sílica, a alumina e os óxidos de ferro da argila, não apresentam solubilidade no ácido clorídrico. No entanto após a combinação das matérias primas, estes torna-se solúveis. Durante a produção do cimento, para uma combinação eficiente, a porcentagem de resíduo insolúvel não deverá exceder 1,5% em cimento *Portland* CPIII (GEYER, 2001).

Assim, esta é uma importante ferramenta para garantir que a combinação dos componentes da matéria prima tenha sido a melhor possível e para impedir que o gesso adicionado na produção seja de má qualidade, com impurezas que provoquem a adulteração do cimento, e que suas propriedades sejam prejudicadas, especialmente sua resistência à compressão (NEVILLE, 1995).

Para tal, as normas limitam a quantidade de resíduo insolúvel presente no cimento, segundo a NBR 5732 (1991) Cimento Portland comum, o resíduo insolúvel em cimento Portland do tipo CP I limita-se a valores inferiores a 1% e em cimento Portland do tipo CP I-S limita-se a valores inferiores a 5%, e segundo a NBR 5735 Cimento Portland de alto forno o RI não deve ultrapassar 1,5%.

3.4. A ESCÓRIA E O CIMENTO PORTLAND

A utilização de escória como componente do cimento Portland corresponde não só ao reaproveitamento de um resíduo siderúrgico, com todas as vantagens que advêm em termos ambientais, devido à preservação de recursos naturais, como também implica na economia com gastos necessários para a geração e manutenção de depósitos adequados para tais resíduos.

Economicamente traz também, benefícios pela redução na geração de energia para a fabricação do cimento, visto que as despesas com combustíveis e energia elétrica representam mais de 50% na formação do custo direto de produção em uma fábrica de cimento (MORANVILLE-REGOURD, 2006; SNIC, 2013).

Os produtos da hidratação da escória são semelhantes aos produzidos na hidratação do cimento Portland. A atividade hidráulica da escória depende principalmente de quão vítreas estas se encontram e de sua composição química, sendo as básicas mais reativas.

De acordo com Gobbo (2009) e Gumieri (2002), a escória submetida a diferentes processos de resfriamento apresenta diferentes graus de vitrificação, e ao alcançar elevados teores de vidro apresentam melhores propriedades cimentícias. Gobbo (2009) afirma ainda, que algumas fases cristalinas formadas podem proporcionar um aumento

na resistência à compressão das escórias, como é o caso da alita (Ca_3SiO_5), da guelenita ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$) e arquemanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$).

3.4.1. CIMENTO PORTLAND COM ESCÓRIA DE ALTO FORNO

As escórias granuladas de alto-forno apresentam propriedades hidráulicas latentes, devido à maneira como são obtidas, de forma que podem endurecer quando misturadas a água. Assim, sua energia interna é utilizada na formação de produtos hidratados estáveis, muito semelhantes aos obtidos na hidratação do cimento Portland (PETRUCCI, 1976).

A adição de escória granulada ao cimento foi introduzida na Alemanha em 1892, com grandes desconfiças sobre sua influência no cimento. Inicialmente o uso foi restrito a obras em água do mar, em fundações e outras estruturas. As aplicações foram limitadas até que em 1915, um conjunto de resultados de ensaios comprovaram o desenvolvimento da resistência do cimento em ar ou água e as grandes semelhanças com o cimento Portland convencional (MORANVILLE-REGOURD, 2006).

A mistura homogênea da escória de alto forno com clínquer e gesso, obtida na moagem conjunta destes constituintes e em diferentes proporções, dá origem aos chamados cimentos siderúrgicos ou de escórias. Os cimentos siderúrgicos apresentam características semelhantes às do cimento Portland, e evidentemente serão mais próximas quanto menor for a porcentagem de escória presente (PETRUCCI, 1976).

O principal cimento siderúrgico no Brasil, cimento Portland de alto forno, é definido pela NBR 5735 - Cimento Portland de alto-forno (CP III) como um aglomerante hidráulico obtido pela mistura homogênea de clínquer Portland e escória granulada de alto forno, moídos em conjunto ou separadamente, de forma que o conteúdo de escória granulada de alto-forno deve estar compreendido entre 35% e 70% da massa total de aglomerante, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Teores dos componentes do cimento Portland de alto forno - Adaptado de NBR 5735 (1991).

Sigla	Classe de Resistência	Componente (% massa)		
		Clínquer + Sulfato	Escória granulada	Material
		de Cálcio	de alto-forno	Carbonático
CPIII	25			
	32	65-25	35-75	0-5
	40			

A adição das escórias ao cimento promove diversas modificações em suas propriedades. O cimento Portland de alto-forno apresenta maior impermeabilidade e durabilidade, pois cimentos ricos em escória produzem matrizes com menores espaços capilares (MALHOTRA ; MEHTA, 1996; ABCP, 2002; PINTO JUNIOR, 2012).

Com o aumento da porcentagem de escória adicionada, o calor de hidratação e a resistência à compressão nas primeiras idades diminuem, uma vez que a hidratação dos constituintes da escória é mais lenta, ao mesmo tempo em que é elevada a resistência a agentes químicos, a água do mar e a sulfatos. O tempo de cura necessário é prolongado, porém a resistência após idade de 90 dias supera a resistência à compressão do cimento Portland (ABCP, 2002; PINTO JUNIOR, 2012; PETRUCCI, 1976; PETRUCCI, 1976; NEVILLE; BROOKS, 2010).

Segundo John e Cincotto (1995) ao entrar em contato com a água, os elementos que constituem a escória migram para a solução até atingir a saturação, a partir da qual os compostos hidratados são precipitados. São formados compostos por precipitação em meio aquoso ao redor do grão, denominados produtos da camada externa ao grão de hidratação, e enquanto a solução intersticial for suficiente, o processo de dissolução/precipitação continuará. Desse momento em diante, a reação de hidratação ocorre por difusão iônica através da camada que cobre o grão anidro e reação topoquímica, estes compostos formados são chamados de produtos da camada interna.

A hidratação da escória a permite alcançar um nível de energia mais baixo do que o do vidro no estado anidro, ou seja, a mudança de um estado metaestável (fase vítrea +

água) para um estado estável (fase cristalina hidratada). A baixa velocidade de hidratação das escórias ocorre devido a formação de uma membrana de silico-aluminato hidratado na superfície da escória, essa camada age como uma barreira dificultando o prosseguimento da dissolução. Além de reduzir a velocidade de dissolução da escória, a membrana diminui as concentrações de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 na solução, o que torna imprescindível a aceleração da dissolução pelo processo de ativação das escórias (JOHN; AGOPYAN, 2000; MORANVILLE-REGOURD, 2006).

O cimento Portland de alto forno é utilizado em obras de concreto, devido ao seu baixo calor de hidratação. É um cimento que pode ter aplicação geral em argamassas de assentamento, revestimento, argamassa armada, e em obras em água do mar. A resistência a sulfatos é dependente do teor de C_3A contido no cimento e ao teor de alumina presente na escória, de forma que o aumento na fração de ambos apresenta resultados desfavoráveis (MORANVILLE-REGOURD, 2006). Contudo, o uso é particularmente vantajoso em obras de concreto-massa, tais como barragens, peças de grandes dimensões, fundações de máquinas, pilares, obras em ambientes agressivos, tubos e canaletas para condução de líquidos agressivos, esgotos e efluentes industriais, concretos com agregados reativos, pilares de pontes ou obras submersas, pavimentação de estradas e pistas de aeroportos (ABCP, 2002; NEVILLE; BROOKS, 2010). O uso do cimento Portland de escória de alto forno é comum em países que apresentam larga disponibilidade de escória, de forma a ser considerado um aglomerante hidráulico de uso geral (NEVILLE; BROOKS, 2010).

3.4.2. AGREGADOS SIDERÚRGICOS: ESCÓRIAS

As escórias são formadas na indústria siderúrgica pela introdução de várias adições durante o processo e têm papel fundamental na produção do aço, com o objetivo de garantir qualidade ao produto final, pois protegem o metal e removem as impurezas indesejáveis (MILLS, 2011).

Escórias são soluções iônicas, constituídas de óxidos e fluoretos. As principais funções das escórias na produção de aço são (PRETORIUS, 2002; GAFFITTI, 2002):

- Aumentar a qualidade do aço pela absorção de produtos de desoxidação (SiO_2 , Al_2O_3) e limpar o ferro de inclusões
- Desfosforizar e dessulfurizar o metal no forno
- Proteger o metal de oxidação
- Proteger o material de absorção de nitrogênio e hidrogênio
- Isolar o aço para minimizar a perda de calor através contato do metal com o ambiente
- Ser totalmente compatível com o revestimento refratário.

A composição da escória varia de acordo com seu processo de obtenção, composição do minério e outros minerais metálicos utilizados; com os aditivos minerais, especialmente os fundentes (calcário calcítico ou calcário dolomítico); com a eficiência de operação e com os sistemas de resfriamentos (MOREIRA, 2006), Tabela 4.

Tabela 4: Composição típica de escórias de aciaria LD e EAF - Adaptado de JUNIOR (2012).

Elementos	Composição Química (% peso)	
	LD	EAF
SiO_2	10,03	16,47
Al_2O_3	1,19	5,76
Fe_2O_3	31,24	31,02
CaO	39,29	37,78
MgO	8,25	4,81
SO_3	0,19	0,34
Na_2O	0,01	0,06
K_2O	0,00	0,02
P_2O_5	1,92	0,76
Fe^0	0,00	0,02
CaO	1,73	0,24

Existem basicamente dois tipos de escória siderúrgicas gerados em larga escala: a escória de alto forno, resultante da fusão redutora dos minérios para obtenção do ferro gusa, que ocorre no alto forno, e escória de aciaria, resultante da conversão do ferro gusa em aço, obtida em conversores de oxigênio e fornos elétricos (SOUZA, 2007). As escórias de alto forno apresentam sua composição baseada no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, enquanto a escória de aciaria, no sistema CaO-FeO-SiO_2 , como exibido na Figura 4 (MILLS, 2011):

Figura 4: Diagrama de fases: (A) Sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ a 1300°C e (B) Sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 1600°C .

Fonte: (CRCT, 2013)

3.4.3. CARACTERÍSTICAS DAS ESCÓRIAS

Uma vez que são constituídas principalmente por óxidos, estes têm grande influência sobre suas propriedades. Os óxidos presentes nas escórias podem ser divididos entre básicos, doadores de O^{2-} , e ácidos, receptores de O^{2-} . A basicidade das escórias é um importante conceito referente à relação entre óxidos básicos e óxidos ácidos, em que óxidos básicos constituem os elementos modificadores de rede, e os ácidos são os elementos que formam os retículos das escórias. Nas escórias os íons Ca^{2+} são os modificadores mais comuns, enquanto os íons Si^{4-} são os formadores (GUMIERI, 2002; CAMPOS, 2009; MORANVILLE-REGOURD, 2006). O método mais utilizado de estimar a basicidade para as escórias está no cálculo de um índice, em que os óxidos básicos são colocados no numerador e os óxidos de ácido no denominador (PRETORIUS, 2002). Vários indicadores foram propostos para quantificar a basicidade das escórias e estão representados na Tabela 5:

Tabela 5: Principais indicadores de basicidade. (Fonte: PRETORIUS, 2002)

TIPO	EQUAÇÕES	OBSERVAÇÃO
Basicidade	$\frac{\%CaO}{\%SiO_2}$	Basicidade Binária
	$\frac{\%CaO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3}$	Basicidade Ternária
	$\frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3}$	Basicidade Quaternária

A basicidade binária das escórias é medida mais comum, e corresponde à razão entre CaO/SiO_2 . Assim são classificadas em: ácidas, $CaO/SiO_2 < 1$, e básicas, $CaO/SiO_2 > 1$. Verifica-se que as escórias de alto forno apresentam valores próximos a 1, escórias de aciaria, acima de 2 (JOHN; AGOPYAN, 2000).

As escórias que apresentam maior basicidade têm maior dificuldade de solidificarem na forma vítrea; dessa forma é necessário submetê-la ao resfriamento

rápido para que obtenham a estrutura amorfa (GUMIERI, 2002). Outras propriedades da escória, como sua capacidade de dessulfuração, de desfosforação, de carbonatação e a viscosidade, estão diretamente relacionadas à basicidade, que deve estar em torno de 1 (CAMPOS, 2009).

Muitas propriedades fundamentais das escórias dependem da hidraulicidade, propriedade características dos aglomerantes hidráulicos, que se caracteriza na capacidade de endurecer quando misturado à água e resistir satisfatoriamente, após endurecimento, mesmo quando submetidos à ação dissolvente da água. Especificamente, é a capacidade ou não de alguns de seus óxidos, quando hidratados, reagirem em meio saturado, formando sais insolúveis e estáveis, que por sua vez, além de sua composição química, dependem da sua forma de resfriamento, pela geração de um sólido vítreo ou no sólido cristalino (PETRUCCI, 1976).

As escórias podem ser submetidas a diferentes processos de resfriamento, sendo normalmente resfriadas lenta ou rapidamente.

No resfriamento lento, as escórias são resfriadas naturalmente ao ar livre, em estoques ou pilhas. Os óxidos que as constituem se cristalizam, tornam-se termodinamicamente estáveis e perdem as características hidráulicas. Quando líquida, a escória possui cerca de 1700 kJ/kg de energia térmica; se resfriada lentamente, esta energia é perdida para a atmosfera e liberada através da cristalização do líquido. Na condição cristalina as escórias não possuem capacidade aglomerante, tornam-se termodinamicamente estáveis, comportando-se relativamente como agregados inertes, o que permite usá-las como agregado para concreto, pavimentação e lastro de vias férreas (JOHN; AGOPYAN, 2000; MOREIRA, 2006; NIUA; FENGA; YANGA, 2002).

No resfriamento rápido, a escória líquida é colocada em contato com grandes volumes de água, normalmente, com a relação de 100 m³ de água por tonelada de escória, onde se solidifica sob a forma de pequenos grãos, com granulometria semelhante à da areia (MORANVILLE-REGOURD, 2006). Dessa forma, se obtém a escória vítrea ou escória granulada, com estrutura porosa e textura áspera; apresentando pouca ou nenhuma cristalização. A escória retém a energia de cristalização de aproximadamente

200 kJ/kg, sendo portanto termodinamicamente menos estável que as cristalinas (JOHN, 1995).

Deste modo, são mantidas as propriedades hidráulicas desejadas para a indústria cimenteira, podendo ser ativadas em meio aquoso, o que permite a adição do material ao cimento *Portland*. A redução da temperatura de granulação, porém, influencia na resistência de cimentos de escórias, devido à redução das propriedades hidráulicas (MOREIRA, 2006; GUMIERI, 2002; MACHADO, 2000; GEYER, 2001).

A viscosidade da escória é também, um fator muito importante que depende de sua composição, temperatura e concentração de sólidos. É uma propriedade que indica a facilidade que um fluido apresenta de escoar continuamente sob a ação de uma tensão externa, envolvendo o transporte de uma lâmina de líquido sobre a outra (OLIVEIRA et al., 2000). Durante o processo de refino do aço são adicionados diversos tipos de fundentes, principalmente a fluorita, com o objetivo de acelerar a formação da escória, diminuir sua viscosidade e melhorar sua separação do aço, o que permite a obtenção de aços de qualidade superior (SUSAKI, 2008; GUMIERI, 2002).

O transporte de uma lâmina de escória sobre a outra será dificultado quanto maior for sua cadeia de sílica, o que vem a ser um indicativo da coesão entre as cadeias que constituem as lâminas do fluido. Assim, fluidos que possuem cadeias estruturais mais coesas, apresentam viscosidade mais elevada (OLIVEIRA et al., 2000).

A viscosidade está relacionada à basicidade das escórias, que por sua vez influencia na capacidade de formação de fase vítrea durante o resfriamento e na limpidez do aço no processo de refino (MILLS, 2011).

Escórias com elevada basicidade (CaO/SiO_2) apresentam menor viscosidade, devido a presença de alto teor de íons Ca^{2+} , que agem com um modificadores de rede e reduzem o grau de polimerização da cadeia. Assim as escórias mais básicas apresentam dificuldade de solidificarem na forma vítrea.

Entretanto esta afirmação deve ser avaliada considerando o equilíbrio de fases do sistema CaO-SiO_2 apresentado na Figura 5. Pois se observa, que escórias com basicidade

Figura 6: Destinação de coprodutos e os tipos gerados.

Fonte: (IAB, 2014)

Do ponto de vista ambiental, a reciclagem ou a utilização de resíduos traz benefícios representados pela redução das agressões ao meio ambiente, como as causadas pela deposição de resíduos em aterros, pela diminuição da extração de recursos naturais, como a exploração de jazidas de agregados, assim como a redução da geração de dióxido de carbono, quando as escórias siderúrgicas são utilizadas na produção de cimento (MALHOTRA; MEHTA, 1996; MACHADO, 2000).

Várias pesquisas têm sido direcionadas para que se encontrem novos destinos e aplicações para as escórias. Em 2013, dentre os resíduos e coprodutos gerados pelas indústrias siderúrgicas brasileiras, 99% das escórias de alto forno e 52 % das escórias de aciaria foram vendidas, enquanto 1% das escórias de alto forno e 26% de aciaria foram reutilizadas internamente nas próprias indústrias, Figura 7.

Figura 7: Destino das escórias de alto forno e de aciaria.

Fonte: (IAB, 2014)

Como se pode observar na Figura 8, as escórias de alto-forno e aciaria podem ser utilizadas para inúmeras finalidades, de acordo com as propriedades químicas, físicas e mecânicas requeridas para as devidas aplicações (IAB, 2014).

Figura 8: Destino e aplicação dos agregados siderúrgicos.

Fonte: (IAB, 2014)

Assim, mediante as distintas características apresentadas pelas escórias as principais aplicações são (PEDROSA, 2010; RAPOSO, 2005; KOUROUNIS et al., 2007):

- Matéria-prima para a indústria de vidro e vitro cerâmica. As escórias de alto forno, após tratamento térmico, são utilizadas para substituir o feldspato devido ao elevado teor de sílica e óxidos metálicos;
- Produção de fertilizantes agrícolas, aditivos no cultivo de plantas e algas, o fator limitante para essa aplicação é a possível presença de metais pesados.
- Correção do pH de solos;
- Estabilização de solos, devido a apresentar rugosidade superficial, maior angulosidade maior resistência ao desgaste e aumento da resistência dos solos. O potencial expansivo da escória de aciaria é o que limita esta aplicação;
- Matéria-prima para cimento, devido presença de silicatos dicálcico e tricálcico e grande semelhança à composição química do clínquer utilizado na produção do cimento Portland;
- Base e sub-base de pavimentos rodoviários e latros ferroviários, devido às possibilidades de implantação de camadas mais finas de bases e sub-bases para a mesma resistência à carga/compressão e durabilidade, em relação à aplicação de materiais convencionais, como areia e brita.

3.4.4. AS ESCÓRIAS DE ALTO FORNO

As escórias de alto forno se formam pela fusão das impurezas do minério de ferro juntamente com as cinzas do coque e a adição de calcário e dolomita, fundentes e principais responsáveis pelas propriedades cimentantes da escória (LIDUÁRIO et al., 2005).

A escória, na forma de um líquido viscoso, passa pelo resfriamento rápido para que não ocorra a formação de estrutura cristalina; assim produz-se um material predominantemente vítreo, com grau de vitrificação superior a 95%, que pode apresentar cristais de mervinita ou melilita (GUMIERI, 2002; SIMS, BROWN, 2006).

Os principais constituintes das escórias de alto-forno são o óxido de cálcio (CaO), sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e óxido magnésio (MgO) e em quantidades menores, FeO,

MnO, TiO₂ e enxofre. Devido à baixa quantidade de ferro e às suas excelentes propriedades hidráulicas é altamente utilizado na produção do cimento Portland (IAB, 2012; SIMS; BROWN, 2006). A composição da escória de alto forno em comparação com o clínquer e o cimento Portland é dada na Tabela 6.

Tabela 6: Composição química do clínquer, cimento Portland e escória de alto forno - Adaptado de DAS et al., 2007).

Composição (%)	Cimento Portland	Clínquer	Escória de alto forno
Perda de massa	1,38	1,5	2,25
Resíduo insolúvel	1,18	0,5	-
SiO₂	20,91	21,5	37,14
CaO	62,18	66,6	37,4
Al₂O₃	5,82	5,2	9,15
Fe₂O₃	3,40	2,8	1,05
MgO	2,36	1,0	11,7
SO₃	2,78	1,0	0,37

Importantes constituinte como CaO, SiO₂, e a baixa concentração de óxido de ferro contribuem para a produção do cimento.

A reciclagem da escória de alto forno na produção de cimento teve início no Brasil no início da década de 50 (JOHN e AGOPYAN, 2000). O percentual de utilização de cimentos compostos de escória de alto forno torna-se crescente a cada ano (IAB, 2012). Além das características especiais e o uso para toda e qualquer obra, os cimentos compostos propiciam benefícios ambientais, devido à substituição de clínquer por escória de alto forno e, conseqüentemente, redução da emissão de CO₂ (MALHOTRA, MEHTA, 1996).

3.4.5. AS ESCÓRIAS DE ACIARIA

A escória de aciaria é gerada durante o processo de produção e refino do aço, a partir do ferro gusa ou de sucatas ferrosas. Sua composição química e propriedades físico-químicas são variáveis em função da matéria-prima utilizada, da tecnologia de produção do aço e da especificação do próprio aço produzido (OLIVEIRA, 2004).

Os processos mais utilizados para a produção do aço ocorrem a partir do ferro gusa em conversores a oxigênio (Processo LD - Linz e Donawitz ou BOF - Basic Oxygen Furnace ou BOS - Basic Oxygen Steelmaking), ou a partir da fusão de sucatas em forno de arco elétrico (EAF - Eletric Arc Furnace). O objetivo básico dos processos consiste na redução dos teores de carbono, de 4% em massa para valores inferiores do que 0,1% em massa, e dos elevados teores de silício, fósforo, enxofre e nitrogênio a níveis bastante baixos (RAPOSO, 2005).

3.5. AS ESCÓRIAS DE ACIARIA LD

A escória gerada a partir do processo LD constitui-se em uma escória reativa e rica em CaO, que exerce o papel de acelerar as reações de desfosforação e dessulfuração do aço.

A escória sobrenadante no aço é vazada no pote de escória e transportada, ainda na forma líquida, até o pátio de resfriamento, onde submetida ao resfriamento lento ao ar ou sob jatos de água, o que permite sua solidificação na forma cristalina. Em seguida a escória é levada para a planta de beneficiamento, para ser britada, realizada às separações magnética e granulométrica.

A escória fragmentada é separada por eletroímãs, peneirada e a fração metálica de escória rica em metais é reutilizada no processo de produção do aço como sucata, reciclada para altos fornos, fornos de aço ou para sinterização, de acordo com a granulometria e teor de metal contido; a fração de menor granulometria é reciclada em

altos fornos, enquanto as de maior tamanho são encaminhadas para os fornos de aciaria (GUMIERI, 2002).

Após a separação granulométrica da fração não metálica da escória, ela é estocada em pilhas no pátio de deposição, onde permanece durante o período necessário para possibilitar a hidratação dos óxidos expansivos presentes (MACHADO, 2000).

Como apresentado anteriormente, a escória de aciaria apresenta composição bastante heterogênea; os componentes e teores presentes na escória variam de acordo com as distinções de cada processo, e da geração de diferentes tipos de aço em cada siderúrgica.

Durante a produção do aço via conversor LD, à medida que se inicia o sopro de oxigênio forma-se uma emulsão escória-metal. A escória de aciaria é formada a partir dos óxidos gerados nas reações de refino combinados com a cal (CaO) adicionada (GUMIERI, 2002; MACHADO, 2000).

No início do sopro a escória apresenta elevados teores de FeO e SiO_2 ; os teores de CaO se elevam à medida que o CaO sólido adicionado se dissolve na escória líquida, como pode ser observado na Figura 9.

Figura 9: Esquema de dissolução da cal no diagrama ternário CaO-FeO-SiO_2 .

Fonte: (GONÇALVES, 2005)

A escória inicial apresenta-se basicamente como um silicato ferro-manganês com alta capacidade de dissolução da cal. Durante a solidificação, os silicatos $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ e $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (C_2S e C_3S , respectivamente) são precipitados ao atingir o limite de solubilidade e devido à dissolução incompleta, é originada a Cal livre (CaO livre) (GUMIERI, 2002; MACHADO, 2000).

A escória de aciaria é, portanto, constituída de silicatos de cálcio e ferritas combinadas com óxidos de alumínio, de manganês, de elevados teores de óxidos de cálcio e de ferro, partículas de ferro metálico incorporadas durante o sopro ou nos potes de escória, e outros constituintes em menor escala (RAPOSO, 2005; DAS et al., 2007).

As escórias de aciaria fases reativas como β -silicato dicálcico (C_2S), silicato tricálcico (C_3S), e sob o ponto de vista mineralógico, os principais compostos encontrados são: soluções sólidas de $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})\text{O}$, ferrita dicálcica, wustita (FeO), cal livre (CaO) e óxido de magnésio (MgO), e outros, como pode ser visto na Tabela 7.

Tabela 7: Fases mineralógicas típica das escórias de aciaria LD. (Fonte: MACHADO, 2000)

Fase mineral	Fórmula
Silicato dicálcico – Larnita	$\beta\text{-2CaO.SiO}_2$
Silicato tricálcico	$3.\text{CaO.SiO}_2$
Silicato de magnésio	$\beta\text{-2MgO.SiO}_2$
Ferrita dicálcica	$2.\text{CaO.Fe}_2\text{O}_3$
Mervinita	$\text{Ca}_3\text{Mg(SiO}_4)_2$
Diopsita	$\text{Ca Mg(SiO}_3)_2$
Brownmillerita	$4.\text{CaO.Al}_2\text{O.Fe}_2\text{O}_3$
Bredigita	$\alpha\text{-CaO.SiO}_2$
Geledita	$\text{CaO.Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$
Óxidos de alumínio e magnésio	$\text{MgO.Al}_2\text{O}_3$
Wustita	FeO
Periclásio	MgO
Óxido de cálcio	CaO

3.5.1. FENÔMENO DE EXPANSIBILIDADE DA ESCÓRIA DE ACIARIA LD

A instabilidade volumétrica em valores elevados apresentada pela escória de aciaria LD é uma característica indesejável para sua utilização pela indústria de construção civil, pavimentos rodoviários e ferroviários.

O caráter expansivo é proveniente, principalmente, da hidratação da cal livre ($\text{CaO}_{\text{livre}}$) e do periclásio (MgO) presentes nas escórias novas, a curto e a longo prazo, respectivamente. Bem como, pode ser causada pelo polimorfismo do silicato dicálcico (C_2S), e oxidação e corrosão do ferro metálico residual (Fe^0), o que pode levar à expansão destrutiva da escória (RAPOSO, 2005; SOUZA, 2007; GEYER, 2001; MACHADO, 2000; GUMIERI, 2002). Conforme é possível observar resumidamente na Tabela 8.

Tabela 8: Fatores e mecanismos que influenciam a expansibilidade da escória de aciaria - Adaptado de Machado (2000).

Espécies químicas	Fatores de influência	Mecanismos
CaO e MgO	Teor da espécie no estado livre Umidade Temperatura Teor de CO ₂ Tamanho dos grãos da escória	Hidratação
Fe⁰	Teor de Fe ⁰ Umidade Tempo de exposição ao ar Teor de oxigênio no resfriamento Tamanho dos grãos da escória	Oxidação
C₂S	Velocidade de resfriamento Impurezas Temperatura de resfriamento Basicidade das escórias	Transformações alotrópicas

3.5.2. EXPANSIBILIDADE CaO livre e MgO livre

O CaO está presente na escória de aciaria na forma livre, combinada na forma de silicatos ou em solução sólida. A quantidade de CaO total presente na escória LD pode variar entre 39 a 50% em peso, dos quais a quantidade de cal livre pode variar entre 1 e 15% (GUMIERI, 2002; MACHADO, 2000).

A cal livre é a principal responsável por desenvolver a expansão nas escórias de aciaria e sua origem pode ser caracterizada por três aspectos: 1) CaO_{livre} residual: pode ser originada pela adição da cal além do nível de saturação, da dissolução incompleta ou devido a adição tardia no processo de refino; 2) CaO_{livre} precipitada nas primeira etapas

do resfriamento; 3) $\text{CaO}_{\text{livre}}$ proveniente da decomposição do C_3S em $\beta \text{C}_2\text{S} + \text{CaO}_{\text{livre}}$ (GUMIERI, 2002).

Ao hidratar o óxido de cálcio livre, há liberação de energia e a formação do hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), que possui um cristal com volume superior. Conforme a Equação 2, reação de hidratação.

A hidratação ocorre rapidamente, devido ao caráter higroscópico da cal. Conforme a água penetra na superfície dos poros o calor de hidratação é desenvolvido, exercendo forças internas de expansão e causando fraturas, levando ao enfraquecimento e desintegração do material, quanto maior for a quantidade de cal maior será a expansibilidade (GUMIERI, 2002; MACHADO, 2000; RAPOSO, 2005).

A reação de carbonatação, embora ocorra em menor escala, também é responsável pela variação volumétrica das escórias. A formação de CaCO_3 (calcita) ocorre a partir da carbonatação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Conforme a Equação 3 (RAPOSO, 2005).

O óxido de magnésio (MgO) presente na escória de aciaria LD é proveniente do uso da dolomita, utilizada para minimizar o desgaste do revestimento refratário. O MgO encontra-se sob a forma de soluções sólidas compostas de FeO e MnO , denominadas magnésio-wustita que possuem comportamento estável, podendo chegar a um teor total de até 10% na escória de aciaria LD. No entanto, o MgO na forma livre (periclásio) é o responsável pela expansão (MACHADO, 2000; GEYER, 2001).

O periclásio se origina ao alcançar o limite de solubilidade do MgO durante solidificação e devido a dissolução incompleta da dolomita durante o refino; normalmente se forma com teores superiores a 3% de MgO total na escória de aciaria. Para controlar o problema, pesquisadores sugerem que o tamanho do grão seja o menor possível, para facilitar a dissolução e a reação completa desse óxido (MACHADO, 2000; GEYER, 2001).

A reação de hidratação do $\text{MgO}_{\text{livre}}$ forma o hidróxido de magnésio (brucita - $\text{Mg}(\text{OH})_2$), conforme representada na Equação 4 (MACHADO, 2000).

A estabilidade do óxido de magnésio pode ser compreendida com base na premissa de que o MgO pode formar soluções sólidas com FeO e MnO em determinadas proporções, conforme demonstrado pela Equação 5 (MACHADO, 2000).

$$\frac{\text{MgO}}{\text{FeO} + \text{MnO}} \quad (5)$$

MgO estável <1

MgO instável >1

Para a maioria das escórias de aciaria esta relação é menor ou igual a um, apresentando o MgO sob forma estável.

O periclásio sofre expansão mais lenta em comparação com a ocasionada pelo óxido de cálcio livre; pode levar anos para se manifestar. A cal livre hidrata-se rapidamente, expandindo em um curto período de tempo. (MACHADO, 2000; PENA, 2004; PEDROSA, 2010). A variação volumétrica de cada espécie é representada na Tabela 9.

Tabela 9: Variação volumétrica das reações de hidratação e carbonatação do CaO e do MgO – Adaptado de Ramachandran (1969) Apud GUMIERI (2002).

Composição Química	Massa molecular (g/mol)	MER (g/ml)	Volume molar (ml/mol)	Transformação Química	Variação volumétrica (%)
CaO	56,08	3,37	13,64	$\text{CaO} \rightarrow (\text{CaOH})_2$	90,02
Ca(OH) ₂	74,1	2,34	31,62	$(\text{CaOH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$	13,75
CaCO ₃	100,09	2,71	36,92	$\text{CaO} \rightarrow \text{CaCO}_3$	121,87
MgO	40,32	3,58	11,26	$\text{MgO} \rightarrow (\text{MgOH})_2$	117,22
Mg(OH) ₂	58,34	2,39	24,46	-	-

A diferença entre o tempo de hidratação do CaO e MgO pode ser explicado pela diferença presente em ambas estruturas cristalinas. O óxido de cálcio possui sistema cristalino cúbico, no qual cada íon de Ca^{2+} é circundado por íons de oxigênio, tendo-se a formação de um octaedro regular. O hidróxido de cálcio apresenta sistema cristalino hexagonal (também é considerado por alguns autores como trigonal), a estrutura apresenta duas folhas de íons OH^- paralelas ao plano basal e uma lamina de íons de Ca^{2+} entre elas, estando cada Ca^{2+} entre seis OH^- . Os sistemas cristalinos do MgO e do Mg(OH)_2 são semelhantes aos do CaO e Ca(OH)_2 , respectivamente. A diferença entre CaO e MgO está no tamanho do raio iônico, pois o raio molecular do CaO é maior, corresponde a 2,39Å e do MgO a 2,12Å (raios iônicos: $\text{Ca}^{2+} = 0,99 \text{ Å}$; $\text{Mg}^{2+} = 0,72 \text{ Å}$; $\text{O}^{2-} = 1,4 \text{ Å}$) (GUMIERI, 2002).

No sistema do MgO, devido ao menor tamanhos dos íons de Mg^{2+} , os íons de oxigênio estão próximos do íon Mg^{2+} num arranjo compacto nos interstícios. Porém, no sistema CaO, em consequência dos íons Ca^{2+} apresentarem tamanho superior, os íons de oxigênio apresentam-se mais separados, de forma que os íons Ca^{2+} não fiquem arranjados de forma compacta. O que torna a estrutura do CaO menos estável, e permite

que MgO seja menos reativo com a água o que o CaO, quando exposto às mesmas condições de temperatura (GUMIERI, 2002).

Estudos de Goldrin e Juckes¹ (1997 apud GUMIERI, 2002) mostram também que os cristais das fases minerais ricas em MgO, presentes na escória de aciaria LD, apresentam grandes concentrações de MgO na região central, envolvida por elevados teores de FeO e MnO, o que dificulta a hidratação desse óxido e exige um maior período de tempo para evidenciar o aumento volumétrico.

3.5.3. EXPANSIBILIDADE Fe⁰

O ferro metálico (Fe⁰) retido nas escórias de aciaria durante o sopro de oxigênio ou vazamento do aço líquido, que permanece incorporado à escória após separação magnética, causa a expansão das escórias ao sofrer oxidação e corrosão. O teor de ferro total das escórias de aciaria LD representa em média 15 a 20% de sua composição (PEDROSA, 2010).

Com efeito, geralmente menor do que a causada pela hidratação do CaO e MgO, a expansão das escórias por oxidação do ferro metálico ocorre sobretudo pela fácil mudança do estado de oxidação (Fe⁺²) para o estado (Fe⁺³) pelo oxigênio do ar. As variações volumétricas causadas pela oxidação e corrosão do ferro metálico podem gerar uma expansão de 77 a 329% em relação à forma metálica (MACHADO, 2000), como se pode observar na Tabela 10.

Deve-se compreender o quão significativo é a recuperação do ferro metálico residual na escória, não apenas em termos de controle da instabilidade volumétrica, mas principalmente para evitar uma perda econômica ao processo e permitir o seu reuso na produção do aço.

¹ GOLDRIN, D.C.; JUCKES, L.M. Petrology and stability of steel slags. **Iromaking and steelmaking**, London, v. 4, n. 6, p. 447-465, 1997.

Tabela 10: Variação volumétrica das reações de expansibilidade Fe^0 – Adaptado de MACHADO (2000).

Composição Química	Massa molecular (g/mol)	MER (g/ml)	Volume molar (ml/mol)	Variação volumétrica (%)
Fe^0	55,85	7,86	7,11	Em relação ao Fe^0
FeO	71,85	5,7	12,61	77,4
Fe_2O_3	159,69	5,24	30,48	328,7
Fe(OH)_2	89,86	3,4	26,43	271,7

3.5.4. EXPANSIBILIDADE DEVIDO À TRANSFORMAÇÃO POLIMÓRFICA DO SILICATO DE DICÁLCIO

O processo de expansão da escória também pode estar ligado às transformações polimórficas do silicato dicálcico (ortossilicato), destacando sua transformação durante o resfriamento da forma β para γ .

O silicato de dicálcico (C_2S) está presente na escória e é um dos principais constituintes do clínquer Portland, como um contribuinte expressivo nas resistências mecânicas a idades mais longas do cimento (GEYER, 2001).

O C_2S apresenta quatro variações polimórficas durante o resfriamento, α , α' , β e γ , as quais possuem estruturas cristalinas nitidamente distintas. As transformações decorrentes do resfriamento apresentam variação volumétrica e progressiva redução da simetria, devido às mudanças de orientação do SiO_4^{4-} com pequeno movimento dos íons Ca^{2+} . A estabilização das quatro formas polimórficas do C_2S é altamente influenciada pela velocidade do resfriamento realizado (MACHADO, 2000).

A fase $\alpha\text{C}_2\text{S}$ apresenta sistema cristalino trigonal, estabilidade em temperaturas acima de 1425°C . Sob condições de resfriamento sofre mudança para a forma α' ; pode ser estabilizada à temperatura ambiente pela adição de 34% de $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, não apresentando porém propriedades cimentícias.

A α' C₂S é conhecida como bredigita, apresenta sistema cristalino ortorrômbico, estabilidade em temperaturas entre 860-1425 °C. Sob condições de resfriamento sofre mudança para a forma β entre 630-680°C; pode ser estabilizada à temperatura ambiente pela adição de 15% de 3CaO.P₂O₅, apresentando propriedades cimentícias moderadas.

A fase β C₂S, conhecida como larnita, apresenta sistema cristalino monoclinico. Devido ao poliedro de coordenação do íon cálcio ser irregular e às ligações Ca-O serem mais longas, a hidratação é facilitada. Sofre mudança no estado sólido para a forma γ em aproximadamente 500 °C, de forma que vem a provocar variação volumétrica superior a 10%, o que pode levar à ruptura do cimento. Este aumento de volume está associado ao volume molar muito maior do γ C₂S quando comparado com β C₂S.

A fase γ C₂S, conhecida como shannonita, apresenta estrutura cristalina ortorrômbica, pode sofrer inversão para α C₂S acima da faixa de temperatura de 780-860 °C. A transformação $\beta \rightarrow \gamma$ ocorre lentamente no estado sólido e possui elevada relevância, pois além de inferir em aumento volumétrico, a forma γ não apresenta propriedades hidráulicas (MACHADO, 2000; GUMIERI, 2002; OLIVEIRA, 2004).

3.6. ESTABILIZAÇÃO DAS ESCÓRIAS DE ACIARIA.

A estabilização das escórias de aciaria pode ser alcançada ao submetê-las a tratamento que propicie seu envelhecimento, para as escórias no estado sólido, ou alterando o processo de resfriamento, para as escórias no estado líquido, o que proporciona a melhoria das suas propriedades.

3.6.1. ENVELHECIMENTO OU CURA DAS ESCÓRIAS

A estabilização das escórias de aciaria, após resfriamento lento, é alcançada pela formação de produtos volumetricamente estáveis, resultantes da hidratação do CaO, MgO ou carbonatação dos produtos hidratados gerados por esses óxidos.

O processo de envelhecimento ou cura ocorrerá através da estocagem da escória em pilhas ao ar livre, por um período de tempo que permita a hidratação e estabilização dos óxidos expansivos. O envelhecimento dá-se pela exposição das pilhas às intempéries e/ou regando-as com molhagens periódicas.

O período de estocagem pode variar de 3 a 9 meses, sendo 6 meses o período mais discutido como ideal. Porém, o período de cura exato é o que garante a estabilização da escória de acordo com seu destino e aplicação (GEYER, 2001).

Para que a estabilização da escória de aciaria ocorra, as pilhas devem estar expostas a umidade suficiente, pois se o material estiver exposto a um ambiente seco não ocorrerá a formação de produtos hidratados. A velocidade de cura pode ser elevada com a redução granulométrica do material, de modo a aumentar a superfície de contato da escória com a água, facilitando as reações de hidratação (GUMIERI, 2002; MACHADO, 2000; GEYER, 2001).

Além desses cuidados, algumas siderúrgicas têm utilizado o tratamento a vapor para acelerar as reações de hidratação das escórias de aciaria, reduzindo o tempo de cura de meses para dias, de forma que o vapor reduza rapidamente a expansão em uma escória nova e estabilize a expansão residual em escórias envelhecidas (GUMIERI, 2002).

3.6.2. ESTABILIZAÇÃO DA ESCÓRIA A PARTIR DA FASE LÍQUIDA.

A escória de aciaria líquida pode ser submetida a processos de resfriamento rápido, de forma a se obter uma escória com superior valor de mercado.

A escória expandida é obtida pelo processo no qual, ocorre o resfriamento da escória por jatos de água ao cair sobre um cilindro giratório. A escória expandida apresenta formato esférico, maior porosidades e assim, menor massa específica aparente, devido à penetração de vapor e incorporação de gases durante o resfriamento (PINTO JUNIOR, 2012; GUMIERI, 2002).

Ao submeter escórias de aciaria líquida ao processo de resfriamento brusco, obtém-se a escória de aciaria granulada. Neste processo, jatos de água a elevada vazão e pressão fragmentam a escória líquida, de forma que esta solidifique na forma vítrea, resultando em pouca ou nenhuma cristalização.

Segundo Shi (2004) o processo de granulação não é aplicado para as escórias de aciaria com a mesma frequência que é para escórias de alto forno, pois devido à superior viscosidade apresentada pelas escórias de aciaria e comparação com as escórias de alto forno, a água pode ficar aprisionada no interior da escória e causar uma explosão.

As escórias granuladas possuem estrutura porosa e textura áspera, baixa massa específica aparente e boas propriedades hidráulicas, podendo assim, ser usadas como na substituição parcial do clínquer Portland e da escória de alto forno. O método mais comum empregado no resfriamento da escória é a partir da granulação por água, mas muitas variações são utilizadas (PINTO JUNIOR, 2012; GEYER, 2001; MALHOTRA; MEHTA, 1996).

Algumas variações são apresentadas em processos como o empregado no Japão, em que as escórias líquidas são vertidas em recipientes, onde recebem resfriamento primário por meio de jatos de água. Em seguida, quando a temperatura da escória esta próxima a 500°C, são britadas e submetidas a resfriamento secundário com jatos de água. Um terceiro resfriamento é realizado quando a escória é descarregada em valas imersas de água até atingirem 65°C (MACHADO, 2000).

Segundo a literatura, o processo de resfriamento brusco apresenta vantagens quando comparado ao resfriamento lento. A estabilização das escórias, por esse método, proporciona maior rapidez, redução na área de estocagem das escórias, redução na geração de pós-poluente, maior facilidade de britagem e recuperação da fração metálica, devido à fragmentação da escória e contração do metal. As desvantagens são a contaminação da água de resfriamento com enxofre e outros componentes lixiviados da escória, à formação de ácido sulfídrico devido à combinação de sulfetos com a água e elevada umidade residual (PINTO JUNIOR, 2012; GUMIERI, 2002; GEYER, 2001).

O aumento da velocidade de resfriamento proporciona menos teores de CaO e MgO livres, pois o tamanho dos cristais de CaO e MgO serão inferiores àqueles submetidos ao resfriamento lento, o que facilita a hidratação. Outro fato importante é que durante o resfriamento brusco parte do MgO é permanece retido em ferritas e aluminatos, e apenas uma pequena quantidade de periclásio se separa em pequenos cristais (GUMIERI, 2002; GEYER, 2001).

Outro fato de grande relevância refere-se ao resfriamento lento parte do C_3S , que pode se decompor em $C_2S + CaO_{livre}$ a temperaturas próximas a $1200^{\circ}C$, o que é indesejável para a indústria cimenteira. O resfriamento brusco previne que haja a decomposição do C_3S , proporcionando ao cimento um aumento de resistência aos 28 dias. Impede também, que ocorra a transformação do βC_2S em γC_2S que ocorre lentamente na fase sólida, o que causaria a redução da resistência em todas as idades do cimento (SHI, 2004; JOHN; CINCOTTO, 1995).

3.7. UTILIZAÇÃO DAS ESCÓRIAS DE ACIARIA EM AGLOMERANTES

Uma vez que as escórias de aciaria detêm características semelhantes às necessárias as matérias-primas para a produção de cimento Portland, no que se refere a seus óxidos constituintes, é possível que sejam empregadas no setor da construção civil sob diferentes formas.

A presença das fases C_3S , C_2S , C_4AF e C_2F defendem a existência de propriedades cimentícias das escórias de aciaria, no entanto o baixo teor de C_3S , em comparação com o cimento Portland, faz com que a escória de aciaria seja considerada como clínquer de cimento Portland empobrecido (SHI, 2004; WANG; YAN; FENG, 2011). Os cimentos produzidos com a adição de escória de aciaria apresentam algumas desvantagens, como maior tempo de pega e menor resistência nas primeiras idades, no entanto apresentam algumas vantagens de grande relevância, como elevada resistência à abrasão, evolução do calor de hidratação reduzida e elevado desenvolvimento de resistência em idades finais (SHI, 2004).

As escórias podem ser utilizadas como matéria-prima na produção do cimento composto à base de uma mistura da escória de aciaria e escória de alto forno, na substituição de parte do clínquer, adicionada *in natura* ou após tratamento térmico de resfriamento brusco. Na Tabela 12 são apresentadas as principais características das escórias de aciaria comparadas à escória de alto forno, clínquer Portland e cimento Portland (GUMIERI, 2002; MACHADO, 2000).

Tabela 11: Tabela comparativa das características do clínquer Portland e do cimento Portland em relação à escória de aciaria e à escória de alto forno - Adaptado de MACHADO (2000).

Produto	Características principais e composição
Clínquer de Cimento Portland	C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF Elevada atividade hidráulica
Cimento Portland	C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF + Sulfatos Elevada atividade hidráulica
Escória de alto forno	Totalmente vítrea Óxidos: SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 Reativa, desde que sejam utilizados ativadores como a Cal (CaO - do cimento Portland), silicatos e carbonatos
Escória de aciaria (LD)	Baixo teor de C_2S Não vítrea Baixa hidraulicidade

3.7.1. ESCÓRIA DE ACIARIA NA PRODUÇÃO DO CLÍNQUER PORTLAND.

A utilização das escórias de aciaria como da matéria-prima para a produção do clínquer proporciona a redução no custo de energia, do consumo de matérias-primas naturais, devido à substituição parcial do calcário, e a emissão de CO_2 para a atmosfera.

A grande dificuldade para este emprego está na ampla variação da composição química e no baixo controle de qualidade da escória de aciaria.

Para a fabricação do clínquer Portland as matérias primas devem ser compostas quimicamente de CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. Os principais minerais existentes no cimento Portland são os silicatos tricálcico (C₃S), o dicálcico (C₂S), o aluminato tricálcico (C₃A) e ferro aluminato tetracálcico (C₄AF), e apesar de as escórias de aciaria possuírem constituição semelhante, os teores são consideravelmente diferentes (GUMIERI, 2002; MACHADO, 2000; GOBBO, 2009; WANG; YAN; FENG, 2011).

Podemos observar que os teores de ferro são elevados e indesejáveis em sua composição. Eles estão presentes nas formas bivalente (FeO), trivalente (Fe₂O₃) e no estado elementar (Fe⁰). No caso o CaO está presente em elevados teores na escória de aciaria, o que pode significar elevados teores de CaO livre.

Para que a composição do clínquer seja controlada e os teores dos constituintes sejam limitados, faz-se uso de normas e especificações, que, em muitos casos, limita e inibe a utilização das escórias de aciaria como matéria-prima para o clínquer, devido à sua composição química não atender aos requisitos quanto aos teores de CaO, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃ e SiO₂.

Os parâmetros controlados são os módulo de saturação: de cal (LSF), de sílica (SR) e de alumina (AR), de acordo com as seguintes relações.

$$(LSF): \frac{\%CaO}{2,8\%SiO_2 + 0,65\% Fe_2O_3 + 1,2\% Al_2O_3} \quad (7)$$

$$(SR): \frac{\%SiO_2}{\% Fe_2O_3 + \% Al_2O_3} \quad (8)$$

$$(AR): \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (9)$$

O LSF representa o teor máximo de CaO permitido no clínquer para evitar a precipitação da cal livre e costumam variar entre 0,92 a 0,98. O AR determina as quantidades de alumiato e ferroaluminato a serem formados no clínquer, podem variar de 1,0 a 4,0. Enquanto o SR controla a quantidade a se formar de silicatos, variando de 2,0 a 3,0. De acordo com a composição da escória de aciaria, expressa por seus óxidos, ela não se encaixa aos parâmetros determinados; e para sua utilização como constituinte do clínquer Portland, faz-se necessário um ajuste em sua composição, como pela adição de Al_2O_3 e o SiO_2 (GOBBO, 2009; TAYLOR, 1997; LEA², 1970 Apud GUMIERI, 2002). O uso da escória na produção do clínquer depende, de modo geral, da redução da quantidade de ferro metálico existente, do ajuste da composição química, da basicidade expressa pela relação CaO/SiO_2 e da dissolução do MgO (MACHADO, 2000).

Segundo o estudo de Tsakiridis et al.(2008), quando avaliada a utilização da escória de aciaria na produção do clínquer de cimento Portland, a partir da comparação entre o cimento Portland, utilizado como referência, e do cimento com adição de 10,5% de escória de aciaria, observou-se que para ambas as amostras os resultados foram similares. As fases formadas foram C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF . A alita apresentou-se como pequenos cristais bem formados, os cristais de belita se distribuíram uniformemente em relação aos de alita, indicando que as reações de clinquerização ocorreram na direção de alita e que a mistura estava homogênea (TSAKIRIDIS et al., 2008).

Os valores de tempos de pega, a demanda de água e expansão foram semelhantes aos obtidos com a amostra referência de Cimento Portland comum. Na avaliação das resistências a compressão após 2, 7, 28 e 90 dias, os resultados para ambas as argamassas apresentaram valores idênticos. Este fato confirma a probabilidade utilização da escória de aciaria como matéria-prima para a produção de cimento (TSAKIRIDIS et al., 2008).

² LEA, F.M. The chemistry of cement and concrete. London: Edward Arnold Ltd., 1970 . 727 p. 3th ed.

3.7.2. ESCÓRIA DE ACIARIA COMO ADIÇÃO NA PRODUÇÃO DE CIMENTO

Segundo Shi (2004) e Kourounis et al.(2007), as propriedades físicas características das escórias variam de acordo com o modo que se realiza o resfriamento deste resíduo. Desta forma, a utilização da escória de aciaria na produção de cimento pode ocorrer pela sua adição *in natura* ou após ser submetida a tratamento térmico de resfriamento brusco.

De acordo com Geyer (2001), Machado (2000) e Shi (2004), as escórias de aciaria *in natura*, que correspondem às escórias submetidas a resfriamento lento ao ar, ao serem adicionadas ao cimento promovem uma redução da resistência nas primeiras idades e maiores tempos de pega, devido a apresentar menores teores de C_3S , a presença de wustita (FeO), à lenta hidratação do βC_2S e ao fato da maioria dos silicatos presentes nas escórias serem não hidráulicos.

No que diz respeito ao elevado teor de FeO na escória de aciaria, Gumieri (2002) observou que a wustita (FeO) forma soluções sólidas com o manganês e o magnésio, as quais não possuem propriedades cimentícias e não combinam-se com os óxidos necessários à formação de minerais hidráulicos. A wustita pode ainda, dissolver até 27 % de CaO , diminuindo a quantidade de cálcio disponível para formação do silicato tricálcico, que possui natureza hidráulica. No entanto, a wustita que por oxidação converte-se em hematita (Fe_2O_3) ou magnetita (Fe_3O_4), ao combinar-se com o CaO , pode formar a ferrita cálcica ou um ferro aluminato que possui natureza hidráulica (GUMIERI, 2002; MACHADO, 2000).

Outro fato importante, de acordo com Gumieri (2002) e Machado (2000), está na fase C_2F ser considerada inerte nas escórias de aciaria, sendo necessária a adição de Al_2O_3 , para que ocorra a transformação do C_2F em C_4AF . A fase C_2F apresenta baixa propriedade cimentícias, porém minerais contendo aluminatos e alumino-ferritas têm boa propriedade hidráulica e elevado poder aglomerante. Podendo até apresentar maior reatividade nas primeiras idades em relação às escórias de alto forno (GUMIERI, 2002; MACHADO, 2000).

O índice de hidraulicidade (IH) é o modulo mais comumente utilizado na predição da hidraulicidade de escórias, e revela a importância da presença da sílica e da alumina na reatividade e na obtenção de elevadas resistências. Para seu cálculo, de acordo com a norma NBR 5735 (1991) Cimento Portland de alto-forno, utiliza-se a seguinte relação (MORANVILLE-REGOURD, 2006).

$$\text{IH: } \frac{\% \text{CaO} + \% \text{MgO} + \% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{SiO}_2} \quad (10)$$

Baixos valores para este índice correspondem a baixa reação hidráulica e segundo a norma, o IH deve ser superior a 1. O aumento da relação CaO/SiO_2 eleva a hidraulicidade das escórias, no entanto o aumento da basicidade também pode ocasionar o aumento da cal livre nas escórias. Elevados teores de Al_2O_3 podem promover o aumento da resistência na insuficiência de CaO , por compensação. Bem como, pode ser feita pelo MgO , dependendo da basicidade e do teor de Al_2O_3 na escória, considerando que teores muito elevados do MgO podem provocar redução da resistência (LEA², 1970 Apud GUMIERI, 2002; SHI, 2004).

Para Geyer (2001) e Machado (2000), a estabilidade do cimento de escória está restrita à estabilização dos óxidos expansivos, CaO e MgO livres. Para tal, é sugerido que a estabilização seja realizada através da adição de uma quantidade de escória de alto forno ou outro material silicoso semelhante.

A mistura entre as escórias de aciaria e alto forno, proporciona a formação do C-S-H durante as reações de hidratação do cimento, que é responsável pela resistência mecânica e, ao mesmo tempo, reduz a sua capacidade expansiva, devido à ação da cal livre como o ativador da escória de alto forno (MACHADO, 2000).

Algumas vezes as escórias de alto-forno são descritas como pozolanas, materiais silicosos ou silicoaluminosos que possuem pouco ou nenhuma atividade aglomerante, mas quando finamente moídos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio, formando compostos com propriedades aglomerantes. Podendo esta, ser outra

justificativa pelo incremento na resistência e redução no tempo de pega, quando misturadas às escórias de aciaria, uma vez que esta é rica em CaO. Assim o excesso de CaO nas escórias de aciaria seria absorvido, de modo a agir como um ativador para a escória de alto forno (LEA², 1970 Apud GUMIERI, 2002; VIEIRA, 2005).

De acordo com Masuero (2000) apud Gumieri (2002), quando comparada a resistência à compressão das argamassas de escórias de aciaria e de alto forno, os resultados indicam um acréscimo de resistência aos 28 dias de até 26% para argamassas com escórias de aciaria granulada. Apresentando finura da escória de aciaria igual de 4, 81 μm , enquanto a escória de alto forno possuía 31,17 μm .

Shi (2004) relata que na China o cimento PSS-BFC (Portland-steel slag-blast furnace slag cement) é produzido como uma composição aproximada de 30% de escória de aciaria, 30% de escória de alto forno, 35% de clínquer portland e 5% de gesso. De modo que sua produção consome aproximadamente 40% da escória de aciaria produzida no país. A partir da mistura entre escória de alto forno e escória de aciaria são alcançadas resistências em idades elevadas superiores em comparação com o cimento Portland, de forma que aos 28 dias a resistência a compressão beira a 50 MPa. A desvantagem no entanto está no aumento do tempo de pega e na redução da resistência inicial.

A finura das escórias é um fator de grande relevância, pois proporciona o aumento das propriedades hidráulicas, devido ao aumento da superfície específica desta, cobrindo melhor os grãos dos agregados inertes e aumentando o contato entre os grãos, bem como pelo aumento da taxa de hidratação do cimento com a água (ZHANG, YU, et al., 2011).

A adição de escórias superfinas proporciona acréscimo às propriedades de concretos e argamassas, pois atua na melhora da distribuição do tamanho dos poros e na redução da porosidade, de forma a evitar que espaços vazios sejam ocupados por excesso de água. As escórias com menor tamanho de partícula apresentam maior reatividade e aceleram o efeito pozolânico, assim aumentam a formação de componentes C-S-H pela absorção do hidróxido de cálcio (KOUROUNIS et al., 2007; GOBBO, 2009; GEYER, 2001; ZHANG et al., 2011).

Gumieri (2002), mostrou que ao submeter a escória de aciaria ao tratamento de resfriamento brusco foi possível obter um teor máximo de vidro igual a 82%, constatando que a composição exerce grande influência na vitrificação destas; quando não ocorre a completa dissolução da cal durante o processo de refino a escória gerada apresenta elevado teor de CaO não-dissolvido, o que dificulta a formação de uma estrutura vítrea. A escória granulada apresentou estrutura cristalina com pequenos halos de amorfismo nas regiões dos silicatos dicálcico e tricálcico; não foram detectados MgO na forma de periclásio, o FeO na forma de wustita e o silicato dicálcico na forma $\beta\text{C}_2\text{S}$.

Na avaliação da resistência à compressão axial, segundo Gumieri (2002), as argamassas com 6 % de substituição de clínquer por escórias, obtiveram os mesmos níveis de resistência que as argamassas de referência para 28 e 91 dias. Para a substituição de 20%, as argamassas tiveram uma redução de 15,8% e 14,7%, para 28 e 91 dias.

Qiang, Peiyu e Song (2011), observaram que a influência do teor de escória na resistência diminuiu com o aumento da idade das argamassas, devido ao desenvolvimento lento da resistência mecânica para as argamassas com maiores teores de escória, fato que possivelmente está relacionado à formação do C_2S em maior proporção que o C_3S na escória e as reações cimentantes ocorrerem mais lentamente.

Visando corrigir a elevada basicidade das escórias de aciaria e obter maiores teores de fase vítrea, foram estudadas a adição de resíduos provenientes do corte de granito, para manter a basicidade entre 0,5-1,2. Após o resfriamento brusco foi alcançada a formação de uma estrutura predominantemente vítrea, enquanto a formação das fases akermanita e gehlenita foi obtida quando a mistura dos resíduos foi resfriada lentamente (PINTO JUNIOR et al., 2011; PINTO JUNIOR, 2012).

Masuero, Molin e Vilela (2004), estudaram a utilização das escórias de aciarias elétricas granuladas, que se mostraram viáveis como um material substitutivo ao cimento. A escória substituiu o cimento na confecção de argamassas nas proporções de 10, 30 e 50 % em volume. O grau máximo de vitrificação alcançado durante a granulação foi de 98%, e os resultados de resistência à compressão axial avaliados em 7, 28 e 91 dias.

Segundo os autores, pôde-se observar que independente do teor de cimento substituído os níveis de resistência mantiveram-se próximos, alcançaram a resistência da argamassa sem substituição e com o aumento da idade obteve-se um acréscimo na resistência (MASUERO; MOLIN; VILELA, 2004).

Com o objetivo de aumentar o emprego da escória de aciaria na produção de cimento, Wang, Yan e Mi (2012) estudaram a utilização de uma mistura das escórias de aciaria e alto-forno, em substituição parcial do cimento. Foi verificado o efeito da substituição de 50% do cimento pela mistura das escórias de alto forno e aciaria (para razão mássica de 7:3) na produção de concretos. Foram utilizadas escórias de aciaria que apresentavam diferentes superfícies específicas, de 312 a 473 m²/kg. Wang, Yan e Mi (2012) puderam verificar que a escórias de aciaria com maior superfície específica tinham efeito positiva superior nas prosperidades do concreto. De modo geral, a mistura das escórias confere resistência satisfatória ao concreto, próxima ao obtido para a referência; prolonga seu tempo de pega, atribui baixo calor de hidratação e boa fluidez.

3.7.3. REATIVIDADE DAS ESCÓRIAS: A INFLUÊNCIA DA VITRIFICAÇÃO

A reatividade da escória pode ser definida como uma medida de seu potencial como aglomerante e de acordo com Smolczyk³ (1980, Apud PINTO JUNIOR, 2012), a reatividade da escória de alto-forno é altamente influenciada por sua composição química, composição das fases mineralógicas, finura e o teor de vitrificação apresentado.

Moranville-Regourd (2006) afirma que o grau de vitrificação é o fator primordial que confere hidráulidade às escórias, pois as escórias submetidas a condições lentas de resfriamento são cristalinas, e por possuírem formas mineralógica e química estáveis não apresentam propriedades hidráulica, dada a baixa solubilidade da fração vítrea. Já as escórias granuladas têm hidráulidade latente e sua energia interna é utilizada na formação de produtos hidratados (PINTO JUNIOR, 2012; YOUNG, 1998; JOHN; CINCOTTO, 1995).

³ SMOLCZYK, H.G. **Slag structure and identification of slags**. In: INTERNATIONAL CONGRESS CHEMISTRY OF CEMENT, 7. Paris, 1980. Proceedings... Paris: Septima, 1980. sub-theme III-1, v.1, section 1, p. 1-17.

A escória submetida ao resfriamento brusco torna-se granulada, de forma a apresentar uma estrutura interna de natureza amorfa, com arranjo irregular dos íons e energia de ligação iônica inferior às formas cristalinas (YOUNG, 1998; PETRUCCI, 1976; MALHOTRA; MEHTA, 1996).

Segundo Jacomino⁴ et al. (2002, Apud OLIVEIRA, 2004) e Petrucci (1976) a atividade hidráulica da escória granulada decorre do fato de ter conservado o estado que possuía quando fundida, mantendo-se termodinamicamente instável à temperatura ambiente, com uma energia química muito maior que a escória resfriada lentamente e cristalizada. Devido a não ocorrer o desenvolvimento de calor que acompanha a cristalização, o calor de cristalização está disponível, tornando o potencial químico da escória granulada maior e sua capacidade para interagir com outro sistema aumenta, bem como a solubilidade em água da fração vítrea é superior à da fração cristalina.

Outro fator de fundamental relevância é a composição química da fração vítrea que influencia a velocidade de dissolução do vidro e resistência mecânica do aglomerante. Algumas características na composição química das escórias de alto-forno são apontadas, como: o teor elevado de SiO_2 , que pode apresentar efeito negativo, enquanto que o aumento do CaO contribui positivamente para a reatividade da escória, a alta porcentagem de Al_2O_3 favorece o desenvolvimento de resistências iniciais, pois um aumento no teor de Al_2O_3 na escória, aumenta consideravelmente a sua solubilidade em água (PINTO JUNIOR, 2012; JOHN; CINCOTTO, 1995).

Aliada a vitrificação, a composição química da escória é de extrema relevância para a obtenção de máxima reatividade. Sua capacidade de precipitação de compostos hidratados insolúveis e a sua solubilidade em meio alcalina é uma medida de seu potencial hidráulico e do seu desempenho como aglomerante, pois segundo John e Cincotto (1995) o que limita o endurecimento da escória, e provoca baixa resistência nas primeiras idades e elevados tempos de pega é a sua velocidade de dissolução em meio aquoso (JOHN; CINCOTTO, 1995; GOBBO, 2009; PINTO JUNIOR, 2012).

⁴ JACOMINO, V. M. F.; CASTRO, L. F. A. de; RIBEIRO, E. D. L.; LEÃO, M. M. D.; OUZA, C. M. de; GOMES, A. M.; ALMEIDA, M. L. B.; LOPES, L. E. F. **Controle Ambiental das Indústrias de Ferro-Gusa em Altos-Fornos a Carvão Vegetal**. Belo Horizonte: Projeto Minas Ambiente, 2002, 302 p.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para compreender o comportamento da escória de aciaria LD obtidas a diferentes taxas de resfriamento e os efeitos de sua adição em cimentos, foram realizados ensaios de caracterização da escória antes e após os ensaios de resfriamento. Os ensaios foram realizados no Departamento de Engenharia de Materiais EEL-USP e na Usina Presidente Vargas da Companhia Siderúrgica Nacional, UPV-CSN. De acordo com o fluxograma simplificado mostrado na Figura 10.

Figura 10-Fluxograma das etapas do programa experimental.

Fonte: Autoria própria.

4.1. COLETA DAS AMOSTRAS

As amostras de escória de aciaria LD foram compostas de alíquotas coletadas no conversor LD após o término de cada corrida, durante 30 dias, na Usina Presidente Vargas-UPV. As amostras foram retiradas de três conversores, que realizam um total de 60 corridas/dia, sendo deste modo, as amostras compostas de 1800 corridas. Foram previamente quarteadas e reduzidas granulometricamente nos laboratórios da Usina Presidente Vargas, a fim de obter 100% de material passante em peneira ABNT 200.

4.2. ANÁLISE QUÍMICA

As análises químicas foram realizadas pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X, o equipamento utilizado foi um espectrômetro modelo Minipal 2EDXRF - PANalytical, Figura 11. Esta análise visa identificar os elementos presentes na escória e nas formulações de cimento para dar suporte à análise mineralógica e à discussão dos resultados.

Figura 11 - Espectrômetro de fluorescência de raios X

Fonte: Autoria própria.

Foram realizados os ensaios de perda ao fogo, segundo a norma NBR NM 18 (2004) - Cimento Portland - Determinação de perda ao fogo, e de resíduo insolúvel (RI), segundo NBR NM 15 (2004) - Cimento Portland - Análise química - Determinação de resíduo insolúvel. Os ensaios foram realizados no laboratório da CSN Cimentos.

4.3. ANÁLISE DE FASES MINERALÓGICAS

As análises de fases mineralógicas foram realizadas utilizando um difratrômetro de Raios-X modelo Empyrean da empresa Panalytical instalado no Departamento de Engenharia de Materiais EEL-USP. As varreduras foram realizadas com radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5406$, no intervalo angular de análise de 10 a 100 ° com tempo de leitura por passo

de 100 segundos. Os difratogramas foram indexados no programa HighScorePlus da PanAnalytical. Esta análise visa a identificar as fases presentes na escória antes e após os ensaios térmicos.

4.4. ANÁLISE MORFOLÓGICA

As amostras em pó foram fixadas em porta amostra de alumínio metálico, com auxílio da fita de carbono, e metalizadas por deposição de ouro. Foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura da marca LEO, modelo 1450VP, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia de Materiais de Lorena. Foram obtidas imagens geradas por elétrons secundários, bem como a microanálise da composição química elementar por energia dispersiva de raios X (EDS) em determinados pontos da amostra.

4.5. ENSAIOS DE RESFRIAMENTO

Os ensaios de resfriamento da escória de aciaria LD foram iniciados com a refusão da escória. Para tal, foram colocados 400 g de escória LD em cadinho de alumina com coating de céria (CeO_2), a fim de evitar a contaminação da escória pela dissolução da alumina do cadinho durante o processo de refusão. Os cadinhos foram confeccionados no Departamento de Engenharia de Materiais EEL-USP, de acordo com a sequência de imagens apresentadas na Figura 12.

Os cadinhos de Al_2O_3 foram confeccionados por colagem, Figura 12.1. O coating de CeO_2 , foi aplicado no interior dos cadinhos de Al_2O_3 após a pré-sinterização a 1000°C , com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e com isoterma de 240 min, Figura 12.2. Posteriormente, o conjunto cadinho-coating foi sinterizado a 1500°C , com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e com isoterma de 240 min, Figura 12.3.

Figura 12: Sequência de obtenção dos cadinhos.

Fonte: Autoria própria.

As escórias foram refundidas em forno mufla, INTI-FE, a 1450°C, com taxa de aquecimento 30°C/min e 40 min de isoterma. Após este período, as amostras passaram por diferentes processos de resfriamento:

- a) Resfriamento brusco em água e
- b) Resfriamento lento no interior do forno.

Para o resfriamento brusco em água, a escória foi retirada do forno e vertida em um tambor com 200 litros de água a 24°C, Figura 13. A amostra foi retirada do tambor de água e seca a 110°C por 24 horas. A escória resfriada bruscamente foi denominada como EAB, Figura 14.

Figura 13: Resfriamento brusco da escória de aciaria em água.

Fonte: Autoria própria.

Figura 14 - Escória de aciaria obtida pelo processo de resfriamento brusco.

Fonte: Autoria própria.

Para o resfriamento lento a escória, após o processo de fusão, foi resfriada a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 1000°C , a partir desta temperatura o resfriamento obedeceu a inercia do forno até a temperatura ambiente, esta escória foi denominada como EAL, Figura 15. No laboratório de pesquisa da CSN, as escórias EAL e EAB foram previamente pulverizadas em moinho de anéis antes da preparação das misturas cimentícias.

Figura 15 - Escória de aciaria resfriada no interior do forno.

Fonte: Autoria própria.

4.6. SEPARAÇÃO METÁLICA DAS ESCÓRIAS APÓS ENSAIO TÉRMICO.

As escórias EAB e EAL passaram pelo processo de separação magnética, para a qual, foi preparada uma suspensão de escória em álcool isopropílico. A separação foi realizada manualmente com auxílio de ímãs presos a uma haste metálica.

4.7. GRAU DE VITRIFICAÇÃO

O grau de vitrificação apresentado pelas escórias foi obtido pelo método do padrão interno juntamente com o método de Rietveld para a determinação de fases amorfas em materiais parcialmente cristalinos. A análise foi realizada através da adição de um padrão interno à amostra; como padrão interno foi utilizado o rutilo (TiO_2). Às amostras foram adicionados 20% em peso de rutilo. Esta análise quantitativa foi realizada a partir do difratograma de raios X seguindo o mesmo procedimento experimental descrito anteriormente, e o programa computacional X'Pert HighScore Plus.

4.8. DETERMINAÇÃO DO CaO LIVRE

Os teores de $\text{CaO}_{\text{livre}}$ totais presentes nas escórias foram obtidos pelo método etilenoglicol, de acordo com a norma, NBR7227- Determinação de óxido de cálcio livre pelo etilenoglicol. Os ensaios foram realizados nos laboratórios da CSN Cimentos.

4.9. ANÁLISE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

Foram realizadas análises de determinação da granulometria a laser das amostras de escória de aciaria após tratamento térmico e dos cimentos produzidos. A análise granulométrica foi realizada no laboratório da CSN Cimentos, com o intuito de determinar a distribuição e diâmetro médio das partículas dos materiais em estudo. Foi utilizado um analisador de tamanho de partículas por espalhamento de luz, modelo 1064L - CILAS.

4.10. DOSAGEM DA ESCÓRIA DE ACIARIA LD AO CIMENTO

Os teores de escória de aciaria adicionados aos cimentos produzidos são mostrados na Tabela 13. Inicialmente foram realizadas as substituições parciais de 0,0; 1,8; 3,6 e 5,4% em massa, de escória alto forno por escória de aciaria tratada termicamente, ao cimento Portland CPIII. Mantiveram-se inalteradas as matérias primas: clínquer, gesso e calcário.

Posteriormente à avaliação dos resultados parciais do comportamento mecânico dos cimentos, uma nova dosagem de escória foi realizada. Nesta etapa, foi realizada a substituição parcial do clínquer por escória de aciaria tratada termicamente.

Os cimentos foram produzidos a partir da moagem em conjunto de todas as matérias primas em moinho de bola, Figura 16, com controle de finura através do tempo de moagem. Foi estipulado o intervalo de variação de finura de $4500 \pm 150 \text{ m}^2/\text{Kg}$, obtido pelo método Blaine de permeabilidade ao ar e sendo descartados cimentos com finuras superiores ao estabelecido.

Figura 16 – (A) Moinho de bola utilizado para moagem e homogeneização e (B) misturas prontas.

Fonte: Autoria própria.

As nomenclaturas dos cimentos foram dadas em função da substituição realizada. O CPIII, CPIII-A, CPIII-B correspondem aos cimentos referência, os cimentos CEAB às

formulações as quais foram substituídas a escória de alto forno por escória de aciaria obtida no resfriamento brusco, CEAL aos cimentos em que foi substituída a escória de alto forno por escória de aciaria obtida no resfriamento lento. Os cimentos CEACB e CEACL, correspondem aos cimentos em que foi substituído o clínquer por escória de aciaria do resfriamento brusco e do resfriamento lento, respectivamente, como mostrado na Tabela 13.

Tabela 12 - Teores em porcentagem das misturas preparadas com adição de escória de aciaria ao cimento Portland CPIII.

		Escória Aciaria	Escória Alto Forno	Clínquer	Calcário	Gesso	Total
Substituição da escória de alto forno	CPIII	0	60	32	5	3	100
	CEAB1	1,8	58,2	32	5	3	100
	CEAB2	3,6	56,4	32	5	3	100
	CEAB3	5,4	54,6	32	5	3	100
	CEAL1	1,8	58,2	32	5	3	100
	CEAL2	3,6	56,4	32	5	3	100
	CEAL3	5,4	54,6	32	5	3	100
Substituição do clínquer	CPIII - A	0	60	32	5	3	100
	CEACB	5,4	60	26,6	5	3	100
	CPIII - B	0	60	32	5	3	100
	CEACL	5,4	60	26,6	5	3	100

4.11. POZOLANICIDADE

A avaliação da atividade pozolânica das escórias será realizado baseado na norma NBR 5753 (2010) Cimento Portland - Ensaio de pozolanicidade para cimento Portland

pozolânico. A atividade pozolânica é avaliada comparando a quantidade de Ca(OH)_2 presente na fase líquida em contato com o cimento hidratado, com a quantidade de Ca(OH)_2 que poderia saturar um meio de mesma alcalinidade.

4.12. DETERMIAÇÃO DA FINURA

A finura dos cimentos produzidos foi determinada pela medida do resíduo de peneiração, conforme NBR 11579 - Cimento Portland-Determinação da finura por meio da peneira 75 μm (nº200), por meio de peneirador aerodinâmico, Figura 17 (A). Bem como, foi realizada por meio da NBR NM 76 (1998) - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar, a partir da permeabilidade de um fluido que atravessa uma camada de compacta de cimento, Figura 17 (B).

Figura 17 – (A) peneirador aerodinâmico e (B) aparelho de Blaine.

Fonte: Autoria própria.

4.13. EXPANSIBILIDADE

Com o objetivo de comparar o efeito da adição das escórias de aciaria submetidas a diferentes tratamentos térmicos, as amostras serão ensaiadas pelo Método das agulhas de Le Chatelier a quente e a frio, de acordo com a norma NBR 11582 (1991)- Determinação da expansibilidade de Le Chatelier, Figura 18.

Figura 18 – (A) Preenchimento das agulhas de Le Chatelier, (D) agulhas prontas para teste, (C) agulhas do ensaio de expansibilidade a frio e (D) agulhas do ensaio de expansibilidade a quente.

Fonte: Autoria própria.

4.14. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL

A determinação de resistência à compressão foi realizada com base na NBR 7215 (1997) Cimento Portland - Determinação da Resistência à Compressão. Foram conformados 4 corpos de prova cilíndricos, de 10 cm de altura por 5 cm de diâmetro, Figura 19 (A) e (B). Os corpos de prova foram moldados e conservados em câmara úmida por 24 horas, em seguida foram imersos em água até a data do rompimento, nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias, Figura 19 (C). Os ensaios mecânicos de compressão foram realizados em um equipamento modelo F-25EX-F-CPILOT, da marca Forney, para faixa de trabalho de esforço mecânico de 20 a 1100kN, Figura 19 (D).

Figura 19 – (A) e (B) Preenchimento dos corpos de prova, (C) câmara úmida e (D) medição de resistência a compressão.

Fonte: Autoria própria.

4.15. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE PEGA

A determinação do tempo de pega foi realizada segundo a norma NBR NM 65 (2002) Determinação dos tempos de pega, Figura 20 (A). A agulha é usada para penetrar na pasta de consistência normal colocada num molde especial. A pasta de consistência normal é obtida de acordo com a NBR NM 43 (2003) – Cimento Portland – Determinação da pasta de consistência normal, Figura 20 (B). Quando a pasta endurece a tal ponto que a agulha o penetra até (6 ± 1) mm do fundo, se diz que ocorreu o início de pega, que é expresso como o tempo decorrido desde que a água foi misturada ao cimento. O tempo de fim de pega corresponderá ao momento em que a agulha de Vicat penetra somente 0,5 mm na pasta.

Figura 20 - Agulha de Vicat (A) para determinação de tempo de pega e (B) para determinação de consistência normal.

Fonte: Autoria própria.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA ESCÓRIA DE ACIARIA LD

5.1.1. ANÁLISE QUÍMICA DA ESCÓRIA DE ACIARIA LD

Os resultados obtidos pela análise química estão mostrados na Tabela 14. Os principais constituintes encontrados foram CaO , Fe_2O_3 e SiO_2 , característico da escória de aciaria LD, e em quantidades minoritárias o MgO e MnO .

A partir do cálculo da basicidade das escórias de aciaria LD, observa-se que pode ser dificultada a formação de fase vítrea durante o resfriamento, segundo o que foi discutido na literatura (GUMIERI; MOLIN; VILELA, 2004), pois a basicidade binária corresponde a 3,9 e a quaternária a 4,2.

Tabela 13 - Composição química em porcentagem da escória de aciaria LD

Na_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2
0.23	45.11	6.13	1.01	11.33
P_2O_5	SO_3	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
1.49	0.14	0.45	4.39	29.55

5.1.2. ANÁLISE MINERALÓGICA E GRAU DE VITRIFICAÇÃO

A análise de difratometria de raios-X da escória de aciaria LD amostrada na UPV é apresentada na Figura 21. As escórias de aciaria LD, apresentam como principais componentes o CaO , SiO_2 e FeO , como ilustrado no diagrama de fases na Figura 4 (A), e como pôde ser observado na análise química na Tabela 14, e em como esperado foram

encontradas como fases majoritárias os silicatos de cálcio: o $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$, em maiores proporções e $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ em proporções inferiores, fato característico de escórias de aciaria LD de acordo com a literatura (SHI, 2004; KOUROUNIS et al., 2007; GUMIERI; MOLIN; VILELA, 2004).

Observa-se a presença de óxido de cálcio e ferro sob a forma de ferrita dicálcica C_2F ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$), composto que auxilia na formação do Ferroaluminato de Cálcio (C_4AF), uma importante fase presente no cimento, e o óxido de ferro na forma de wustita (FeO) que tem a capacidade de dissolver o CaO diminuindo a quantidade de cálcio para formar o silicato tricálcico ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$).

As amostras são cristalinas e apresentam baixo teor de fase amorfa, apenas 36%, fato que está relacionado ao resfriamento lento sofrido pelas escórias de aciaria LD. Os halos de amorfismo podem ser observados a partir do arqueamento da linha de base do difratograma.

Figura 21: Difratograma da escória de aciaria LD amostrada na UPV.

Fonte: Autoria própria.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS PRINCIPAIS MATERIAS PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DO CIMENTO

Foi realizada a caracterização das escórias obtidas após tratamento térmico, do clínquer e da escória de alto forno.

5.2.1. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS ESCÓRIAS EAL E EAB

A Figura 22 ilustra a distribuição do tamanho de partícula das escórias EAL e EAB, obtidos por granulometria a laser posteriormente a moagem.

Figura 22- Distribuição granulométrica das escórias EAL e EAB.

Fonte: Autoria própria.

De acordo com a NBR 7211 - Agregados para concreto - Especificação, as escórias de aciaria EAL e EAB podem ser classificadas como agregado miúdo, devido às partículas serem inferiores a 4,75 mm. A elevada finura das escórias pode promover o efeito de fíller no cimento, que consiste no preenchimento de poros intergranulares, uma vez que a

adição da escória pode tornar a curva granulométrica dos agregados finos mais completa, traduzindo-se no aumento da densidade da matriz cimentícia das argamassas (COSTA; GEADA, 2012). Com os resultados apresentados na Tabela 15, é possível comparar a distribuição do tamanho de partícula das duas escórias.

Tabela 14 - Distribuição granulométrica das escórias EAB e EAL.

Amostra	Distribuição Granulométrica (μm)			
	D _{10%}	D _{50%}	D _{90%}	D _M
EAB	1,53	12,32	36,9	16,33
EAL	1,81	10,50	28,56	13,31

O D_{50%} das amostras revela uma diferença entre a distribuição do tamanho de partícula das escórias EAB e EAL, para o qual a escória EAL apresenta tamanho de partícula inferior e igual a 10,50 μm , mas que não representa uma diferença significativa entre as duas escórias.

A análise de distribuição granulométrica não foi realizada para o clínquer e a escória de alto forno, pois estes foram adicionados à formulação do cimento para a mistura em conjunto sem serem submetidos a uma pré-moagem.

5.2.2. ANÁLISE MINERALÓGICA E GRAU DE VITRIFICAÇÃO

As Figuras 23 e 24 correspondem aos difratogramas obtidos da análise de DRX correspondentes as escórias EAL e EAB, respectivamente.

A Figura 23 ilustra o resultado obtido para a escória de aciaria submetida ao resfriamento lento, em que a amostra foi resfriada ao forno. A escória EAL, apresenta percentual de fase amorfa de 53%, sendo superior ao apresentado pela escória de aciaria LD antes de ser submetidas a tratamentos térmicos, sinalizando que a taxa de

resfriamento da escoria na UPV foi inferior a empregada nos ensaios térmicos em laboratório. Na análise de DRX foi possível identificar as fases mineralógicas ferro aluminato tetracácico, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ e silicato dicálcico, na forma de larnita ($\beta\text{-2CaO.SiO}_2$), como sendo as de maior intensidade. Os outros compostos encontrados através da difração de raios-X foram: óxido de magnésio, na forma de periclásio (MgO); a aluminoferrita (AlFe_2O_4); e o rutilo (TiO_2) adicionado para quantificação do teor de vitrificação.

Figura 23: Difratoograma da escória de aciaria resfriada lentamente (EAL), abaixo gráfico de diferença entre padrão observado e calculado.

Fonte: Autoria própria.

A amostra da escoria EAB observada na Figura 24 apresentou percentual de fase amorfa equivalente a 71%, verifica-se um halo amorfo na região dos silicatos entre 25 a 35° e 45 a 53°; e é possível observar a presença de picos cristalinos intensos correspondentes ao ferro-aluminato tetracácico, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ e silicato dicálcico, ($\beta\text{-2CaO.SiO}_2$), óxido de magnésio, na forma de periclásio (MgO); e o rutilo (TiO_2) adicionado. Não foi possível observar picos cristalinos de C_3S , e o teor de C_2S foi drasticamente reduzido na escória EAB, fato que pode estar relacionado às fases estarem no estado amorfo.

Figura 24: Difratoograma da escória de aciaria resfriada bruscamente (EAB), abaixo gráfico de diferença entre padrão observado e calculado.

Fonte: Autoria própria.

Desse modo é interessante utilizar os cálculos potenciais de Bogue para estimar um valor aproximado dos silicatos presentes. Este método é altamente utilizado e difundido nas indústrias a fim de estimar a composição das fases do clínquer, a partir de suas estequiometrias teóricas, segundo as Equações 11 e 12 (JACSON, 2006).

$$\% \text{C}_3\text{S} = (4,071 \times \% \text{CaO}) - (7,7 \times \% \text{SiO}_2) - (6,718 \times \% \text{Al}_2\text{O}_3) - (1,43 \times \% \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (11)$$

$$\% \text{C}_2\text{S} = (2,867 \times \% \text{SiO}_2) - (0,7544 \times \% \text{C}_3\text{S}) \quad (12)$$

Foram utilizadas as composições obtidas na análise química de FRX, de modo a obter para a escória EAL: $\text{C}_3\text{S} = 71\%$ e $\text{C}_2\text{S} = -26\%$; e para a escória EAB $\text{C}_3\text{S} = 90\%$ e $\text{C}_2\text{S} = -40\%$, os valores negativos indicam que a tendência de formação da fase C_3S é superior. Para o

cálculo potencial, Bogue considera que todo o CaO não reagido se transforma nos silicatos C_3S e C_2S , e apesar de algumas limitações, como não levar em consideração todos os óxidos constituintes minoritários, Gobbo (2009) afirma ter encontrado em seu trabalho uma boa correlação entre os cálculos potenciais de Bogue e o método de Ritveld-DRX.

O grau de vitrificação da escória resfriada bruscamente EAB foi inferior ao obtido para as escórias de alto forno, que costumam apresentar teor de vidro superior a 90% (MORANVILLE-REGOURD, 2006), e pode estar associado a elevada basicidade das escórias de aciaria que dificultam a formação de uma estrutura vítrea (JOHN; CINCOTTO, 1995). Mas apesar do teor de fase amorfa ser bastante inferior obtido para a escória de alto forno, este valor está dentro do que Malhotra e Mehta (1996) apontam ser o mínimo necessário para que a escória seja utilizada na produção de cimento, que deve equivaler a 67% de fase vítrea.

Comparando os difratogramas obtidos para as amostras submetidas ao resfriamento lento e resfriamento brusco, pode-se afirmar que ambas apresentam características mineralógicas semelhantes; e que o teor de fase amorfa na escória EAL é superior à esperada para um processo de resfriamento lento. Embora a escória EAB seja mais vítrea que a EAL, o teor de 53% e a superior fração cristalina C_2S apresentada, contribuem com a resistência mecânica do cimento.

5.2.3. ANÁLISE MORFOLÓGICA

Foram realizadas análises para as escórias resfriadas rapidamente em água (EAB) e lentamente ao forno (EAL). A morfologia das partículas da escória EAB é exibida nas Figuras 25 (A) a (C), as micrografias correspondem a imagens de uma mesma região, porém em diversos aumentos.

Figura 25 - Micrografia da escória EAB, no mesmo ponto e com diversos aumentos. Aumento de (A) 100x, (B) 1kx e (C) 5kx.

Fonte: Autoria própria.

Por meio das micrografias da escória EAB, Figuras 25 (A) a (C), observou-se a presença de partículas fragmentadas, uma morfologia irregular e angulosa. A textura da superfície é rugosa e se assemelha a flocos em alto relevo. Quanto ao tamanho das partículas, a escória apresenta uma distribuição contínua de seus grãos.

Segundo Young (1998), os cantos angulosos, a morfologia fragmentada aliada a textura rugosa das partículas, geram um intertravamento entre as partículas dos agregados, e o acréscimo de fricção entre as partículas proporcionado uma resistência elevada ao concreto.

As Figuras 27 a 29 apresentam a análise por EDS realizada em diferentes pontos da amostra da Figura 26.

Figura 26 - Microanálise por EDS da EAB realizada em diferentes pontos da amostra.

Fonte: Autoria própria.

Figura 27 - Espectro da microanálise de EDS do Spectrum 1.

Fonte: Autoria própria.

Figura 28 – Espectro da microanálise de EDS do Spectrum 2.

Fonte: Autoria própria.

Figura 29 - Espectro da microanálise de EDS do Spectrum 3.

Fonte: Autoria própria.

A análise de EDS mostrou uma alta concentração de cálcio, fato coerente uma vez que este elemento na forma de óxido representa mais de 40% de toda a massa da escória de aciaria LD. Na microanálise realizada por EDS, foi possível quantificar a porcentagem em peso do cálcio nas regiões analisadas, obtendo valores entre 22 a 30% em massa de Ca. Foram identificadas também elevadas concentrações de oxigênio, silício e ferro, uma vez que estes elementos combinados representam os principais óxidos e silicatos que constituem a escória de aciaria LD.

A morfologia das partículas da escória EAL é exibida nas Figuras 30 (A) a (C), as micrografias correspondem a imagens de uma mesma região, porém em diversos aumentos.

Figura 30 – Micrografia da escória EAL, no mesmo ponto e com diversos aumentos. Aumento de (A) 100x, (B) 1kx e (C) 5kx.

Fonte: Autoria própria.

Através das micrografias da escória EAL, Figuras 30 (A) a (C), verificou-se a presença de partículas arredondadas, uma morfologia irregular, porém menos fragmentada que a apresentada pela escória EAB. A textura da superfície é rugosa e igualmente se assemelha a flocos, como na EAB. Quanto ao tamanho das partículas, a escória apresenta uma distribuição contínua de partículas e grãos grosseiros de tamanhos próximos de 100 μm .

Partículas com morfologia arredondada, de acordo com Young (1998), melhoram a trabalhabilidade da pasta do cimento, e sua textura rugosa aumenta a interação entre a pasta de cimento e os agregados proporcionando a melhora nas propriedades mecânicas do concreto.

Esta diferença observada entre a morfologia das partículas das escórias EAB e EAL esta associada ao grau de vitrificação acarretada pelo resfriamento, sendo que a maior friabilidade do material vitreo em comparação ao cristalino tende a gerar partículas esferoidais em processos de moagem

As Figuras 32 a 34 apresentam a análise por EDS realizada em diferentes pontos da amostra da Figura 31.

Figura 31 - Microanálise por EDS da EAL realizada em diferentes pontos da amostra.

Fonte: Autoria própria.

Figura 32 - Espectro da microanálise de EDS do Spectrum 1.

Fonte: Autoria própria.

Figura 33 – Espectro da microanálise de EDS do Spectrum 2.

Fonte: Autoria própria.

Figura 34 - Espectro da microanálise de EDS do Spectrum 3.

Fonte: Autoria própria.

Com a análise de EDS foi confirmada a alta concentração de cálcio na escória EAL, foi quantificado o peso do cálcio nas regiões analisadas, obtendo valores entre 29 a 38% em massa. Bem como, foram identificadas elevadas concentrações de oxigênio, silício e ferro, estes elementos combinados representam os principais óxidos e silicatos na escória de aciaria LD.

5.2.4. ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS

Os resultados dos ensaios de óxido de cálcio livre total (CaO livre), resíduo insolúvel (RI) e perda ao fogo (PF) das escórias EAB e EAL estão apresentados na Tabela 18 de acordo com a normas empregadas.

Tabela 15 - Ensaio físico-químico das escórias EAB e EAL.

	EAB	EAL	Norma de Referência	Limite normativo
CaO Livre (%)	0,28	0,42	NBR 7227	N/A
Resíduo Insolúvel (%)	1,71	1,64	NBR NM 15 (2004)	≤1,5
Perda ao Fogo (%)	-0,1	0,3	NBR NM 18 (2004)	≤4,5

*Nota: Não aplicado, pois não há limite estipulado pela norma.

O valor de CaO livre, obtido a partir do método de extração por etilenoglicol, não apresenta um limite normativo. No entanto, expressa o percentual de óxido de cálcio não reagido que pode levar ao rompimento de um concreto, quando em contato com a água. Alguns estudos apontam que o valor limite para o teor de CaO livre nas escórias de aciaria varia de acordo com o emprego das mesmas, considerando-se a condição de uso destes resíduos, no uso para pavimentos são discutidos valores inferiores a 7%, mas segundo dados experimentais pode chegar a 5% para argamassas (PINTO JUNIOR, 2012).

A cal livre total encontrada nas escórias EAB e EAL são valores considerados baixo em comparação os valores encontrados para as escórias de aciaria LD no Brasil, que podem atingir o teor de 8% (GUMIERI; MOLIN; VILELA, 2004; GEYER, 2001).

Foi mensurada também a cal livre total do clínquer Portland, que geralmente deve apresentar 1% de cal livre. Ela está presente no clínquer devido a condições inadequadas do processo de clinquerização, como a queima insuficiente, em consequência de curto

tempo ou baixa temperatura, e pela moagem insatisfatória do calcário ou falta de homogeneização das matérias-primas (GOBBO, 2009).

O percentual de cal livre obtido no clínquer Portland foi de 2,20 %, e segundo Jackson (2006) este valor não deve ultrapassar 3%, de forma que sua presença é usada como parâmetro para o controle das condições de fabricação.

O resíduo insolúvel das escórias não é um ensaio exigido, mas foi realizado a título de comparação. O ensaio revela a quantidade de material que não é solúvel em ácido clorídrico e demonstrou que os valores obtidos ultrapassam os estabelecidos pela norma, o que pode estar relacionado à fração metálica residual não removida durante a separação metálica.

A determinação da perda ao fogo ocorreu pela redução de massa da escória submetida à calcinação em forno mufla, a 800°C. A perda ao fogo corresponde ao CO₂ liberado de carbonatos e a água evaporada. O resultado obtido para a escória EAL é inferior ao valor máximo, e o valor negativo apresentado pela escória EAB é entendido como ganho de massa da escória relacionado à oxidação do ferro metálico contido na escória, como também observado por Gumieri (2002).

5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS PRODUZIDOS PELA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DA ESCÓRIA DE ALTO FORNO

Neste tópico serão apresentados os resultados dos ensaios realizados nos cimentos referência (CPIII), e nos produzidos pela substituição parcial da escória de alto forno pelas escórias de aciaria resfriada bruscamente e resfriada lentamente.

5.3.1. ANÁLISE QUÍMICA

A Tabela 19 mostra a composição química dos cimentos produzidos pela substituição parcial da escória de alto forno.

Tabela 16 - Composição química em porcentagem dos cimentos produzidos pela substituição parcial da escória de alto forno.

Amostras	CaO	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MgO	SO₃	K₂O	Na₂O	P₂O₅	MnO
CPIII	54,70	26,28	8,41	1,36	5,28	2,62	0,73	0,09	0,00	0,54
CEAB1	54,67	26,07	8,30	1,61	5,42	2,56	0,68	0,09	0,01	0,61
CEAB2	54,45	25,76	8,38	1,89	5,60	2,48	0,71	0,09	0,01	0,63
CEAB3	55,28	24,89	8,20	2,21	5,49	2,52	0,64	0,09	0,02	0,66
CEAL1	55,49	25,21	8,23	1,77	5,44	2,56	0,68	0,09	0,01	0,52
CEAL2	54,61	25,50	8,48	1,99	5,52	2,52	0,67	0,09	0,01	0,60
CEAL3	54,80	25,13	8,37	2,28	5,62	2,37	0,64	0,09	0,03	0,68

A composição química dos cimentos produzidos apresenta pequena variação entre as diversas formulações. Entre os constituintes principais estão CaO, SiO₂, Al₂O₃ e MgO.

O anidrido sulfúrico (SO₃) presente nos cimentos produzidos atende as especificações normativas, que o limitam a 4% em massa, para todas as formulações. Este é proveniente do gesso adicionado ao cimento para o controle da pega, e em elevados teores reduz o tempo de pega e causa a secagem prematura do concreto ou argamassa.

5.3.2. ÓXIDO DE CÁLCIO LIVRE

Os resultados para o ensaio de CaO livre são apresentados na Figura 35.

Os teores de CaO livre encontrados no Cimento Portland CPIII costumam variar em função do teor de clínquer presente, uma vez que a escória de alto forno não interfere nessa medida. No entanto ao adicionar a escória de aciaria este parâmetro deve ser cuidadosamente analisado, pois se o cimento possuir consideráveis proporções de cal livre (CaO), ao se hidratar posteriormente ao endurecimento, terá seu volume expandido e criará tensões internas que podem conduzir a fissuração.

Figura 35 – Teor de CaO livre encontrado nos cimentos produzidos pela substituição da escória de alto forno.

Fonte: Autoria própria.

Os valores apresentados pelos cimentos produzidos são considerados baixos, uma vez que para evitar a expansão destrutiva o teor deve estar no intervalo de 3 a 5% (FARIA, 2007). Os cimentos produzidos com a escória de aciaria resfriada bruscamente (CEAB) apresentaram quantidades inferiores aos produzidos com escórias de aciaria do resfriamento lento (CEAL). E para os dois grupos observa-se o aumento do CaO livre em função do aumento do teor de escória de aciaria adicionada.

5.3.3. EXPANSIBILIDADE

Nos ensaios de expansibilidade a frio, realizados através do método de determinação da expansibilidade de Le Chatelier, as agulhas não exibiram abertura, desta forma não indicaram expansão para nenhum dos cimentos estudados. Assim como para o ensaio de expansibilidade a quente não foram detectadas aberturas das agulhas de Le Chatelier, provavelmente em função do baixo teor de cal livre total encontrada nas escórias de aciaria utilizadas.

As escórias apresentaram baixo teor de CaO livre, e a hidratação destes não foi o suficiente para provocar a expansão dos cimentos, aliado a presença de MgO sob forma estável, são fatos que corroboram para as formulações estudadas não apresentarem expansibilidade.

5.3.4. PERDA AO FOGO

As perdas ao fogo dos cimentos produzidos são apresentadas na Figura 36. Observa-se que a partir da adição da escória de aciaria os valores de PF obtidos são inferiores ao obtido para o cimento referência, esse fato se confirma tanto para as escórias resfriada lentamente, quanto bruscamente. E mantêm-se consideravelmente inferior ao estipulado pela norma, representado pela linha pontilhada.

Como a perda ao fogo está associada à eliminação do CO₂ presente no calcário, era esperado que a adição de escoria de aciaria não alteraria significativamente os valores de perda ao fogo, como foi evidenciado na Figura 36, corroborada pela análise química.

Figura 36 - Porcentagem de perda ao fogo dos cimentos produzidos pela substituição da escória de alto forno.

Fonte: Autoria própria.

5.3.5. RESÍDUO INSOLÚVEL

Os resultados do ensaio de resíduo insolúvel são apresentados na Figura 37.

O resíduo insolúvel indica a quantidade de componentes não hidráulicos no cimento, que prejudicam suas reações e o podem levar ao endurecimento prematuro. Com os resultados apresentados na Figura 37, verifica-se um aumento do RI gradativo e proporcional ao aumento do teor de escória adicionado.

Figura 37 - Porcentagem de resíduo insolúvel nos cimentos produzidos pela substituição parcial da escória de alto forno.

Fonte: Autoria própria.

Ademais, os cimentos, aos quais foram adicionados a escória resfriada lentamente (EAL), apresentam incrementos superiores de resíduo insolúvel. Durante os ensaios realizados com os cimentos contendo a escória EAL foram observados a partir da dissolução do cimento em HCl, pequenas partículas de ferro não dissolvidas, consideradas assim responsáveis pelo aumento do teor de RI nos cimentos CEAL.

5.3.6. DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA

As distribuições dos tamanhos de partículas dos cimentos produzidos são mostrados nas Figura 38 e 39. Para todas as formulações de cimento as distribuições granulométricas são contínuas, exibindo todas as frações granulométricas presentes na curva de distribuição. Os cimentos produzidos, para todos os teores de adição, apresentam tamanho de partícula semelhante, percentual cumulativo em volume análogo nestas faixas e granulometria fina. Fato evidenciado tanto pelo diâmetro médio (D_M), quanto nas distribuições $D_{10\%}$, $D_{50\%}$ e $D_{90\%}$, como apresentado na Tabela 20.

Figura 38 - Distribuição do tamanho de partícula dos cimentos produzidos com adição de escória de aciaria do resfriamento brusco.

Fonte: Autoria própria.

Figura 39 - Distribuição do tamanho de partícula dos cimentos produzidos com adição de escória de aciaria do resfriamento lento.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 17- Distribuição do tamanho de partícula dos cimentos produzidos pela substituição parcial da escória de alto forno.

Amostra	Distribuição Granulométrica (μm)			
	D _{10%}	D _{50%}	D _{90%}	D _M
CIII	1,48	11,53	34,97	15,50
CEAB1	1,52	11,52	35,84	15,72
CEAB2	1,47	11,38	34,99	15,40
CEAB3	1,26	10,27	35,15	14,81
CEAL1	1,36	10,34	33,76	14,55
CEAL2	1,49	12,18	36,52	16,21
CEAL3	1,53	11,83	35,14	15,71

*Nota: D10, D50 e D90 são os diâmetros máximos de partículas acumulado quando o volume atinge 10%, 50%, e 90%, respectivamente.

Desta forma, observa-se que o processo de moagem mostrou-se eficaz para uniformização da granulometria dos cimentos produzidos e que esta variável pode ser desconsiderada na influência dos resultados de ensaios mecânicos realizados neste trabalho.

5.3.7. FINURA E SUPERFÍCIE ESPECÍFICA

As Figuras 40 e 41 apresentam os resultados dos ensaios do resíduo por meio das peneiras ABNT 200 e 325, e superfície específica (Blaine) para as amostras dos cimentos produzidos.

Verifica-se que o percentual de retido foi superior para as formulações com adição de escória EAL, entretanto todos os cimentos produzidos apresentaram percentual de resíduo retido bastante inferior ao determinado pela norma em peneira ABNT 200, equivalente a 8%. O percentual mais elevado foi obtido para o cimento CEAL2, que mesmo em peneira ABNT 325, com abertura correspondente a 44 μm , permaneceu inferior ao limite normativo. Do mesmo modo é possível observar que os cimentos com maior teor de escória de aciaria, tanto EAB quanto EAL, apresentam menor teor de retido nas peneiras ABNT 200 e 325.

O aumento da finura do cimento amplia a velocidade de hidratação, bem como a resistência das primeiras idades. Fato que torna a análise da finura decisiva na determinação da resistência inicial dos cimentos compostos de escória, visto que apresentam a pega mais lenta (OLIVEIRA, 2004). Além da evolução da taxa de hidratação do cimento, há o aumento do contato entre os grãos dos agregados, promovendo o acréscimo das propriedades cimentícias (GUMIERI, 2002).

Figura 40 - Percentual de resíduo retido nas peneiras de 75 μ m (ABNT 200) e 44 μ m (ABNT 325).

Fonte: Autoria própria.

No que diz respeito à superfície específica, inicialmente foi determinada uma faixa de trabalho próxima a 4500 cm^2/g , como é possível observar na Figura 41, justamente pela proposta do estudo ser a substituição da escória de alto forno por uma matéria prima, a escória de aciaria, considerada menos reativa. Esta faixa foi estipulada para que a redução no tamanho de partícula resulte no aumento da taxa de hidratação e, por conseguinte, melhore as propriedades iniciais do cimento (BENTZA et al., 1999).

Para atingir a superfície específica estabelecida para os cimentos, um tempo de moagem das matérias primas de 2,5 horas foi estipulado. Este tempo foi o suficiente, para que a moagem obtivesse a fragmentação e homogeneização necessária para o atendimento aos requisitos dos cimentos de escória.

Figura 41- Resultados de superfície específica (Blaine) dos cimentos produzidos pela substituição parcial da escória de alto forno.

Fonte: Autoria própria.

5.3.8. RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO - A/C

A relação A/C ou quantidade de água da mistura medida em relação à massa de cimento é apresentada na Figura 42.

Figura 42 - Relação a/c dos cimentos produzidos pela substituição parcial da escória de alto forno.

Fonte: Autoria própria.

A quantidade de água foi determinada a partir da NBR NM 43 (2003) – Cimento Portland – Determinação da pasta de consistência normal, de modo a obter a relação exatamente necessária para envolver os grãos e permitir a hidratação do cimento.

A relação água/aglomerante mostra-se praticamente constante em todos os cimentos avaliados quando comparados ao cimento referência. Uma vez que os cimentos tiveram semelhante distribuição de tamanho de partícula, a quantidade de água para manter a mesma consistência normal é a mesma (KIATTIKOMOL; JATURAPITAKKUL; TANGPAGASIT, 2000).

5.3.9. TEMPO DE PEGA

Os resultados dos tempos de início e final de pega são apresentados na Figura 43. A pega do cimento expressa a formação de uma forte e atrelada rede de partículas de cimento parcialmente hidratadas, e os tempos inicial e final de pega representam as mudanças físicas que ocorrem durante o processo de hidratação (LAWRENCE, 1998; BENTZA et al., 1999)

Figura 43 - Tempos de pega dos cimentos produzidos com substituição parcial da escória de alto forno.

Fonte: Autoria própria.

A literatura reporta que a presença da escória de aciaria retarda o tempo de pega do cimento devido à lenta hidratação da escória, e sua adição em substituição de um material mais reativo (KOUROUNIS et al., 2007; SHI, 2004). O elevado tempo de pega dos cimentos contendo escória de aciaria, também foi referido associado ao baixo teor de Al_2O_3 , uma vez que seu teor influencia na velocidade de solubilização dos constituintes da escória (KOUROUNIS et al., 2007; QIANG; PEIYU; SONG, 2011; JOHN; CINCOTTO, 1995).

A norma NBR 5735 - Cimento Portland de Alto Forno exige que os cimentos apresentem o tempo mínimo de início de pega de 60 minutos. O tempo de fim de pega é uma medida facultativa, sendo apenas sugerido que o tempo máximo não exceda 12 horas.

Os tempos de pega de todos os cimentos respeitaram os limites estipulados em norma e permaneceram em uma faixa próxima ao cimento referência. Verifica-se que a finura dos cimentos produzidos contribuiu para promover as reações de hidratação sem reduzir a velocidade das reações. Contudo o cimento CEAL1 teve um acréscimo nos tempos de início e final de pega. Em termos de composição, o teor de Al_2O_3 é semelhante para todas as amostras, porém a relação % $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$ é inferior para o cimento CEAL1, e segundo Lawrence (1998) o tempo de pega é maior quanto menor for essa razão.

Deve-se destacar a presença de ferro aluminato tetracálcico (C_4AF) nas escórias de aciaria em teor superior ao encontrado no clínquer, que costuma variar entre 10 a 12% (GOBBO, 2009). A fase apresenta pega rápida, o que acelera as reações de hidratação do cimento, não prolongando assim o tempo de pega após a adição de escória de aciaria.

5.3.10. RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO AXIAL

Os corpos-de-prova das argamassas foram conservados em câmara úmida por 24 horas, e em seguida imersos em água até a data do rompimento. Este foi realizado nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias. Para o cimento Portland CPIII-40 RS, a norma brasileira NBR 5735 exige, que aos três dias de idade, resistência mínima seja de 12 MPa. Aos sete dias, 23 MPa, aos 28 dias, 40 MPa, e aos 91 dias a medida é facultativa.

A fim de facilitar a compreensão e discussão dos resultados, a apresentação dos resultados de resistência à compressão será dividida em função dos cimentos produzidos pela adição das escórias EAB ou EAL.

A Figura 44 apresenta os resultados de resistência à compressão dos cimentos produzidos pela substituição parcial da escória de alto forno pela escória EAB. Ressalta-se que R3, R7, R28 e R91 correspondem às resistências medidas nos dias, 3, 7, 28 e 91, respectivamente.

Figura 44: Resistência à compressão axial dos cimentos produzidos com adição de escória de aciaria EAB.

Fonte: Autoria própria.

Como era suposto, as argamassas apresentaram maiores resistências com o aumento do teor de adição da escória EAB. Bem como, é possível observar um ganho da resistência à compressão com o aumento da idade em todas as amostras. Observa-se que a resistência a compressão nas idades iniciais não foram reduzidas com a adição da escória EAB, mas obtiveram ganho com o aumento do teor de escória adicionada.

O cimento referência descrito, com adição 0%, não atingiu resistência mínima determinada pela norma NBR 5735 nas idades de 7 e 28 dias. Fato este que se deve provavelmente a qualidade do clínquer empregado nos ensaios, devido a operações de manutenção na planta de fabricação do clínquer concomitante aos ensaios, o que pode

ter prejudicado sua qualidade. Os cimentos aos quais foram adicionados a escória de aciaria alcançaram as resistências estipulada para as idades de 3 e 7 dias, mas apenas o cimento CEAB3 exibiu resistência aos 27 dias superior a 40 MPa, no entanto para todas as formulações com adições de escória de aciaria, as resistências a compressão são superiores a do cimento referência.

Cimentos com menores espaços capilares podem ser obtidos mediante a adição de escórias, de acordo com Malhotra e Mehta (1996), deste modo melhorando a impermeabilidade e resistência dos cimentos produzidos. De acordo Pinto Junior (2012) a presença da escória de aciaria tende a preencher os vazios deixados na pasta de cimento madura, tornando-se assim mais densa e elevando a resistência, que pode ser caracterizado como um efeito fíler da adição de escória de aciaria no cimento.

No entanto, a adição de elevados valores de escória de aciaria, acima dos valores estudados neste trabalho, acarretará no aumento da basicidade, que deve ser limitado para que não cause o fenômeno de expansibilidade. E como verificado para o cimento com teor máximo de escória de aciaria adicionada (CEAB3) o fenômeno de expansão não foi verificado, mas a adição foi suficiente para dar um significativo aumento na resistência a compressão.

Apesar da granulação da escória de aciaria não ter alcançado teores de vidro acima de 90%, como obtidos para a escória de alto forno, o teor obtido é superior ao mínimo estipulado como 67%, de modo que conferiu certa reatividade a escória (GUMIERI; MOLIN; VILELA, 2004; JOHN ; CINCOTTO, 1995).

A Figura 45 apresenta os resultados de resistência à compressão dos cimentos produzidos pela substituição parcial da escória de alto forno pela escória EAL. Nota-se que R3, R7, R28 e R91 correspondem às resistências medidas nos dias, 3, 7, 28 e 91, respectivamente.

Figura 45: Resistência à compressão axial dos cimentos produzidos com adição de escória de aciaria EAL.

Fonte: Autoria própria.

Pode ser observado que a adição de escória de aciaria proporcionou maiores resistências a compressão axial às argamassas em comparação as do cimento referência, e que com o aumento do teor de adição da escória EAL as argamassas exibiram ganhos significativos de resistência à compressão. Nota-se que as resistências nas primeiras idades não foram reduzidas devido à adição da escória EAL, mas sim, se mostram superiores para todas as argamassas as quais a escória de aciaria foi adicionada.

Todos os cimentos com adição da escória EAL alcançaram as resistências exigidas para as idades de 3 e 7 dias. De modo semelhante à resistência apresentada pelo cimento referência aos 28 dias, o cimento CEAL1 exibiu resistência inferior a 40 MPa, enquanto os cimentos com adições superiores ultrapassaram o limite normativo. Foram calculados os ganhos percentuais das resistências de todos os cimentos em comparação a do cimento referência, que expressam a eficiência da adição de escória realizada em função do teor de adição. Os resultados estão apresentados na Figura 46.

Figura 46: Ganho percentual de resistência mecânica dos cimentos com adição de (A) EAB e (B) EAL em substituição parcial da escória de alto forno.

Fonte: Autoria própria.

De modo geral todos os cimentos apresentaram ganhos nas resistências a compressão. Os cimentos contendo escória EAL, apresentaram ganhos de resistência superiores aos que sofreram adição da escória EAB.

Usualmente, discute-se a utilização da escória de alto forno na produção de cimento mediante sua ativação química com a cal (GUMIERI, 2002). De modo semelhante acredita-se que nos cimentos aos quais foram adicionados a escória EAL, a elevada basicidade das escórias de aciaria atribuiriam o papel de ativador hidráulico da escória de alto-forno utilizada, com papel de acelerar as reações de hidratação e assim aumentar a resistência a compressão nas primeiras idades.

Verifica-se que para o máximo de substituição com a escória EAB, cimento CEAB3, o comportamento mecânico teve um incremento de maior relevância quando comparado ao cimento CEAL3. Fato que pode estar relacionado ao teor inferior da fase C_2S na escória EAB e a presença de pequenas partículas fragmentadas de ferro nos cimentos compostos por escória EAL. O acréscimo do teor de ferro no cimento, em consequência do aumento do teor de escória EAL, tende a prejudicar as propriedades cimentícias do cimento, em particular causando a redução da resistência mecânica. Por este motivo, para que o efeito da adição de escória EAL seja aperfeiçoado, ressalta-se a necessidade de melhorar a separação metálica nos resíduos siderúrgicos.

5.3.11. ATIVIDADE POZOLÂNICA

A avaliação da atividade pozolânica das escórias foi realizada pelo método químico, conhecido como Ensaio Fratini, segundo a NBR 5753 – Cimentos Método de Determinação de Atividade Pozolânica em Cimento Portland Pozolânico. O índice de atividade pozolânica (IAP) foi determinado para uma caracterização completa das amostras. O método IAP propõe a medição da distância “d”, no gráfico do ensaio Fratini, que corresponde à distância entre a origem dos eixos até o ponto correspondente do cimento, e deste modo o IAP consiste no inverso da distância medida (1/d) (VAGHETTI, 2005; MEIRA, 2009). Os resultados são apresentados na Tabela 22.

Através do índice de atividade pozolânica (IAP) calculado em função do gráfico de Fratini, de acordo com Tabela 22, verifica-se que quanto maior este índice, maior é a atividade pozolânica do cimento avaliado, ou seja, quanto, menor a concentração de CaO e OH⁻, maior será a atividade pozolânica. Este índice IAP manteve-se muito próximo entre todas as amostras, porém de forma geral superior ao apresentado pelo cimento referência.

Tabela 18- Índice de atividade pozolânica.

Amostra	Milimoles OH ⁻ /L	Milimoles CaO/L	Distância "d" (cm)	IAP (%)
CPIII	38,7	5,5	7,6	13,2
CEAB1	39,8	5,0	7,6	13,2
CEAB2	36,4	4,5	7,2	13,9
CEAB3	39,2	5,9	7,8	12,8
CEAL1	41,1	6,9	7,7	13,0
CEAL2	36,2	5,1	7,3	13,7
CEAL3	39,7	3,9	7,4	13,5

A indicação da ocorrência de reações pozolânicas nos cimentos produzidos pela mistura das escórias de alto forno e aciaria, notadamente, auxilia na compreensão do

ganho na resistência mecânica dos referidos cimentos. Uma vez que as escórias de aciaria apresentam elevados teores de CaO, a partir da hidratação quantidade superiores de hidróxido estarão disponíveis para reagir e formar silicatos de cálcio hidratado (C-S-H), principal produto cimentante da hidratação do cimento Portland, favorecendo as reações pozolânicas (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

A elevada finura dos cimentos produzidos pode ser um fator importante neste ensaio, pois facilitou as reações de hidratação e possibilitou que suas propriedades hidráulicas fossem aprimoradas, de modo que tanto os cimentos com adição de EAL quanto EAB foram apontados como pozolânico.

5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS PRODUZIDOS PELA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO CLÍNQUER

Imediatamente após a obtenção dos resultados do rompimento dos corpos-de-prova contendo cimento CEAB, foi realizada a preparação do cimento CEACB, no qual parte do clínquer portland foi substituído por escória de aciaria EAB. Do mesmo após o rompimento dos corpos-de-prova contendo cimento CEACL, foi preparado o cimento CEACL, em que parte do clínquer portland foi substituído por escória de aciaria EAL.

Uma vez que os ensaios foram realizados nos laboratórios da CSN Cimentos, utilizando a matéria-prima disponível nos pátios da produção, esta poderia apresentar variações composicionais, desta forma foram preparados cimentos referências CPIII - A e CPIII – B, de acordo com o período de obtenção. À vista disso, a discussão do CEACB será realizada em comparação ao CPIII - A, e a discussão do CEACL será realizada em comparação ao CPIII - B.

5.4.1. ANÁLISE QUÍMICA

A Tabela 23 apresenta a composição química dos cimentos produzidos pela substituição parcial do clínquer Portland por escória de aciaria.

Tabela 19 - Composição química em porcentagem dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO
CPIII - A	26,55	9,01	1,47	6,34	2,41	0,61	0,09	0,0	0,38
CEACB	25,91	9,06	2,15	6,17	2,39	0,53	0,08	0,02	0,64
CPIII - B	26,76	9,32	1,53	5,54	2,22	0,57	0,08	0,02	0,36
CEACL	26,04	9,47	2,24	5,87	2,20	0,49	0,08	0,01	0,62

A composição química dos cimentos apresenta pequena variação entre as formulações dos cimentos produzidos. Entre os constituintes principais estão CaO, SiO₂, Al₂O₃ e MgO. Pode-se observar que o teor de Fe₂O₃ é superior nos cimentos CEACB e CEACL, quando comparados aos seus respectivos cimentos referência, em consequência da adição de escória de aciaria. O anidrido sulfúrico (SO₃) presente nos cimentos produzidos atende o limite normativo de 4% em massa, para todas as formulações.

5.4.2. ÓXIDO DE CÁLCIO LIVRE TOTAL

Os resultados para o ensaio de CaO livre total são apresentados na Figura 47. Os valores apresentados pelos cimentos produzidos são considerados baixos. O cimento CEACB apresentou quantidade inferior ao produzido CEACL, no entanto estes valores são muito próximos.

Para os cimentos referência, os valores obtidos de CaO livre foram superiores em consequência do elevado teor de CaO livre presente no clínquer Portland. Estes resultados são coerentes uma vez que o teor de CaO livre nas escórias EAB e EAL é bastante inferior ao obtido para o clínquer Portland. Mostrando desta forma que a adição das escórias de aciaria não é prejudicial ao cimento.

Figura 47 – Percentual de óxido de cálcio livre dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer.

Fonte: Autoria própria.

5.4.3. EXPANSIBILIDADE

Nos ensaios de expansibilidade a frio, realizados através do método de determinação da expansibilidade de Le Chatelier, as agulhas não exibiram abertura, desta forma não indicaram expansão para nenhum dos cimentos estudados. Assim como para o ensaio de expansibilidade a quente não foram detectadas aberturas das agulhas de Le Chatelier, provavelmente em função do baixo teor de cal livre total encontrada nas escórias de aciaria utilizadas.

As escórias apresentaram baixo teor de CaO livre, e a hidratação destes não foi o suficiente para provocar a expansão dos cimentos, aliado a presença de MgO sob forma estável, são fatos que corroboram para as formulações estudadas não apresentarem expansibilidade.

5.4.4. PERDA AO FOGO

A perda ao fogo dos cimentos produzidos é apresentada na Figura 48.

Figura 48 – Percentual de perda ao fogo dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer.

Fonte: Autoria própria.

O ensaio de determinação de perda ao fogo revela a diminuição de massa do cimento após aquecimento, devido à eliminação do dióxido de carbono (CO_2) e à água evaporada do gesso. De acordo com a Figura 48, os percentuais de perda ao fogo encontrados nos cimentos respeitam as especificações que admitem no máximo 4,5% de perda ao fogo, de acordo com a norma NBR NM 18.

5.4.5. RESÍDUO INSOLÚVEL

O percentual de resíduo insolúvel nos cimentos produzidos é apresentado na Figura 49. Verifica-se que o limite normativo é respeitado para todas as formulações de cimentos, com exceção da CEACL, com substituição de escória EAL, esta apresenta não conformidade devido a quantidade de componentes não hidráulicos no cimento CEACL ser bastante superior ao determinado em norma. O elevado resultado obtido pode ser justificado pela presença de pequenas partículas de ferro não removidas durante o processo de separação metálica, bem como ao maior grau de cristalinidade da escória, o

que pode vir a afetar os tempos de pega do referido cimento, bem como a resistência a compressão.

Figura 49 – Percentual de resíduo insolúvel dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer.

Fonte: Autoria própria.

5.4.6. DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA

As distribuições dos tamanhos de partículas dos cimentos produzidos são mostradas na Figura 50. Para todas as formulações de cimento as distribuições granulométricas são contínuas. Os cimentos produzidos, para todos os teores de adição, apresentam tamanho de partícula semelhante, percentual cumulativo em volume análogo nestas faixas e granulometria fina. Fato evidenciado tanto pelo diâmetro médio (DM), quanto nas distribuições D10%, D50% e D90%, como apresentado na Tabela 24.

Figura 50 - Distribuição do tamanho de partícula dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer.

A partir dos resultados apresentados de diâmetro médio (DM) e das distribuições D10%, D50% e D90%, verifica-se que o processo de moagem mostrou-se eficaz para uniformização da granulometria dos cimentos produzidos. Para todos os teores de adição, os cimentos apresentam tamanho de partícula semelhante, percentual cumulativo em volume análogo nestas faixas e granulometria fina.

Tabela 20 - Distribuição granulométrica dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer.

Amostra	Distribuição Granulométrica			
	D _{10%} (μm)	D _{50%} (μm)	D _{90%} (μm)	D _M (μm)
CIII - A	1,44	11,05	33,33	14,82
CEACB	1,45	10,74	30,73	13,91
CIII - B	1,48	11,65	33,70	15,23
CEACL	1,36	10,34	30,64	13,64

*Nota: D10, D50 e D90 são os diâmetros máximos de partículas acumulado quando o volume atinge 10%, 50%, e 90%, respectivamente.

O diâmetro médio das partículas de cimentos conservou-se na faixa de 14 μm , e de acordo com estudos realizados por Zhang (2011), frações na faixa de 8-24 μm , tem menor consumo de água, taxa de hidratação considerável em idades iniciais, resultando em adequada resistência à compressão inicial, devido à alta densidade de empacotamento da pasta de cimento e à formação de uma determinada quantidade de produtos de hidratação.

5.4.7. FINURA E SUPERFÍCIE ESPECÍFICA

As Figuras 51 e 52 apresentam os resultados dos ensaios do resíduo por meio das peneiras ABNT 200 e ABNT 325, e superfície específica (Blaine) para as amostras dos cimentos produzidos. Verifica-se que todos os cimentos produzidos apresentaram percentual de retido bastante inferior ao determinado pelo norma em peneira ABNT 200, equivalente a 8%. A título de informação foi realizada a medida da finura na peneira ABNT 325, e os valores obtidos encontraram-se na faixa de 4%, ainda inferior ao limite especificado em norma.

Figura 51 - Finura dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer.

Fonte: Autoria própria.

A superfície específica foi mantida em uma faixa próxima a 4500 cm²/g, como é possível observar na Figura 52, em virtude da substituição do clínquer Portland, principal detentor das propriedades hidráulicas do cimento, por uma matéria prima menos reativa, a escória de aciaria. Verifica-se que foram alcançadas superfícies específicas bastante próximas para todas as formulações.

Figura 52 - Superfície específica (Blaine) dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer.

Fonte: Autoria própria.

5.4.8. RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO - A/C

A relação A/C ou quantidade de água da mistura medida em relação à massa de cimento é apresentada na Figura 53. A quantidade de água foi determinada a partir da NBR NM 43 (2003) – Cimento Portland – Determinação da pasta de consistência normal.

A relação água/aglomerante não apresentou variação significativa para os cimentos com adição de escória de aciaria quando comparados a seus cimentos referência. Houve uma ligeira redução da relação a/c nos cimentos, fato que pode estar associado à superfície específica apresentada pelos cimentos com substituição ser inferior a dos cimentos referência, sendo menor a quantidade de água necessária para manter a consistência normal.

Figura 53: Relação a/c dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer.

Fonte: Autoria própria.

5.4.9. TEMPO DE PEGA

Os resultados dos tempos de início e final de pega são apresentados na Figura 54.

Figura 54 - Tempos de pega dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer.

Fonte: Autoria própria.

Os tempos de pega de todos os cimentos respeitaram os limites mínimos de início de pega estipulados em norma. Os cimentos CEACB e CEACL apresentaram tempos de pega maiores do que dos cimentos referência, este evento é discutido por diversos pesquisadores como um efeito da diluição do cimento (LAWRENCE, 1998), em que a substituição parcial do cimento (ou clínquer) por um aditivo mineral, implica na redução da reatividade do cimento. O aumento do teor de escória de aciaria reduz o teor de clínquer na mistura, resultando na desaceleração do processo de hidratação devido à lenta hidratação da escória e a elevados tempos de pega. A desaceleração da taxa de hidratação pode ser considerada positiva em alguns casos, como em que a aplicação exija baixa taxa de liberação de calor, um fato que é de grande importância em construções de concreto em massa (KOUROUNIS et al., 2007).

Ao comparar o tempo de pega dos cimentos CEACB e CEACL, nota-se que para o cimento com adição de EAL o início da pega ocorreu previamente. No entanto o final da pega é mais lento em comparação ao cimento com adição da escória EAL. Como visto anteriormente, os resultados da perda ao fogo (PF) apresentaram-se superiores para o cimento CEAL, e uma consequência de cimentos com elevado perda de massa é a hidratação precoce. É possível observar que a hidratação do cimento CEACL foi iniciada em um intervalo de tempo inferior, no entanto o desenvolvimento das reações é mais lento em consequência da redução da reatividade do cimento pela substituição do clínquer por EAL.

5.4.10. RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO AXIAL

Os corpos-de-prova das argamassas foram conservados em câmara úmida por 24 horas, e em seguida imersos em água até a data do rompimento. Este foi realizado nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias. Para o cimento Portland CPIII-40 RS, a norma brasileira NBR 5735 exige, que aos três dias de idade, resistência mínima seja de 12 MPa. Aos sete dias, 23 MPa, aos 28 dias, 40 MPa, e aos 91 dias a medida é facultativa.

A Figura 55 apresenta os resultados de resistência à compressão dos cimentos produzidos pela substituição parcial do clínquer pelas escórias EAB e EAL. Ressalta-se que R3, R7, R28 e R91 correspondem às resistências medidas nos dias, 3, 7, 28 e 91, respectivamente.

Figura 55: Resistência à compressão axial dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer por A) EAB e B) EAL.

Fonte: Autoria própria.

De modo geral, observa-se que substituição do clínquer por escória de aciaria proporcionou maiores resistências às argamassas em comparação aos cimentos de referência (sem adição de escória de aciaria), tanto para a adição da escória EAB quanto para a EAL.

As resistências da argamassa contendo o cimento CEACB, mantiveram-se bastante próximas das obtidas pelo cimento referência CPIII A, nota-se que na idade de 7 dias a substituição do clínquer proporcionou uma ligeira redução da resistência (-1,3%), que no entanto continua superior ao exigido pela norma.

As resistências da argamassa contendo o cimento CEACL, apresentaram-se superiores ao cimento referência CPIII B nas idades 3, 7 e 28 dias, exibindo aos 28 dias de

cura um ganho de resistência significativo que corresponde 11%, como é possível observar na Figura 53. As formulações com adição de escória EAL apresentaram também resistência mais elevadas quando comparadas as quais foram adicionadas a escória EAB.

Foram calculados os ganhos percentuais de resistência dos cimentos CEACB e CEACL em comparação a de seus cimentos referência, CIII A e CIII B, respectivamente. Os ganhos expressam a eficiência da adição de escória realizada e estão apresentados na Figura 56.

Figura 56: Ganho percentual apresentado pelos cimentos produzidos a partir da substituição parcial do clínquer.

Fonte: Autoria própria.

Cimentos produzidos com maiores quantidades de clínquer apresentarão maior resistência nas primeiras idades, enquanto cimentos com adição de escória apresentarão maiores resistências finais, devido à hidratação dos constituintes da escória ser mais lenta (MALHOTRA; MEHTA, 1996). Contudo compreende-se que a substituição de parte do clínquer por escória de aciaria proporcionou ganhos nas resistências a compressão nas diversas idades, e mesmo as reduções apresentadas por CEACB aos sete dias, e CEAL ao 91 dias são significativamente pequenas; deste modo a substituição do clínquer não ocasionou um efeito negativo no comportamento mecânico das argamassas.

5.4.11. ATIVIDADE POZOLANICA

A avaliação da atividade pozolânica das escórias foi realizada pelo método químico, Ensaio Fratini, segundo a NBR 5753 – Cimentos método de determinação de atividade pozolânica em cimento Portland pozolânico. E o índice de atividade pozolânica (IAP) foi determinado pela medição da distancia “d”, no gráfico do ensaio Fratini, que corresponde à distância entre a origem dos eixos até o ponto correspondente do cimento, e deste modo o IAP consiste no inverso da distância medida (1/d) (VAGHETTI, 2005; MEIRA, 2009). Os resultados são apresentados na Tabela26.

Tabela 21 - Índice de atividade pozolânica dos cimentos produzidos pela substituição do clínquer.

Amostra	Milimoles OH⁻/L	Milimoles CaO/L	Distância "d" (cm)	IAP (%)
CPIII-A	38,7	5,5	7,7	13,0
CEACB	36,6	6,0	7,1	14,1
CPIII-B	42,6	7,3	8,9	11,2
CEACL	36,4	6,3	7,0	14,3

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 26, do índice de atividade pozolânica (IAP) calculado em função do gráfico de Fratini, verifica-se que quanto maior o índice, maior é a atividade pozolânica do cimento em estudo, o que proporciona maior consumo de hidróxido de cálcio. Os resultados mostram que os cimentos CEACB quanto CEACL apresentaram índices superiores aos seus respectivos cimentos referências.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho avaliou de forma comparativa, a influência da adição das escórias de aciaria de baixa cristalinidade e cristalina, em substituição parcial de escória de alto forno. Foi avaliada a influência destes materiais nos cimentos, principalmente, quanto à expansibilidade, a resistência mecânica e a atividade pozolânica dos cimentos.

Apesar de não apresentada como uma proposta inicial, a substituição parcial do clínquer por escórias de aciaria cristalina e de baixa cristalinidade foi avaliada, quanto às propriedades mecânicas e atividade pozolânica dos cimentos produzidos. Deste modo, com base nos resultados obtidos as conclusões serão separadas entre: Substituição parcial de escória de alto forno e substituição parcial do clínquer.

6.1 QUANTO A SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE ESCÓRIA DE ALTO FORNO

A escória EAL, resfriada lentamente, apresentou teor de fase vítrea de 53%, e as principais fases cristalinas indicadas pela análise de DRX foram $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ e o silicato dicálcico, C_2S , que oferece contribuição para a resistência do cimento. O elevado teor vidro na escória EAL demonstrou que a velocidade de resfriamento no forno não foi lenta o suficiente para que uma estrutura predominantemente cristalina fosse formada. Em contrapartida, indicou que mesmo com baixo teor de fase vítrea, se comparado à apresentada pela escória de alto forno, conferiu excelentes ganhos nas propriedades mecânicas do cimento. Já a escória EAB, em consequência do resfriamento brusco em água, apresentou teor de fase vítrea de 71%, significativamente inferior ao obtido para escória de alto forno, principalmente devido a elevada basicidade apresentada.

Quando adicionadas ao cimento, as escórias EAL e EAB proporcionaram ganhos nas resistências iniciais e finais dos cimentos produzidos, para todos os teores de escória de aciaria adicionados. O cimento CEAB3 exibiu, em relação ao cimento referência, um ganho de 38% na resistência a compressão axial aos 3 dias, e 32% aos 28 dias; enquanto o cimento CEAL3 proporcionou um ganho de 35% aos 3 dias e 29% aos 28 dias.

A substituição de escória de alto forno por escória de aciaria teve pouca influência no tempo de pega das pastas dos cimentos produzidos. A expansibilidade não se mostrou como um limitante ao aproveitamento de escórias de aciaria na produção de cimento, uma vez que os resultados dos ensaios de Le Chatelier mostraram que todos os cimentos não sofreram expansão tanto nos ensaios a frio quanto nos ensaios a quente, o que se deve principalmente ao baixo teor de CaO livre exibido pelas escórias EAL e EAB.

A adição das escórias favoreceu o desenvolvimento de reações pozolânicas, de forma que os cimentos produzidos apresentaram propriedades pozolânicas, segundo NBR 5753. No entanto, devido aos resultados altamente similares, torna-se necessário um estudo que avalie métodos mais apropriados para escórias de aciaria.

Diversas condições necessárias à fabricação de cimentos foram alcançadas, de modo que se pode verificar que a adição das escórias EAL e EAB conferiram melhores propriedades mecânicas ao cimento CP III, apresentando-se como uma alternativa viável a substituição da escória de alto-forno. O processo de granulação permitiu a estabilização da escória de aciaria LD quanto à instabilidade volumétrica de seus óxidos, e apesar do baixo teor de amorfo da escória resfriada lentamente, dito como prejudicial à hidraulicidade das escórias, ela trouxe benefícios a resistência mecânica e não provocou a expansão dos cimentos.

6.2 QUANTO A SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE CLÍNQUER PORTLAND

A substituição de parte do clínquer foi realizada após se verificar que a substituição parcial da escória de alto forno resultou no incremento das propriedades mecânicas do cimento Portland CP III. Que se alcançadas para o clínquer, resultariam em ganhos econômicos e ambientais ainda maiores.

A adição das escórias EAL e EAB em substituição ao clínquer, não causaram efeito deletério as propriedades dos cimentos. Ambas as composições de cimento CEACB e CEACL exibiram resistências superiores às exigidas pela norma NBR 5735, e proporcionaram ao cimento, de modo geral, ganhos nas resistências iniciais e finais. O

cimento CEACB apresentou resistência a compressão axial aos 7 dias de 29MPa, e 40,4 MPa aos 28 dias; enquanto o cimento CEACL exibiu resistências de 31,85 MPa aos 7 dias e 41,4 MPa, aos 28 dias.

Os resultados dos ensaios de Le Chatelier mostraram que os cimentos não sofreram expansão tanto nos ensaios a quente quanto nos ensaios a frio, o que se deve principalmente ao baixo teor de CaO livre exibido pelas escórias EAL e EAB.

Os cimentos apresentaram propriedades pozolânicas, segundo NBR 5753, de modo que tanto os cimentos CEACB quanto CEACL apresentaram índices superiores aos seus respectivos cimentos referências.

O efeito no comportamento mecânico dos cimentos produzidos com a substituição do clínquer não foi tão pronunciado, quanto em consequência à substituição da escória de alto forno. O que pode ser justificado reatividade superior do clínquer, possuidor principal das propriedades aglomerantes no cimento.

No entanto, as exigências à fabricação do cimento Portland CPIII foram atendidas, ainda que a substituição do clínquer pelas escórias EAL e EAB não tenham conferido elevados incrementos às propriedades mecânicas do cimento, os valores alcançados permaneceram relativamente próximos. É evidente a necessidade de se realizar mais ensaios para compreender de forma clara esta substituição, mas a partir dos resultados obtidos é possível reconhecer a viabilidade do emprego da escória de aciaria na produção de cimento Portland CPIII, como uma apropriada alternativa técnica, econômica e ambiental para a substituição parcial do clínquer Portland.

REFERÊNCIAS

ABCP - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Guia básico de utilização**. São Paulo, 2002. p. 28.

ALMEIDA, A. E. F. D. S. **Estudo da influência das adições de sílica ativa e copolímero estireno acrílico nas propriedades de argamassas para o assentamento de porcelanato**. 2005. 223 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. São Carlos, 2005.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 15 (2004)**. Cimento Portland - Determinação de resíduo insolúvel. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 18 (2004)**. Cimento Portland - Determinação de perda ao fogo - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 23(2001)**. Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2001.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 76 (1996)**. Cimento Portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine). Rio de Janeiro, 1998.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5732 (1991)**. Cimento Portland comum. Rio de Janeiro, 1991.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5735**. Cimento Portland de alto-forno. Rio de Janeiro, 1991.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215 (1996)**. Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1997.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7227**. Cimento Portland - Determinação de óxido de cálcio livre pelo etileno glicol. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11582 (1991)**. Cimento Portland -Determinação da expansibilidade Le Chatelier. Origem: MB-3435. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13529**. Revestimento de paredes e tetos de argamassas inorgânicas — Terminologia. Rio de Janeiro, 2013.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11804:1991 EB 2103**. Materiais para sub-base ou base de pavimentos estabilizados granulometricamente. Rio de Janeiro, 1991.

BENTZA, D. P. et al. Effects of cement particle size distribution on performance properties of. **Cement and Concrete Research** **29**, n. 29, p. 1663–1671, Julho 1999.

BOYNTON, R.S. **Chemistry and technology of lime and limestone**. New York: Interscience, Joh Wiley, 1966.

CAMPOS, A. A. **Desenvolvimento de escória sintética sinterizada para a produção de aços eletricos de grão orientado**. 2009. 87 f. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2009.

CHAVES, A. J. M. **Avaliação do desempenho operacional de um conversor Id através do desenvolvimento do processo de sopro com lança de quatro furos**. 2006. 123 f. Dissertação (Mestrado) -Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2006.

COSTA, C.; GEADA, R. Efeito da Incorporação de Resíduo da Indústria Petrolífera nas Propriedades Mecânicas de Argamassas. In: CONGRESSO PORTUGUÊS DE ARGAMASSAS E ETICS, 4. Coimbra. 2012.

CRCT. Centre for Research in Computational Thermochemistry. Disponível em: <http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FToxid/FToxid_Figs.htm>. Acesso em: 12 Ago, 2013.

DAS, B. et al. An overview of utilization of slag and slugde from steel industries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 50, n.1. p. 40-57, 2007.

DNER - DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS E RODAGEM. **Emprego de escórias de aciaria em pavimentos rodoviários** – Rio de Janeiro, 1994. DNER - PRO 263. 3 f.

DNER - DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS E RODAGEM. **Escórias de aciaria para pavimentos rodoviários; especificação do material** - Rio de Janeiro, 1994. DNER - EM 262. 4 f.

FARIA, R. A. F. **Contribuição ao estudo das propriedades mecânicas e durabilidade de concretos com escória de aciaria elétrica (EAF) como agregado graúdo**. 2007. 125 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás. Goiânia. 2007.

GAFFITTI, D. F. **Avaliação do teor de cal livre em aciaria elétrica**. 2002. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2002.

GEYER, R. M. T. **Estudo sobre a potencialidade de uso das escórias de aciaria como adição ao concreto**. 2001. 187 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2001.

GOBBO, L. A. **Aplicação da difração de raios-x e método de rietveld no estudo do cimento portland**. 2009. 251 f. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. São Paulo. 2009.

GONÇALVES, W. M. **Adequação do processo de fabricação de aço LD, utilizando ferro-gusa líquido com baixo teor de silício**. 2005. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2005.

GUERREIRO, C. M. B. A. **Estudo e caracterização de argamassas de cal aérea, medianamente hidráulicas e de ligantes mistos para rebocos de edifícios antigos**. 2007. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto Superior Técnico - UTL. Lisboa, 2007.

GUMIERI, A. G. **Estudo da viabilidade técnica das escórias de aciaria do processo LD como adição de cimento**. 2002. 251 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2002.

HAJEK, J.J.; BRADBURY, A. . Pavement performance modeling using Canadian strategic highway research program bayesian statistical methodology. **Transportation Research Record**. Washington. n 1524, p 160-70. 1996.

IAB. Instituto Aço Brasil. **Relatorio de sustentabilidade 2012**. Rio de Janeiro. 2012.

IAB. Instituto Aço Brasil. **Relatorio de sustentabilidade 2013**. Rio de Janeiro. 2013.

IAB - Instituto Aço Brasil. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/aco/processo--etapas.asp>>. Acesso em: 21 março 2012.

JACKSON, P. J. Portland cement: classification and manufacture. In: HEWLET, P. C. **Lea's chemistry of cement and concrete**. Oxford: Elsevier, 2006. p. 25-94.

JOHN, V. M.; AGOPYAN, V. Reciclagem de escória de alto forno no Brasil. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE REUSO/RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS. 2000. São Paulo: SEMA-SP/FIESP/CETESB.

KASTIS, D. et al. Properties and hydration of blended cements with calcareous diatomite. **Cement and Concrete Research**, v. 16, p. 1821–1826, Abril 2006.

KIATTIKOMOL, K.; JATURAPITAKKUL, C.; TANGPAGASIT, J. Effect of insoluble residue on properties of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1209-1214, Maio 2000.

KOLANI, B. et al. Hydration of slag-blended cements. **Cement & Concrete Composites**, n. 34, p. 1009–1018, Junho 2012.

KOUROUNIS, S. et al. Properties and hydration of blended cements with steelmaking slag. **Cement and Concrete Research** , v. 37, p. 815-822, Março 2007.

LAWRENCE, C. D. Physicomechanical and mechanical properties of portland cements. In: HEWLETT, P. C. **Lea's Chemistry os cement and concrete**. 4th. ed. Oxford: Elsevier, 1998. Cap. 8, p. 343-419.

LIDUÁRIO, A. S. et al. Utilização da escória de alto-forno moída no concreto convencional e compactado com rolo. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais**, v. 2, p. 35-39, Jul-Set 2005.

LIMA, T. D. M. N. **Competição da Indústria de Cimento no Brasil**. 2011. 152 p. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. São Paulo. 2011.

LINHARES, B. T. D. **Avaliação do desempenho de cimentos CII E e CII com diferentes teores de pozolanas frente ao ataque de íons sulfato**. 2010. 72 p. (Monografia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2010.

LÓPEZ, F.A.; FORMOSO A.; MEDINA F. Escórias LD coproductos de la industria siderúrgica — I Parte. Composición, tratamiento y aplicaciones. **Revista de Metalurgia**. v.25, n. 4, P.247-54, 1989.

LÚCIO, A. **Físico-química metalúrgica**- 2ª parte – UFMG. Belo Horizonte, 1981. p.555-599

MACHADO, A. T. **Estudo comparativo dos métodos de ensaio para avaliação da expansibilidade das escórias de aciaria**. 2000. 135 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo. São Paulo. 2000.

MALHOTRA, V. M.; MEHTA, P. K. **Pozzolanic and Cementitious Materials**. Amsterdam: Gordon and Breach Science. 1996. v. 1.

MANTUANO NETTO, R. **Materiais pozolânicos**. 2006. 147 p. Monografia - Universidade Federal de Minas gerais. Belo Horizonte.

MASUERO, A. B.; MOLIN, D. C. C. D.; VILELA, A. C. F. Estabilização e viabilidade técnica da utilização de escórias de aciaria elétrica. **Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído**, v. 4, n. 2, p. 57-81, Junho 2004.

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M., **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo. Ed. Pini. 1994.

MEIRA, L. R. **Propriedades mecânicas e retração do concreto com adição de cinza de casca de arroz natural, sem beneficiamento de moagem**. 2009. 116p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria. 2009.

MILLER, T. W. et al. **Oxygen Steelmaking Processes**. 11th. ed. Pittsburgh: The AISE Steel Foundation, 1998.

MILLS, K. **The estimation of slag properties**. London, UK. Imperial College .2011.

MORANVILLE-REGOURD, M. Cements made from blastfurnace slag. In: HEWLETT, P. C. **Lea's chemistry os cement and concrete**. 4th. ed. Oxford: Elsevier, 2006. Cap. 11, p. 637-678.

MOREIRA, C. C. Características e desempenho da escória de alto forno como agregado para utilização em camadas granulares de pavimentos. In: REUNIÃO ANUAL DE PAVIMENTAÇÃO. 2006. Goiânia.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do concreto**. 2ª. ed. [S.l.]: Bookman Editora LTDA, 2010.

Neville, A.M. **Properties of Concrete**, 4th ed. Local: Longman, 1995.

NIUA, Q.; FENGA, N.; YANGA, J. Effect of superfine slag powder on cement properties. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 615–621, 2002.

NÓBREGA, A, K. C. **Materiais cimentantes de pega rápida à base de metacaulin**. 2006. 93p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte. Natal. 2006.

ODLER, I. Hydration, setting and hardening. In: HEWLETT, P. C. **Lea's Chemistry of cement and concrete**. 4th ed. Oxford: Elsevier, 2006. Cap. 11, p. 242-297.

OLIVEIRA, C. A. D. S. **Comportamento físico e avaliação microestrutural de argamassas produzida a partir de mistura exaurida gerada na industria de magnésio metálica**. 2004. 134 p. Dissertação (Mestrado) Universidade - Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2004.

OLIVEIRA, I. R. D. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. 2ª. ed. Fazendo Arte Editorial. São Paulo: 2000.

PEDROSA, R. A. A. **Estudo de viabilidade técnica e econômica do uso de agregados de escória de aciaria em concreto betuminoso usinado a quente**. 2010. 136 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2010.

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

PINTO JUNIOR, L. A. B. **Fabricação de cimento portland contendo mistura de escória de aciaria LD e resíduo de granito**. 2012. 162 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Espírito Santo. Vitória. 2012.

PINTO JUNIOR, L. A. B. P. et al. Caracterização da mistura de resíduos. **Metalurgia e materiais**, v. 64, n. 2, p. 169-174, 2011.

PRETORIUS, E. **SLAGS and the relationship with refractory life and steel production**. [S.l.]: LWB Refractories, 2002.

PETRUCCI, E. G. R. **Materiais de construção**. 2ª. ed. Porto Alegre: Globo, 1976.

QIANG, W.; PEIYU, Y.; SONG, H. The influence of steel slag on the hydration of cement during the hydration process of complex binder. **SCIENCE CHINA Technological Sciences**, v. 54 , n. 2, p. 388–394, Fev. 2011.

QUARCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland-estudo em pasta**. 2008. 172 p. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. São Paulo. 2008.

RAPOSO, C. O. L. **Estudo experimental de compactação e expansão de um escória de aciaria LD para uso em pavimentação**. 2005. 163 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória. 2005.

SAMPAIO, Z. L. M. **Análise do comportamento mecânico de concretos produzidos com incorporação de cinza do bagaço da cana-de-açúcar de variedades sp911049, rb92579 e sp816949.** 2013. 134 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2013.

SATISH, D. et al. **Recycling steelmaking slags in cement.** Disponível em: <<http://www.worldcement.com/documents/JSW%20Steel.pdf>>. Acesso em: 8 Abr, 2013.

SHACKELFORD, J. F.; DOREMUS, R. H. **Ceramic and glass materials.** New York: Springer, 2010.

SHI, C. Steel slag-its production, processing, characteristics, and cementitious properties. **Journal Of Materials in Civil Engineering**, v.16. N. 3. p. 230-236. Junho, 2004.

SIMS, I.; BROWN, B. **Concrete aggregates: Lea's Chemistry of Cement and Concret.** 4th ed. Oxford: Elsevier, 2006.

SNIC. Sindicato Nacional da Industria do Cimento **Press Kit 2010..** Rio de Janeiro. 2010.

SNIC. Sindicato Nacional da Indústria do Cimento. **A Indústria do Cimento e a Infraestrutura no Brasil.** Rio de Janeiro. 2011.

SNIC. Sindicato Nacional da Indústria do Cimento **Press Kit 2011..** Rio de Janeiro. 2011.

SNIC. Sindicato Nacional da Indústria do Cimento **Press Kit 2013..** Rio de Janeiro. 2013.

SOUZA, G. M. D. **Estudo experimental de escórias de aciaria para fins de caracterização tecnologica como material de lastro ferroviario em vias sinalizadas.** 2007. 142 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 2007.

SUSAKI, K. **Fundentes e escorificantes:** estudo prospectivo do setor siderúrgico – situação atual com tendências 2025. 25p. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Brasília. 2008.

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

TEZUKA, Y. **Guia de utilização de cimentos hidráulicos**. São Paulo: Associação Brasileira de Cimento Portland. 1988. p. 49.

TSAKIRIDIS, P. E. et al. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 805–811, 2008.

VAGHETTI, M. A. O. **Estudo da corrosão do aço, induzida por carbonatação, em concretos com adições minerais**. 2005. 251 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2005.

VIEIRA, A. A. P. **Estudo do aproveitamento de resíduos de cerâmica vermelha como substituição pozolânica em argamassas e concretos**. 2005. 107 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa. 2005.

WANG, Q.; YAN, P.; FENG, J. A discussion on improving hydration activity of steel slag by altering its mineral compositions. **Journal of Hazardous Materials**, p. 1070-1075, 2011.

WANG, Q.; YAN, P.; MI, G. Effect of blended steel slag–GBFS mineral admixture on hydration and strength. **Construction and Building Materials**, v.35, p. 8-14. 2012.

WEBELEMENTS: the periodic table on the web. Disponível em: <<http://www.webelements.com/compounds/calcium/>>. Acesso em: 12 Out 2013.

YOUNG, J. F. **The science and technology of civil engineering materials**. New Jersey: Prentice Hall, 1998.

ZHANG, T. et al. Effects of size fraction on composition and fundamental properties. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 3038-3043, 2011.