

INSTITUTO FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS SUSTENTÁVEIS
MESTRADO EM TECNOLOGIAS SUSTENTÁVEIS

ANA CAROLINA DE OLIVEIRA DIEGUEZ

**UTILIZAÇÃO DE ESCÓRIA DE REATOR *KAMBARA* NA COMPOSIÇÃO DO
CIMENTO *PORTLAND***

Vitória
2018

ANA CAROLINA DE OLIVEIRA DIEGUEZ

**UTILIZAÇÃO DE ESCÓRIA DE REATOR *KAMBARA* NA COMPOSIÇÃO DO
CIMENTO *PORTLAND***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Sustentáveis do Instituto Federal do Espírito Santo, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologias Sustentáveis.

Orientador: Prof. Dr. André Gustavo de Sousa Galdino

Vitória
2018

(Biblioteca Nilo Peçanha do Instituto Federal do Espírito Santo)

D559u Dieguez, Ana Carolina de Oliveira.

Utilização de escória de reator *Kambara* na composição do cimento Portland / Ana Carolina de Oliveira Dieguez. – 2018.

74 f.: il.; 30 cm

Orientador: André Gustavo de Sousa Galdino.

Dissertação (mestrado) – Instituto Federal do Espírito Santo, Programa de Pós-graduação em Tecnologias Sustentáveis, Vitória, 2018.

1. Escória (Metalurgia). 2. Resíduos como material de construção. 3. Cimento Portland. 4. Sustentabilidade. 5. Engenharia de materiais. I. Galdino, André Gustavo de Sousa. II. Instituto Federal do Espírito Santo. III. Título.

CDD: 620.11

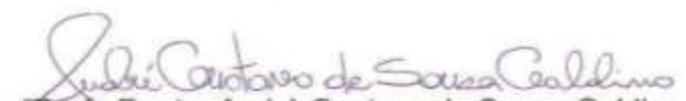
ANA CAROLINA DE OLIVEIRA DIEGUEZ

**UTILIZAÇÃO DA ESCÓRIA DE REATOR KAMBARA NA COMPOSIÇÃO DO
CIMENTO PORTLAND**

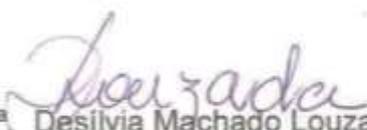
Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Sustentáveis do Instituto Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Sustentáveis.

Aprovada em 31 de agosto de 2018

COMISSÃO EXAMINADORA


Prof. Doutor André Gustavo de Sousa Galdino
Instituto Federal do Espírito Santo
Orientador


Profª. Doutora Márcia Regina Pereira Lima
Instituto Federal do Espírito Santo
Membro Interno


Profª. Drª Desilvia Machado Louzada
Instituto Federal do Espírito Santo
Membro Externo

RESUMO

O processo de produção de aço é um grande gerador de resíduos, com números de geração da ordem de 594 kg de resíduos por tonelada de aço produzido no Brasil, sendo que as escórias representam 71% dessa massa. A escória granulada de alto forno possui aplicação consolidada na produção de cimento, que demanda toda sua geração, porém para as escórias de aciaria ainda há um desbalanço entre geração e consumo que incita a busca por novas alternativas de aplicações. Tendo em vista o alto consumo energético da indústria do cimento e sua grande contribuição na emissão de dióxido de carbono (CO_2), o uso de resíduos de outros setores industriais, como a escória de reator *Kambara* (KR) pode ser uma oportunidade para minimizar o impacto ambiental deste setor tão importante para a economia mundial. A presente pesquisa avaliou a aplicabilidade da escória de KR como matéria-prima na fabricação de cimento *Portland*. Para tanto, foram avaliadas as características químicas e físicas da escória de KR e realizados ensaios em moinhos de bolas laboratoriais para determinação das condições de moagem necessárias para garantir a finura do produto final compatível com os cimentos comerciais. Foram preparadas três misturas adicionando a escória de KR moída no cimento *Portland* tipo III 40 (CP III 40) nas proporções de 5%, 15% e 30% e foram avaliados os parâmetros finura, expansibilidade Le Chatelier, tempo de pega e resistência à compressão. Concluiu-se que é possível a produção de um ligante capaz de atender aos critérios de finura, expansibilidade, tempo de pega e resistência à compressão para o CP III 25 utilizando-se 28,5% de clínquer, 63,2% de EGAF, 1,8% de gesso, 1,5% de material carbonático e 5% de adição de escória de KR, oferecendo uma destinação nobre e adequada a este resíduo siderúrgico.

Palavras-chave: Escória. Kambara. Cimento. Compressão. Expansibilidade.

ABSTRACT

The steel production process is a large waste generator, with generation numbers in the order of 594 kg of waste per ton of steel produced in Brazil, with slag representing 71% of that mass. The granulated blast furnace slag has a consolidated application in cement production, which demands all its generation, but there is still an imbalance between generation and consumption that incites the search for new alternatives of applications for steel slag. Given the high energy consumption of the cement industry and its major contribution to the emission of carbon dioxide (CO₂), the use of waste from other industrial sectors, such as the slag of the Kambara reactor (KR), may be an opportunity to minimize the environmental impact of this sector that is so important to the world economy. The present research evaluated the applicability of KR slags as a raw material in the manufacture of Portland cement. To achieve said purpose, the chemical and physical characteristics of the KR slag were evaluated and laboratory tests were performed using ball mills to determine the grinding conditions that are necessary to guarantee the fineness of the final product compatible with the commercial cements. Three mixtures were prepared by adding the KR slag ground in the Portland cement type III 40 (CP III 40) in proportions of 5%, 15% and 30% and the parameters were evaluated for fineness, Le Chatelier expansion, setting time and compressive strength. It was concluded that it is possible to produce a binder able to achieve the patterns of fineness, expansion, setting time and compressive strength to the CP III 25, using 28.5% clinker, 63.2% of GBFS 1.8 % of gypsum, 1,5% of carbonaceous material and 5% of KR slag, offering a noble and adequate destination for this steel residue.

Keywords: Slag. Kambara. Cement. Compression. Expansion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Fluxo de produção de aço | 14 |
| Figura 2 - Esquema de dessulfuração em carro torpedo | 15 |
| Figura 3 - Representação esquemática do KR | 16 |
| Figura 4 - Remoção da escória de KR por esquimagem | 16 |
| Figura 5 - Aplicações das escórias de aciaria | 17 |
| Figura 6 - Esquimagem da escória de KR | 18 |
| Figura 7 - Basculamento de escória no poço de resfriamento | 18 |
| Figura 8 - Classificação dos aglomerantes | 19 |
| Figura 9 - Fluxograma do processo de produção do cimento Portland | 20 |
| Figura 10 - Representação esquemática das etapas de hidratação do cimento | 23 |
| Figura 11 - Micrografia eletrônica de varredura de cristais de AFt e AFm em uma pasta de cimento | 25 |
| Figura 12 - Ordem de prioridade na gestão de resíduos | 26 |
| Figura 13 - Resistência à compressão de argamassas com vários percentuais de escória de dessulfuração | 28 |
| Figura 14 - Imagens de MEV da argamassa de cimento Portland comum e da mistura avaliada | 29 |
| Figura 15 - Imagens de MEV dos poros formados pela etringita no cimento Portland comum e no GKGB | 30 |
| Figura 16 - Escória de KR | 31 |
| Figura 17 - Fluxograma experimental adotado para o desenvolvimento da pesquisa .. | 33 |
| Figura 18 - Linha do tempo da fragmentação e interrupção de hidratação das pastas de cimento | 36 |
| Figura 19 - Determinação da massa específica da Escória de KR | 38 |
| Figura 20 - Quarteamento da amostra | 38 |
| Figura 21 - Ensaio de distribuição granulométrica da escória de KR | 39 |
| Figura 22 - Preparação das misturas de escória de KR com CP III 40 em betoneira ... | 41 |
| Figura 23 - Difratoograma de raios X da escória de KR | 43 |
| Figura 24 - TG e DSC da Escória de KR | 44 |
| Figura 25 - TG do Cimento CP III | 45 |

| | |
|--|----|
| Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura da escória de KR com aumentos de: (a) 500X; (b) 2000X; e (c) 10000X | 46 |
| Figura 27 - MEV dos locais selecionados para a geração dos espectros via EDS da escória de KR..... | 48 |
| Figura 28 - EDS da escória de KR: (a) espectro 8; e (b) espectro 9 | 49 |
| Figura 29 - Determinação da granulometria da Escória de KR antes da moagem... | 51 |
| Figura 30 - Distribuição granulométrica da escória de KR passante em 150 µm | 52 |
| Figura 31 - Difrátograma de raios-x das misturas M1 (c), M2 (b) 3 M3 (a) | 56 |
| Figura 32 - Difrátograma de raios-x das pastas das misturas M1, M2 e M3 aos 3, 7 e 28 dias de idade..... | 57 |
| Figura 33 - Análise microestrutural da evolução da hidratação das pastas de cimento das misturas 1, 2 e 3 com aumento de 2 mil vezes..... | 59 |
| Figura 34 - Análise microestrutural da evolução da hidratação das pastas de cimento das misturas 1, 2 e 3 com aumento de 10 mil vezes..... | 60 |
| Figura 35 - Massas retida e passante na peneira de 75 µm..... | 61 |
| Figura 36 - Comparação entre as resistências à compressão das misturas e os requisitos da NBR 16697 | 65 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Classificação dos tipos de cimento <i>Portland</i> segundo NBR 16697 | 21 |
| Tabela 2 - Limite de composição dos cimentos <i>Portland</i> | 21 |
| Tabela 3 - Composição percentual do cimento CP III utilizado | 32 |
| Tabela 4 - Análise química do cimento CP III 40 adquirido | 32 |
| Tabela 5 - Técnicas utilizadas nas análises químicas | 34 |
| Tabela 6 - Características do moinho BB10 utilizado na pesquisa..... | 40 |
| Tabela 7 - Resultados de análise química da escória de KR | 42 |
| Tabela 8 - Resultados da análise de pH da escória de KR | 50 |
| Tabela 9 - Resultados da determinação de massa específica da escória de KR | 50 |
| Tabela 10 - Classificação de agregados miúdos pelo módulo de finura | 51 |
| Tabela 11 - Limites da distribuição granulométrica do agregado miúdo | 52 |
| Tabela 12 - Condições de moagem da escória de KR | 53 |
| Tabela 13 - Composição final de cada mistura | 55 |
| Tabela 14 - Resultados do ensaio de finura das misturas M1, M2 e M3..... | 61 |
| Tabela 15 - Resultados dos ensaios de pasta de consistência | 62 |
| Tabela 16 - Resultados de início e fim de pega das misturas M1, M2 e M3 | 63 |
| Tabela 17 - Resultados dos ensaios de Expansibilidade Le Chatelier | 63 |
| Tabela 18 - Resultados de resistência à compressão das misturas M1, M2 e M3.... | 64 |

SUMÁRIO

| | | |
|---------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 10 |
| 2 | OBJETIVOS | 12 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL | 12 |
| 2.2 | OBJETIVO ESPECÍFICO | 12 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 13 |
| 3.1 | FABRICAÇÃO DO AÇO | 13 |
| 3.1.1 | Processamento da Escória | 16 |
| 3.2 | CIMENTO <i>PORTLAND</i> | 19 |
| 3.2.1 | Processo de Hidratação do Cimento <i>Portland</i> | 22 |
| 3.3 | RESÍDUOS SÓLIDOS | 25 |
| 3.4 | ESTUDOS DE APLICAÇÕES DE ESCÓRIA DE ACIARIA EM CIMENTO | 27 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 31 |
| 4.1 | MATÉRIAS-PRIMAS | 31 |
| 4.1.1 | Escória de KR | 31 |
| 4.1.2 | Cimento <i>Portland</i> tipo III 40 | 31 |
| 4.2 | MÉTODOS | 32 |
| 4.2.1 | Análise Química | 34 |
| 4.2.2 | Análise Mineralógica | 35 |
| 4.2.3 | Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial | 35 |
| 4.2.4 | Análise Microscópica | 36 |
| 4.2.5 | Determinação do pH | 37 |
| 4.2.6 | Determinação da Massa Específica | 37 |
| 4.2.7 | Análise Granulométrica | 38 |
| 4.2.8 | Moagem | 39 |
| 4.2.9 | Preparação das Misturas | 40 |
| 4.2.10 | Ensaio Físicos | 41 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 42 |
| 5.1 | CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS | 42 |
| 5.1.1 | Análise Química | 42 |
| 5.1.2 | Análise Mineralógica | 43 |

| | | |
|-------|---|----|
| 5.1.3 | Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial..... | 43 |
| 5.1.4 | Análise Microscópica | 46 |
| 5.1.5 | Determinação do pH..... | 49 |
| 5.1.6 | Determinação da Massa Específica | 50 |
| 5.1.7 | Análise Granulométrica..... | 50 |
| 5.1.8 | Moagem da Escória de KR..... | 53 |
| 5.2 | CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS | 54 |
| 5.2.1 | Análise Mineralógica | 55 |
| 5.2.2 | Análise Microestrutural | 58 |
| 5.2.3 | Determinação da Finura | 61 |
| 5.2.4 | Determinação da Pasta de Consistência Normal..... | 62 |
| 5.2.5 | Determinação do Tempo de Pega | 62 |
| 5.2.6 | Determinação da Expansibilidade Le Chatelier | 63 |
| 5.2.7 | Determinação da Resistência à Compressão | 64 |
| 6 | CONCLUSÕES | 67 |
| | REFERÊNCIAS | 70 |

1 INTRODUÇÃO

O aço com sua versatilidade, resistência e flexibilidade vem desempenhando papel de extrema importância na vida moderna. Pode ser encontrado em quase tudo que se tem contato no dia-a-dia, desde utensílios domésticos a transporte, construção civil, equipamentos eletrônicos, instrumentos de medicina, etc. A produção mundial de aço bruto em 2016 foi de aproximadamente 1,63 bilhão de toneladas (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2017); destas, 31,3 milhões de toneladas foram produzidas no Brasil, que ocupa o 11º lugar no ranking dos maiores exportadores mundiais, exportando para mais de 100 países (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2017). As principais aplicações do aço se dão nos setores de construção civil, automotivo e bens de capital.

O aço é um produto 100% reciclável; no entanto, deve ser dada atenção aos resíduos gerados ao longo do processo produtivo, visto que dados brasileiros referentes a 2015 mostram que para cada tonelada de aço produzida são gerados em média 594 kg de resíduos sólidos ao longo de todo o processo, totalizando 19,8 milhões de toneladas de resíduos gerados no Brasil nesse mesmo ano, dos quais 71% representam as escórias (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2016).

O uso comercial da escória de alto forno como aglomerante é conhecido desde 1865 na produção de blocos de alvenaria na Alemanha (KERSTEN, 1921 *apud* PEREIRA, 2010). A escória de alto forno quando resfriada rapidamente é convertida em partículas amorfas menores que 3 mm com propriedade hidráulica, sendo então chamada de escória granulada (LEYSER; CORTINA; MOREIRA, 2006) e apresenta aplicação consolidada na produção de cimento. Já as escórias de aciaria são principalmente aplicadas como base para pavimentação de estradas, porém ainda há um desbalanço entre a geração e consumo destas escórias que implica no incremento dos estoques dentro das empresas (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2016).

Na esfera da construção civil o cimento é um material que tem grande relevância econômica e social, dito como o componente mais importante da construção, sendo aplicado desde a construção de casas simples até sistemas complexos como centrais termelétricas e barragens. Por outro lado, o processo de produção do

cimento não é ambientalmente amigável levando em conta a grande emissão de gases de efeito estufa - cerca de 6% do dióxido de carbono (CO₂) gerado por atividades humanas no mundo é proveniente da produção de cimento - além do grande consumo energético e uso de recursos naturais não renováveis (RODRIGUES; JOEKES, 2011).

A indústria do cimento brasileira já vem trabalhando em prol de uma produção mais sustentável e tem alcançado números de excelência com a utilização de combustíveis alternativos e a adição de outros materiais como escória de alto forno e cinzas volantes à composição do cimento. Em 2012, como resultado desse trabalho, o Brasil atingiu a marca mundial de menor emissão específica de CO₂ por tonelada de cimento (SNIC, 2013).

O desequilíbrio entre geração e consumo das escórias de aciaria mencionado anteriormente incita a busca por novas alternativas de aplicações para estes materiais. Tendo em vista o alto consumo energético da indústria do cimento e sua grande contribuição na geração de dióxido de carbono (CO₂) (RODRIGUES; JOEKES, 2011), o uso de resíduos de outros setores industriais, como a escória de reator *Kambara* (KR) pode ser uma oportunidade para minimizar o impacto ambiental deste setor tão importante para a economia mundial. A escória de aciaria proveniente de conversor *Linz-Donawitz* (LD) já é utilizada na produção de cimento, porém, no que concerne ao uso da escória de KR, há poucos estudos disponíveis.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a aplicabilidade da adição de escória de KR na composição do cimento *Portland*.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Avaliar as características químicas e físicas da escória de KR;
- Determinar as condições de moagem necessárias para a escória de KR de forma a garantir a finura do produto final compatível os cimentos comerciais;
- Verificar a influência das adições de escória de KR na composição do cimento *Portland* nas proporções de 5%, 15% e 30% em massa, no que tange à expansibilidade;
- Verificar a influência das adições de escória de KR na composição do cimento *Portland* tipo III nas proporções de 5%, 15% e 30% em massa, referente ao tempo de pega;
- Verificar a influência das adições de escória de KR na composição do cimento *Portland* tipo III nas proporções de 5%, 15% e 30% em massa, no que diz respeito à resistência à compressão.

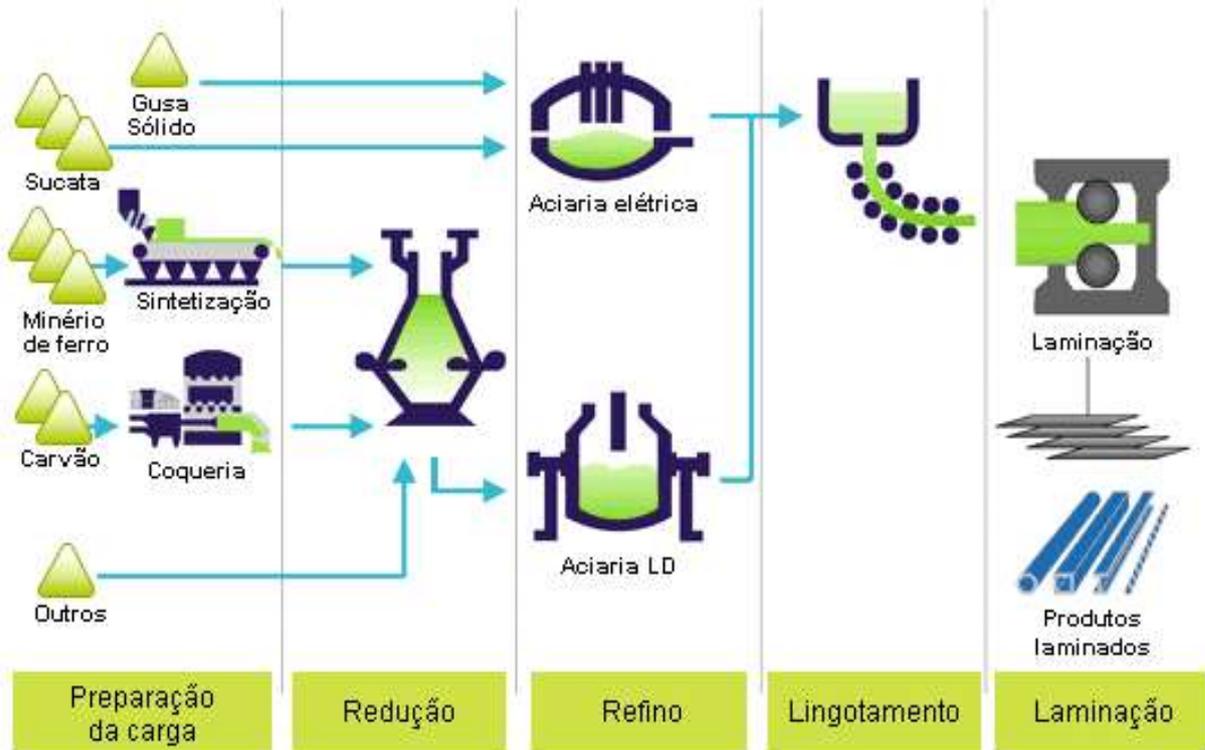
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FABRICAÇÃO DO AÇO

As usinas siderúrgicas podem ser classificadas como integradas ou semi-integradas. As integradas são aquelas que operam desde a redução, passando pelo refino e laminação. Já as usinas semi-integradas não possuem o processo de redução do minério de ferro, iniciando a produção do aço a partir da sucata metálica ou ferro gusa sólido adquirido de terceiros (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2015).

De maneira geral, o processo de produção do aço em uma usina integrada compreende cinco macro etapas: Primeiro a preparação do minério de ferro por meio de processo de aglomeração, e preparação do carvão através do aquecimento na coqueria para remoção dos voláteis, transformando-o em coque; em seguida o minério de ferro, juntamente com fundentes, passa por um processo de redução dos óxidos de ferro tendo o coque como agente redutor no alto forno, formando então o ferro gusa, com cerca de 4% de carbono e algumas impurezas; a terceira etapa abrange o processo de refino para remoção do excesso de carbono e impurezas como fósforo, enxofre e sílica, onde o ferro gusa é convertido em aço; a quarta e quinta etapas envolvem a conformação mecânica do aço em forma de placas ou tarugos e a laminação que resulta em bobinas, vergalhões, fios, etc. (CENTRO DE COPRODUTOS AÇO BRASIL, 2014). A Figura 1 ilustra cada etapa do processo de produção.

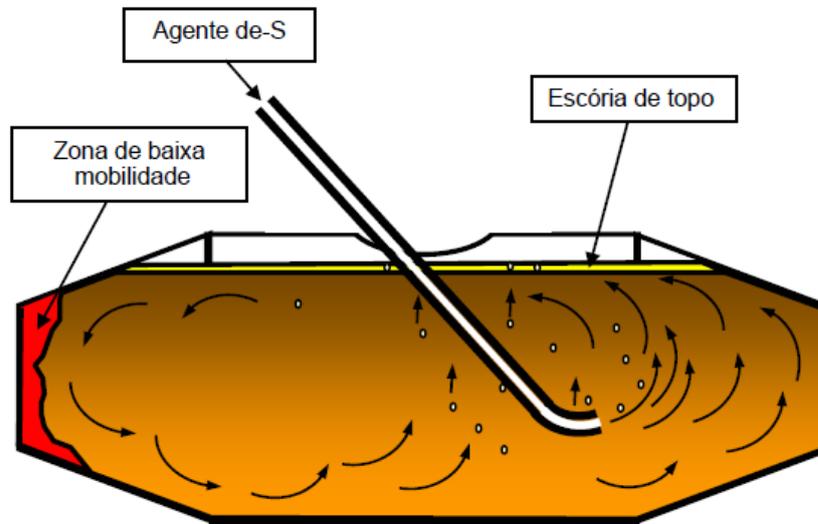
Figura 1 - Fluxo de produção de aço



Fonte: Instituto Aço Brasil (2015)

A presença de enxofre no aço é altamente indesejável, havendo limitações da ordem de 50 ppm para algumas aplicações. Sendo assim se faz necessário um processo de dessulfuração, que pode ocorrer tanto no ferro gusa quanto no aço; porém, a dessulfuração do ferro gusa líquido se mostra cerca de dez vezes mais eficiente que a do aço, além de apresentar menor custo operacional (NKK, 1999 *apud* KIRMSE, 2006). Desta forma, o ferro gusa gerado no alto forno, antes de seguir para o conversor LD, passa pelo processo de dessulfuração que pode ocorrer em carro torpedo (CT) - vagão ferroviário com formato de torpedo destinado ao transporte do ferro gusa líquido - ou em panela de transferência. A dessulfuração em CT é muito praticada em todo o mundo e consiste basicamente na injeção de mistura dessulfurante e gás inerte por meio de uma lança promovendo a agitação do banho e a reação de redução do enxofre. Entretanto, este método de dessulfuração apresenta dificuldade de homogeneização e conseqüentemente perda na eficiência devido à forma do CT (KIRMSE, 2006). A Figura 2 apresenta um esquema do processo de dessulfuração em CT.

Figura 2 - Esquema de dessulfuração em carro torpedo



Fonte: KIRMSE (2006)

Kirmse (2006) cita que há várias formas de realizar dessulfuração em panela de transferência, porém nesse trabalho será abordado somente o reator *Kambara* (KR), processo onde é gerada a escória de KR. Neste processo o ferro gusa líquido sofre vigorosa agitação mecânica através de uma pá rotativa imersa no banho, intensificando o contato da mistura dessulfurante com o ferro gusa e melhorando a cinética das reações. A Figura 3 ilustra o esquema do reator.

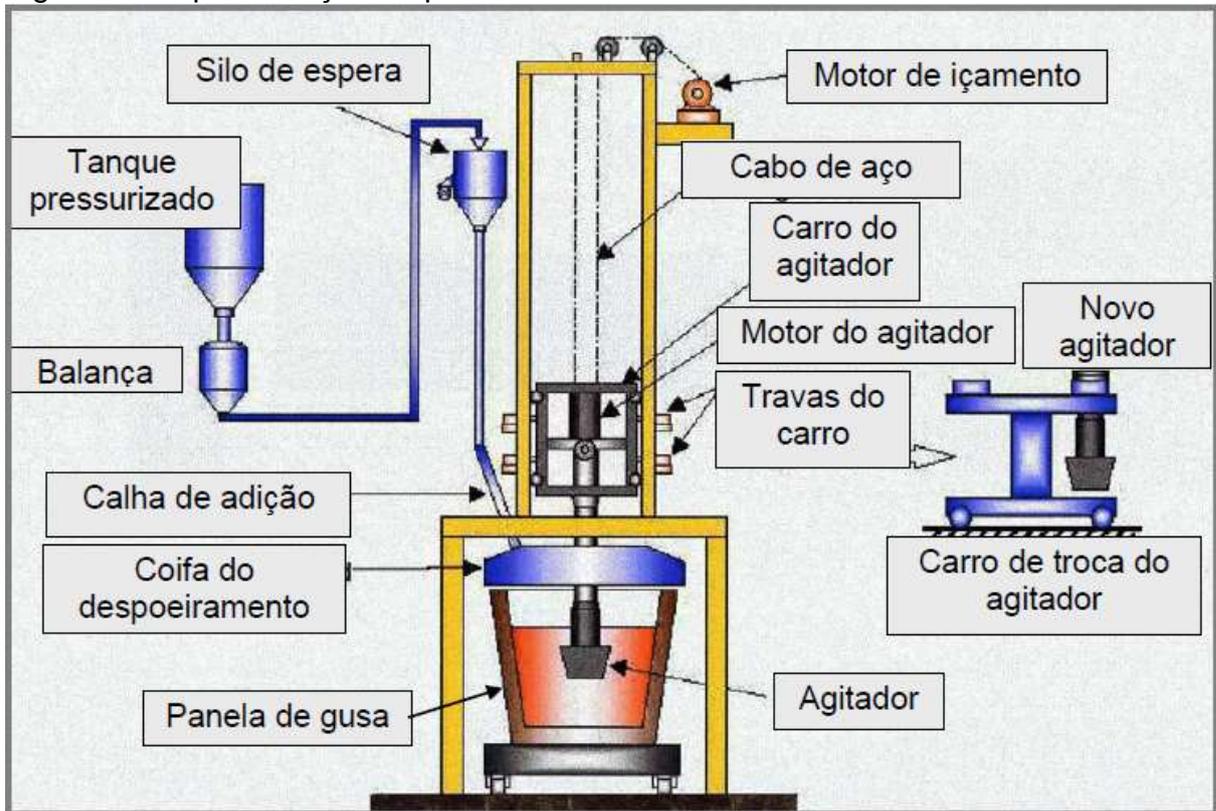
A reação de dessulfuração consiste na formação de sulfetos ou oxissulfetos sólidos estáveis que são removidos do ferro gusa líquido por meio da esquimagem (raspagem) da escória formada na superfície, impedindo a reversão do produto da reação e nova solubilização do enxofre no banho (TAKANO, 1997 *apud* KIRMSE, 2006). A reação de dessulfuração é dada pela Equação 1 e o processo de remoção da escória é ilustrado na Figura 4.



Segundo Kirmse (2006), vários materiais podem ser utilizados como agentes dessulfurantes, a exemplo do carbeto de cálcio (CaC_2), cal calcítica (CaO), carbonato de sódio (NaCO_3), magnésio metálico (Mg) ou calcário (CaCO_3), porém a cal calcítica se destaca por sua abundância e vantagem econômica. Sendo a cal o

principal agente dessulfurante empregado na ArcelorMittal Tubarão, a escória de KR apresenta alto teor de cálcio em sua composição.

Figura 3 - Representação esquemática do KR



Fonte: KIRMSE (2006)

Figura 4 - Remoção da escória de KR por esquimagem: (a) skimmer utilizado para remoção da escória de KR; e (b) processo de remoção da escória de KR....



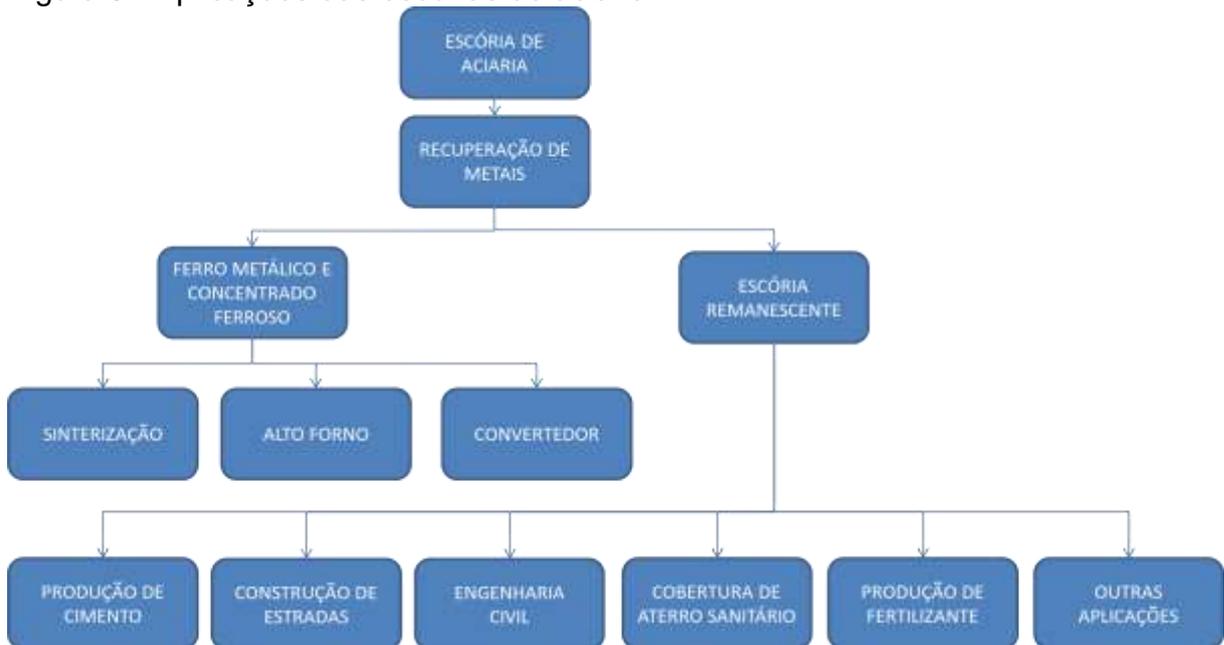
Fonte: Autoria própria (2018)

3.1.1 Processamento da Escória

As escórias de aciaria, incluindo nessa categoria a escória de dessulfuração, são portadoras de certa quantidade de sucata metálica, pelo fato do procedimento de remoção da escória durante a produção do aço não ser capaz de retirar somente a escória, arrastando também certa quantidade do metal líquido.

É comum em usinas siderúrgicas de todo o mundo lançar mão de tecnologias de processamento mineral, principalmente britagem, moagem, peneiramento e separação magnética para beneficiamento das escórias de aciaria visando recuperação do metal. Desta forma, a sucata metálica recuperada e o concentrado ferroso são utilizados como matéria-prima para sinterização, alto forno e aciaria e a escória beneficiada pode então ter aplicações fora da siderurgia, conforme apresentado na Figura 5 (SHEN; FORSSBERG, 2003).

Figura 5 - Aplicações das escórias de aciaria



Fonte: Adaptado de Shen; Forssberg (2003)

Tratando especificamente da escória de KR, após a esquimagem (raspagem) em um vasilhame denominado pote de escória (Figura 6) esta é transportada até o poço onde, ainda a alta temperatura, é vertida para resfriamento, conforme Figura 7.

Como dito por Shi *et al* (2004) o resfriamento da escória pode acontecer de diversas maneiras, tais como resfriamento natural ao ar, resfriamento por pulverização de água, resfriamento brusco com água ou com ar, etc., porém será ponderado apenas

o método de resfriamento por pulverização de água praticado na ArcelorMittal Tubarão.

Figura 6 - Esquimagem da escória de KR



Fonte: Silva (2012)

Figura 7 - Basculamento de escória no poço de resfriamento



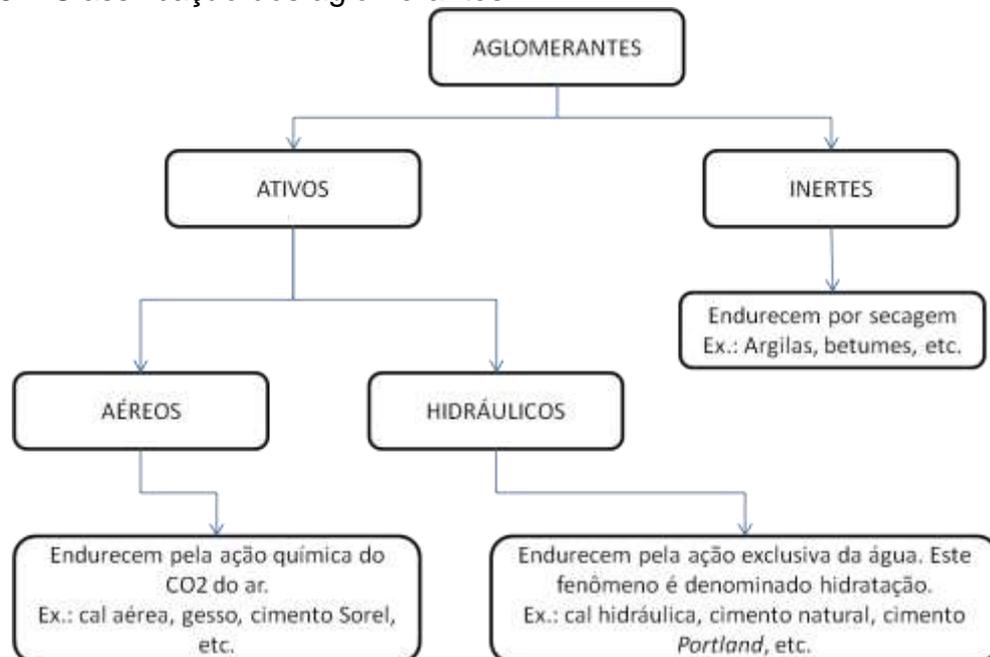
Fonte: Green Metals (2011)

Uma vez vertida no poço de resfriamento, é pulverizada água sobre a escória que é solidificada formando grãos menores que no resfriamento natural, tornando mais fácil o manuseio e recuperação de metais. As demais etapas compreendem a redução de tamanho da escória por meio de britagem e/ou moagem, que visa liberar o ferro metálico contido na escória e ajustar a granulometria; separação magnética, normalmente utilizando tambor magnético para recuperação da sucata metálica e concentrado ferroso; e classificação tanto da fração ferrosa quanto da escória para aplicação final (ARCELORMITTAL TUBARÃO, 2015; SHI et al., 2004).

3.2 CIMENTO PORTLAND

Segundo Alves (1980, p. 19), "Aglomerante é um material ligante, em geral pulverulento, que promove a união entre os grãos do material inerte (agregado)". Os materiais aglomerantes podem ser classificados quanto ao processo de endurecimento conforme Figura 8.

Figura 8 – Classificação dos aglomerantes



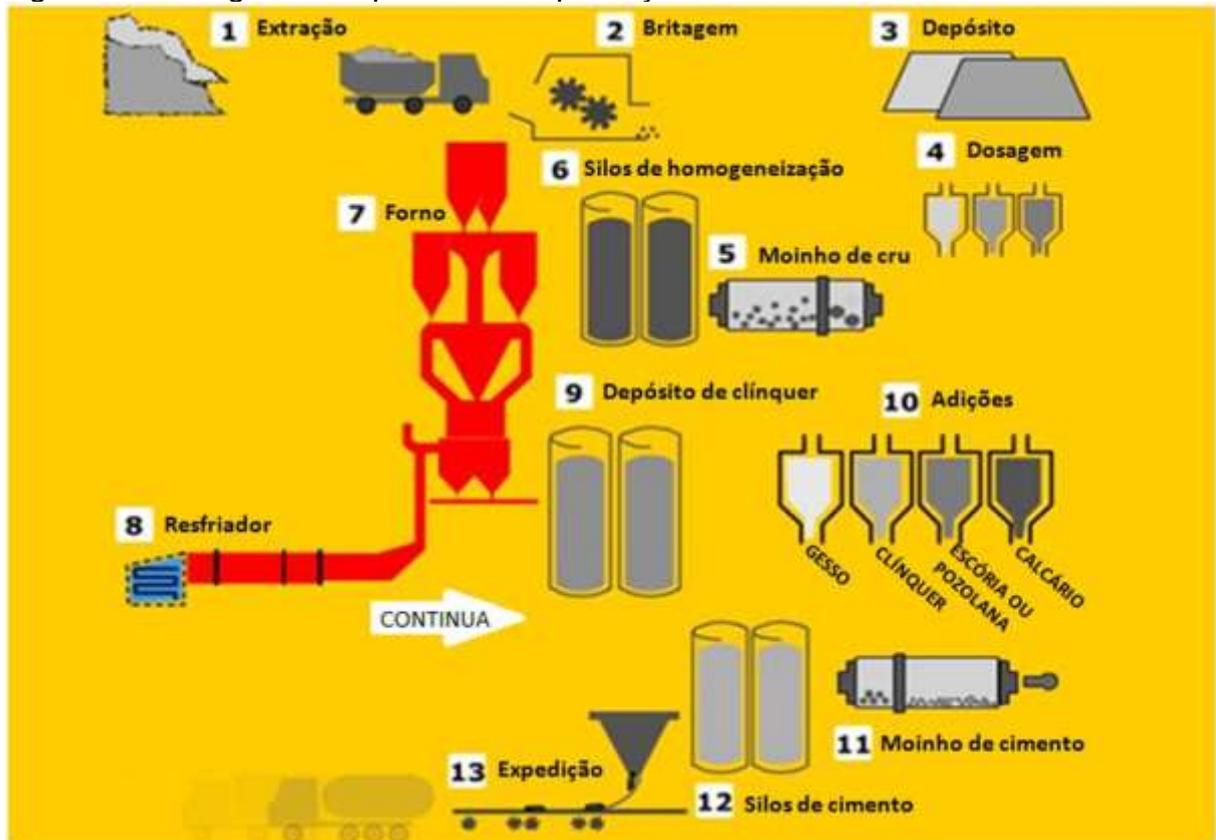
Fonte: Alves (1980)

O cimento *Portland* é um ligante hidráulico, constituído de silicatos e aluminatos de cálcio, que endurece em contato com água (NEVILLE; BROOKS, 2010). O nome cimento se origina do latim *Caementu* que significa "pedra natural de rochedos". O

material foi patenteado pelo inglês Joseph Aspdin em 1824 com o nome de cimento *Portland* por apresentar propriedades semelhantes às rochas das ilhas britânicas de *Portland* (GONZAGA, 2009).

O processo de produção do cimento *Portland* consiste basicamente na mistura em proporções adequadas de calcário e argila, ou outras fontes de sílica, alumina e óxido de ferro. A mistura moída é queimada a aproximadamente 1400°C resultando no clínquer, que por sua vez, misturado a certa quantidade de gesso e novamente moído, dá origem ao cimento *Portland* comum (NEVILLE; BROOKS, 2010; TAYLOR, 1998). Um fluxograma representativo do processo é apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Fluxograma do processo de produção do cimento Portland



Fonte: Blog do cimento (2015)

Vários tipos de cimento *Portland* podem ser utilizados na construção civil, variando entre eles os materiais adicionados ao clínquer que resultam em diferentes composições químicas e, conseqüentemente, propriedades físicas distintas (RODRIGUES; JOEKES, 2011). No Brasil a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) regulamenta os diferentes tipos de cimento *Portland* e suas

exigências químicas e físicas. A Tabela 1 apresenta as classificações dos tipos de cimento *Portland* e a Tabela 2 o limite de composição de cada matéria-prima.

Tabela 1 - Classificação dos tipos de cimento *Portland* segundo NBR 16697

| Designação normalizada (tipo) | Subtipo | Sigla | Classe de resistência | Sufixo |
|---|-------------------------------------|---------|--------------------------|--|
| Cimento <i>Portland</i> comum | Sem adição | CP I | | |
| | Com adição | CP I-S | | |
| Cimento <i>Portland</i> composto | Com escória granulada de alto forno | CP II-E | 25,32 ou 40 ^c | RS ^a ou BC ^b |
| | Com material carbonático | CP II-F | | |
| | Com material pozolânico | CP II-Z | | |
| Cimento <i>Portland</i> de alto-forno | - | CP III | | |
| Cimento <i>Portland</i> pozolânico | - | CP IV | | |
| Cimento <i>Portland</i> de alta resistência inicial | - | CP V | ARI ^d | |
| Cimento <i>Portland</i> branco | Estrutural | CPB | 25,32 ou 40 ^c | |
| | Não estrutural | CPB | - | - |

^a O sufixo RS significa resistente a sulfatos.

^b O sufixo BC significa baixo calor de hidratação.

^c As classes 25, 32 e 40 representam os valores mínimos de resistência à compressão aos 28 dias de idade, em megapascals (MPa), conforme método de ensaio estabelecido pela ABNT NBR 7215.

^d Cimento *Portland* de alta resistência inicial, CP V, que apresenta a 1 dia de idade resistência igual ou maior que 14 MPa, quando ensaiado de acordo com a ABNT NBR 7215.

Fonte: Adaptado de ABNT (2018)

Tabela 2 - Limite de composição dos cimentos *Portland* segundo NBR 16697

| Sigla | Clinker + sulfatos de cálcio (%) | Escória granulada de alto-forno (%) | Material pozolânico (%) | Material Carbonático (%) |
|-------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| CP I | 95 - 100 | 0 - 5 | 0 - 5 | 0 - 5 |
| CP I-S | 90 - 94 | 0 | 0 | 6 - 10 |
| CP II-E | 51 - 94 | 6 - 34 | 0 | 0 - 15 |
| CP II-F | 75 - 89 | 0 | 0 | 11 - 25 |
| CP II-Z | 71 - 94 | 0 | 6 - 14 | 0 - 15 |
| CP III | 25 - 65 | 35 - 75 | 0 | 0 - 10 |
| CP IV | 45 - 85 | 0 | 15 - 50 | 0 - 10 |
| CP V ^a | 90 - 100 | 0 | 0 | 0 - 10 |
| CPB | 75 - 100 | 0 | 0 | 0 - 25 |
| CPB | 50 - 74 | 0 | 0 | 26 - 50 |

^a No caso de cimento *Portland* de alta resistência inicial resistente a sulfatos (CP V ARI RS), podem ser adicionadas escórias granuladas de alto-forno ou materiais pozolânicos.

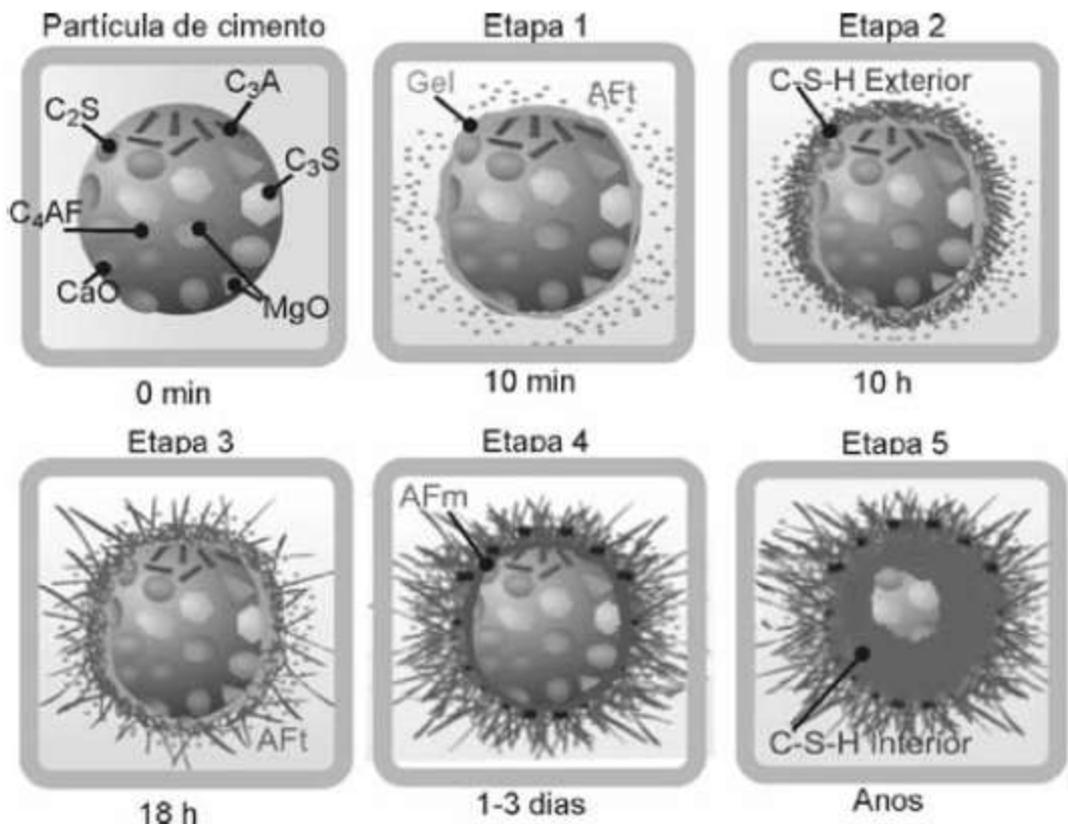
Fonte: Adaptado de ABNT (2018)

3.2.1 Processo de Hidratação do Cimento *Portland*

Os principais componentes do cimento *Portland* comum são os silicatos tricálcico e dicálcico, ou apenas C_3S e C_2S , termos utilizados para abreviar as fórmulas químicas $3CaO.SiO_2$ e $2CaO.SiO_2$ (RODRIGUES; JOEKES, 2011). A reação desses silicatos com água tem como produto um gel denominado silicato de cálcio hidratado, C-S-H, que é responsável pela maioria das propriedades dos materiais à base de cimento *Portland* (MANZANO; AYUELA; DOLADO, 2007). Nos cimentos *Portland* comuns o C_3S é a fase mais importante para o avanço da resistência até os 28 dias de cura (FERNANDEZ, 2008; TAYLOR, 1998). A Figura 10 apresenta um esquema das etapas de hidratação do cimento e a lista abaixo traz a nomenclatura das fases mais importantes nesse processo de hidratação:

- $C_3S = Ca_3SiO_5 = 3CaO.SiO_2 =$ silicato tricálcico
- $C_2S = Ca_2SiO_4 = 2CaO.SiO_2 =$ silicato dicálcico
- $C_3A = Ca_3Al_2O_6 = 3CaO.Al_2O_3 =$ aluminato tricálcico
- C = CaO
- S = SiO_2
- Š = SO_3
- A = Al_2O_3
- F = Fe_2O_3
- M = MgO
- H = H_2O
- N = Na_2O
- K = K_2O
- CH = $Ca(OH)_2$
- C-S-H = Silicato de cálcio hidratado
- C-A-H = Aluminato de cálcio hidratado
- $C_6AŠ_3H_{32} =$ Etringita = AFt = tri-sulfoaluminato de cálcio hidratado
- $3C_4AŠH_{12} =$ AFm = mono-sulfoaluminato de cálcio hidratado

Figura 10 - Representação esquemática das etapas de hidratação do cimento

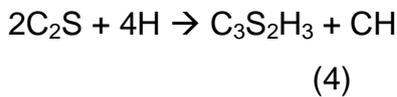
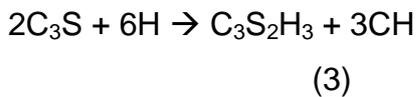
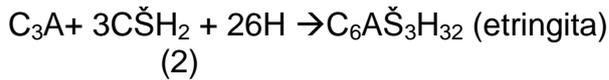


Fonte: Costa et al. (2009)

Devido à natureza multifásica do cimento, suas reações de hidratação são muito complexas, sofrendo ainda grande influência da distribuição do tamanho de partículas, relação água/cimento, composição química e mineralógica. O processo de hidratação é exotérmico e se inicia com a adição de água, desencadeando a solubilização dos sulfatos alcalinos que liberam os íons K^+ , Na^+ , e SO_4^{2-} , desprendendo grande quantidade de energia (etapa 1) (FERNANDEZ, 2008; QUARCIONI, 2008; TAYLOR, 1998).

A partir de então o C_3A , fase mais reativa entre os minerais do cimento, reage imediatamente com o sulfato de cálcio hidratado (gipsita), proveniente do gesso, dando origem a pequenas e espessas agulhas de etringita (AFt), conforme Equação 2. Sem a adição de gipsita a reação de hidratação do C_3A é tão rápida que pode provocar o endurecimento precoce da pasta de cimento e limitar suas aplicações (MEHTA; MONTEIRO, 2008; QUARCIONI, 2008; RODRIGUES; JOEKES, 2011b). Ocorre também nessa etapa a dissolução do C_3S e C_2S anidros (Equações 3 e 4)

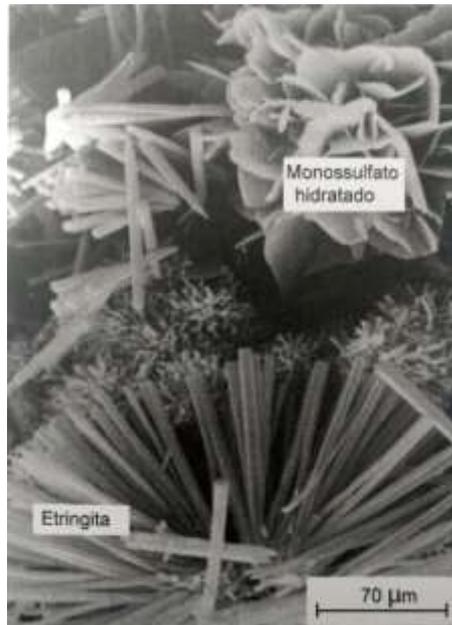
formando, ainda em pequena quantidade, o gel C-S-H na superfície dos grãos, identificado na Figura 10 por C-S-H exterior. A precipitação da etringita e do C-S-H ao redor das partículas de cimento impede a continuação da hidratação do cimento por minutos ou até horas, fenômeno que é conhecido como dormência (etapa 2) (QUARCIONI, 2008; ROMANO et al., 2016).



Na etapa 3 a camada de C-S-H na superfície dos grãos é rompida aumentando a velocidade das reações com a hidratação do C_3S e C_2S . A supersaturação iônica na fase aquosa contribui para a formação de C-S-H e CH, resultando na redução da concentração de Ca^{2+} na solução (QUARCIONI, 2008; ROMANO et al., 2016). Formam-se também cristais de etringita (AFt) mais compridos, resultados da reação secundária do C_3A com o sulfato de cálcio (TAYLOR, 1998). Ao longo da etapa 4 continuam a ocorrer as hidratações do C_3S e C_2S com diminuição da velocidade de reação por redução da mobilidade dos íons em solução, passando então a ocorrer reações no estado sólido (topoquímicas) (MEHTA; MONTEIRO, 2008; QUARCIONI, 2008). Pode-se observar ainda na etapa 4 a formação do mono-sulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm). Tal fase surge por meio da reação entre o C_3A e a etringita (AFt), de acordo com a Equação 5, em função da indisponibilidade de sulfato de cálcio no sistema (COSTA et al., 2009; MEHTA; MONTEIRO, 2008; QUARCIONI, 2008; TAYLOR, 1998). A Figura 11 exemplifica cristais de etringita e AFm em uma pasta de cimento.



Figura 11 - Micrografia eletrônica de varredura de cristais de AFt e AFm em uma pasta de cimento



Fonte: Mehta e Monteiro (2008)

A etapa 5 é caracterizada pelas reações de hidratação mais lentas, com anos de duração, com formação de C-S-H interior. Taylor (1998) cita que cerca de 70% do C_3S reage nos primeiros 28 dias e praticamente 100% reage com um ano de idade. Para o C_2S , que reage mais lentamente, em torno de 30% é consumido com 28 dias e 90% com um ano de idade.

3.3 RESÍDUOS SÓLIDOS

Segundo a ABNT (2004), por meio da norma NBR 10004:2004, resíduos sólidos são definidos como:

Resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções, técnica e economicamente, inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

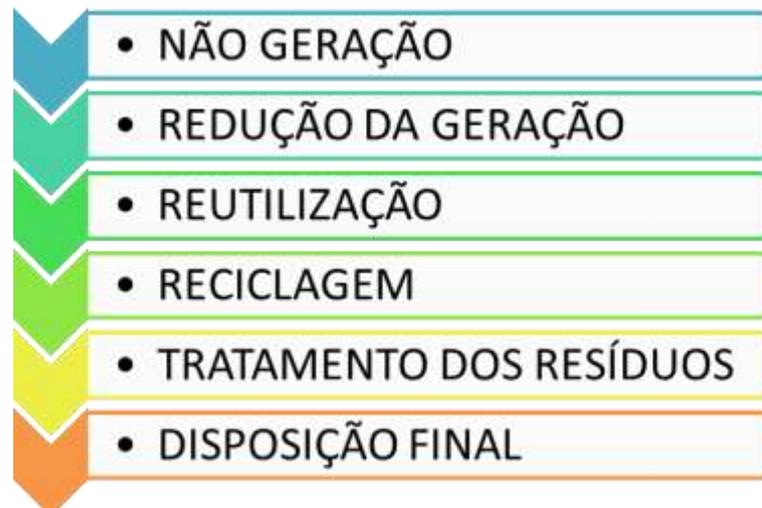
As características físicas, químicas e biológicas dos resíduos sólidos variam de acordo com sua origem, podendo estes ser classificados como classe I - perigosos, ou classe II - não perigosos. Os resíduos perigosos são aqueles que oferecem risco

à saúde pública ou ao meio ambiente ou que apresentem inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade. Já os resíduos classificados como não perigosos podem ainda ser divididos em duas categorias, Não Inertes (II A) ou Inertes (II B), dependendo da solubilidade dos constituintes em água. Os de classe II B não provocam alteração dos padrões de potabilidade da água, exceto cor, turbidez, dureza e sabor (ABNT, 2004). A escória de KR utilizada nessa pesquisa é classificada como resíduo classe II A, ou seja, não perigoso e não inerte, de acordo com dado técnico da ArcelorMittal Tubarão de 2011.

Haja vista que a gestão adequada dos resíduos é de interesse coletivo, é importante parar de encara-los como inservíveis e passar a valorizar estes que podem ser utilizados como matérias-primas em muitos processos. Assim sendo, em 2010 foi instituída a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que "reúne o conjunto de princípios, objetivos, instrumentos, diretrizes, metas e ações [...] com vistas à gestão integrada e ao gerenciamento ambientalmente adequado dos resíduos sólidos" (BRASIL, 2010).

Entre as diretrizes aplicáveis aos resíduos sólidos é estabelecida a ordem de prioridade no gerenciamento, conforme Figura 12 a fim de minimizar a geração de resíduos e maximizar o reaproveitamento destes.

Figura 12 - Ordem de prioridade na gestão de resíduos



Fonte: Autoria Própria (2018)

3.4 ESTUDOS DE APLICAÇÕES DE ESCÓRIA DE ACIARIA EM CIMENTO

Com objetivo de reduzir os impactos ambientais causados pela extração mineral e emissões de carbono, viabilizar aplicação para resíduos industriais e reduzir custos de disposição final, resíduos oriundos de outros processos industriais têm sido estudados para compor a mistura do cimento *Portland*. Tsakiridis *et. al.* (2008) identificaram que a adição de 10,5% de escória de aciaria proveniente do processo *Linz-Donawitz* (escória LD) na produção do clínquer não traz prejuízo ao produto, sendo uma alternativa de redução de custo para o processo. Chen *et. al.* (2010) avaliaram a aplicação de escória de dessulfuração, com tratamento prévio de moagem, peneiramento e separação magnética, como matéria-prima para produção de clínquer e concluíram que proporções preparadas com 10% desta escória tiveram um aumento no nível de alita (C_3S), constituinte mais expressivo no clínquer, e apresentaram boa moabilidade, contribuindo para a conservação de energia na produção de cimento.

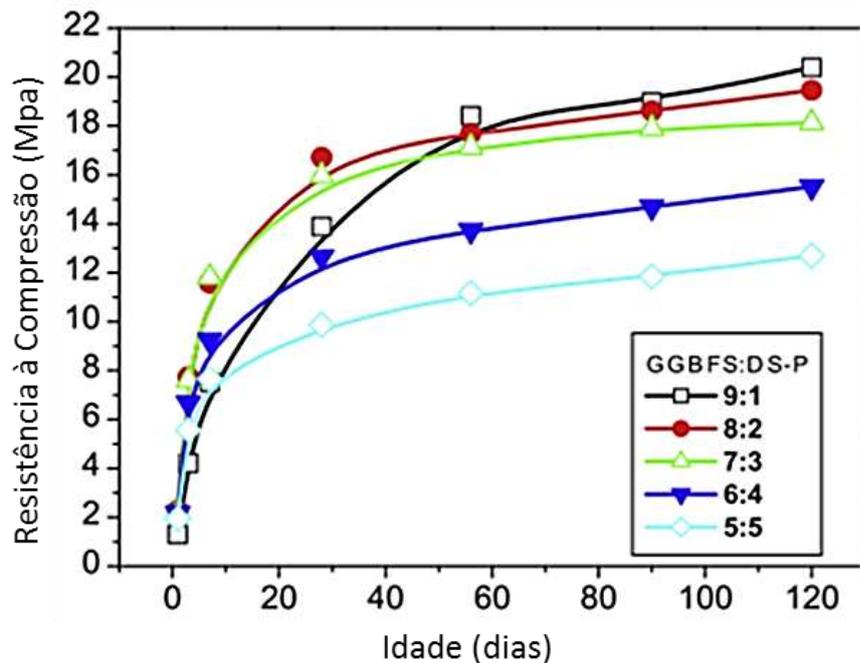
Por outro lado, para fins de adição pós clínquerização, Zhang *et. al.* (2011) relatam que a escória LD apresenta baixa atividade hidráulica devido ao seu resfriamento lento que torna inertes os silicatos de cálcio com propriedade cimentícia; portanto, a adição desta escória em misturas de cimento não contribui para o aumento da resistência à compressão. Entretanto, a incorporação de um ativador químico na mistura contendo 35% de clínquer e 30% de escória LD, além de escória de alto forno, cinzas volantes e gesso, mostrou aumento da ordem de 14% na resistência à compressão aos 28 dias e 7% na resistência a sulfatos, além de redução do calor de hidratação em 12% em relação ao cimento *Portland* comum.

LI *et. al.* (2011) calcinaram misturas de escória LD com escória de forno elétrico nas proporções em massa de 90:10, 85:15 e 80:20 às temperaturas de 1250°C, 1300°C e 1350°C. Os resultados mostram aumento da quantidade de alita nas misturas calcinadas, melhorando as propriedades cimentícias em relação à escória LD. A resistência à compressão de argamassas feitas com 30% da mistura calcinada (nas proporções 80:20 e 85:15 de escória LD e escória de forno elétrico, respectivamente) em substituição ao cimento comum se mostrou superior à argamassa padrão. Na mesma linha, Pinto Junior (2012) realizou a fusão de

misturas de escória LD e resíduo de granito ajustando a basicidade binária (CaO/SiO_2), e constatou que mantendo as condições de moagem industrial não foi possível alcançar a resistência à compressão requerida, que deveria ser de 40 MPa aos 28 dias, devido ao alto teor de FeO da escória LD; porém, com o aumento do tempo de moagem de 40 min para 58 min, foi possível superar a resistência do cimento de referência em 10%.

Kuo e Hou (2014) propuseram a ativação alcalina da escória granulada de alto forno utilizando pó de escória de dessulfuração, variando a concentração de escória de dessulfuração entre 10% e 50% em massa. Como pode ser observado na Figura 13, as misturas contendo 20% e 30% de escória de dessulfuração alcançaram a maiores resistências à compressão até 28 dias, porém a mistura contendo 10% de escória de dessulfuração ultrapassou as demais a partir dos 56 dias. Tal comportamento foi atribuído à baixa quantidade de íons OH^- para ativar as reações, ficando a resistência a cargo das reações pozolânicas da escória granulada de alto forno por si só, que são mais significativas em idades mais tardias.

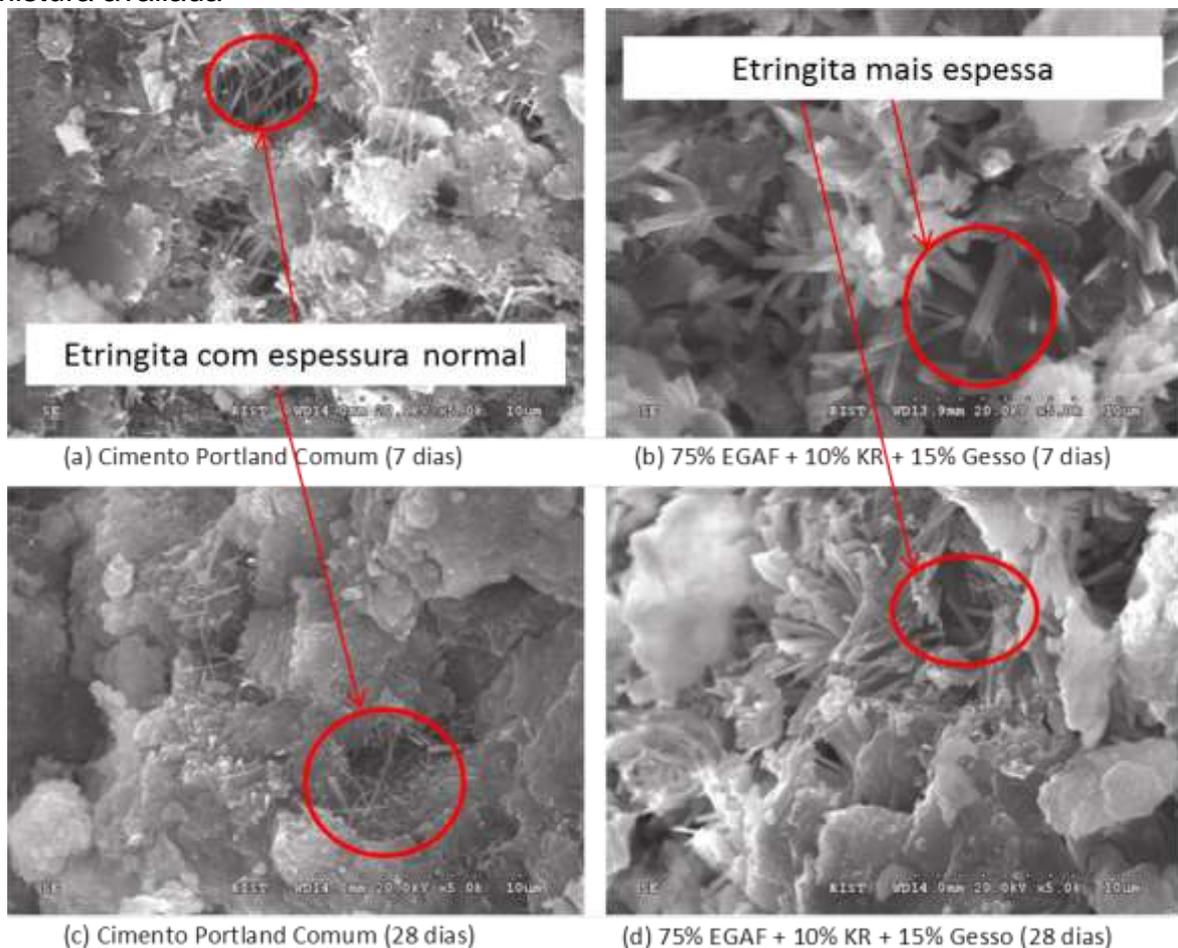
Figura 13 - Resistência à compressão de argamassas com vários percentuais de escória de dessulfuração



Fonte: Kuo e Hou (2014)

Um pouco mais tarde Cho (2016) também estudou a produção de um ligante livre de cimento utilizando escória de KR e escória granulada de alto forno (EGAF), porém adicionando gesso na composição. A escória de KR foi aplicada como um ativador alcalino para a EGAF, tendo em vista seu elevado pH que viabiliza a eluição dos íons de cálcio, silício e alumínio e conseqüentemente a formação de silicatos de cálcio hidratados, aluminatos de cálcio hidratados e silico-aluminatos de cálcio hidratados. Foram observados resultados promissores de resistência à compressão, sobretudo na mistura contendo 75% de EGAF, 10% de escória KR e 15% de gesso que apresentou resistência similar à do cimento comum aos 28 dias e superior aos 56 e 91 dias. Tal aumento de resistência se deve principalmente à formação da etringita ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$) com espessura maior que o normalmente observado no cimento comum, que contribui para a estabilidade estrutural e aumento da densidade. A Figura 14 apresenta a diferença da etringita formada no cimento *Portland* comum e na mistura avaliada aos 7 e 28 dias.

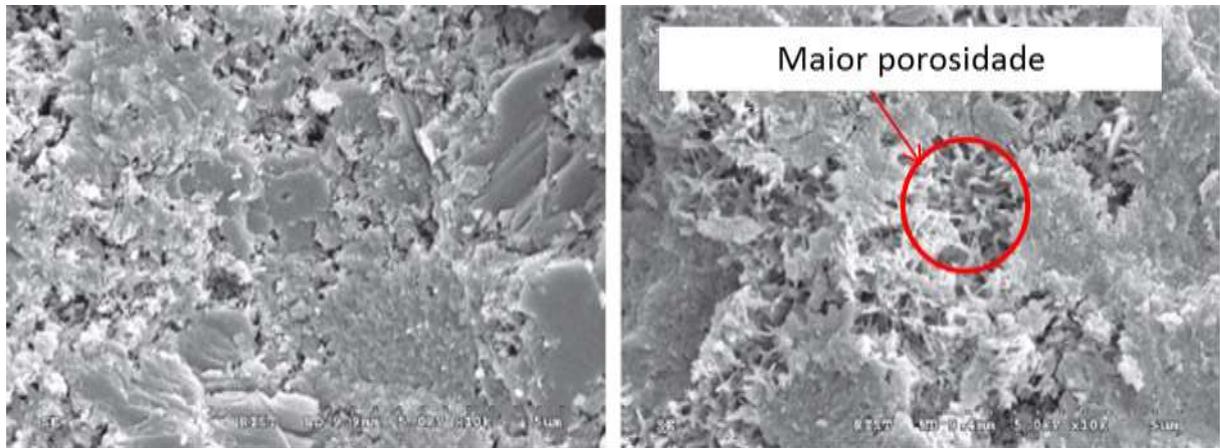
Figura 14 - Imagens de MEV da argamassa de cimento Portland comum e da mistura avaliada



Fonte: Cho (2016)

Dando continuidade ao estudo, Cho e Choi (2016) avaliaram as propriedades químicas e físicas do concreto preparado a partir do ligante a base de EGAF, escória de KR e gesso, nomeado então como concreto GKGB. Foi observado que a resistência à compressão do concreto GKGB composto por 75% EGAF + 10% escória de KR + 15% gesso alcançou nível similar ao do concreto preparado com 50% cimento *Portland* padrão + 50% EGAF (cimento de escória). Além disso, o calor de hidratação do concreto GKGB composto por 75% EGAF + 10% escória de KR + 15% gesso foi muito menor, porém a retração de secagem foi 30% maior aos 130 dias e a porosidade e absorção também foram consideravelmente maiores. Os resultados sugerem que a etringita mais espessa formada, já identificada no primeiro estudo, apesar de proporcionar estabilidade estrutural, apresenta elevadas quantidades de poros menores que 10 nm, mostrados na Figura 15, que implicam no aumento da porosidade, da absorção e consequentemente da retração de secagem.

Figura 15 - Imagens de MEV dos poros formados pela etringita no cimento Portland comum e no GKGB



(a) Concreto de Cimento Portland Comum

(b) GKGB (91 dias)

(91 dias)

Fonte: Cho; Choi (2016)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS

4.1.1 Escória de KR

A escória de KR, apresentada na Figura 16, foi cedida pela empresa ArcelorMittal Tubarão que encontra-se em Serra/ES. Foram disponibilizados 100 kg do material previamente beneficiado por meio de peneiramento e separação magnética para remoção do ferro. A faixa granulométrica da escória fornecida está entre 0 e 5 mm.

Figura 16 - Escória de KR



Fonte: Autoria Própria (2018)

4.1.2 Cimento *Portland* tipo III 40

O cimento *Portland* tipo III 40 (CP III 40) foi utilizado como base para a realização das adições da escória de KR, tendo em vista que este tipo de cimento já é constituído de clínquer, gesso, escória granulada e material carbonático. Para tanto,

foi adquirido no mercado um saco de cimento da marca Lafarge-Holcim, apresentando data de envase em 31/01/2018 e número de Lote AV10 - E1PZ1. Na Tabela 3 estão relacionados os percentuais em massa de cada matéria-prima do cimento e na Tabela 4 a composição química do cimento, dados fornecidos pelo próprio fabricante.

Tabela 3 - Composição percentual do cimento CP III utilizado

| Clinker | EGAF | Gesso | Material Carbonático |
|---------|-------|-------|----------------------|
| 30,0% | 66,5% | 1,9% | 1,6% |

Nota: EGAF = Escória granulada de alto forno.

Fonte: Lafarge-Holcim (2018)

Tabela 4 – Análise química do cimento CP III 40 adquirido

| Composição Química | % em massa |
|--------------------------------|------------|
| Al ₂ O ₃ | 8,29 |
| CaO total | 50,5 |
| K ₂ O | 0,35 |
| MgO | 4,77 |
| SiO ₂ | 31,7 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,71 |
| SO ₃ | 2,20 |

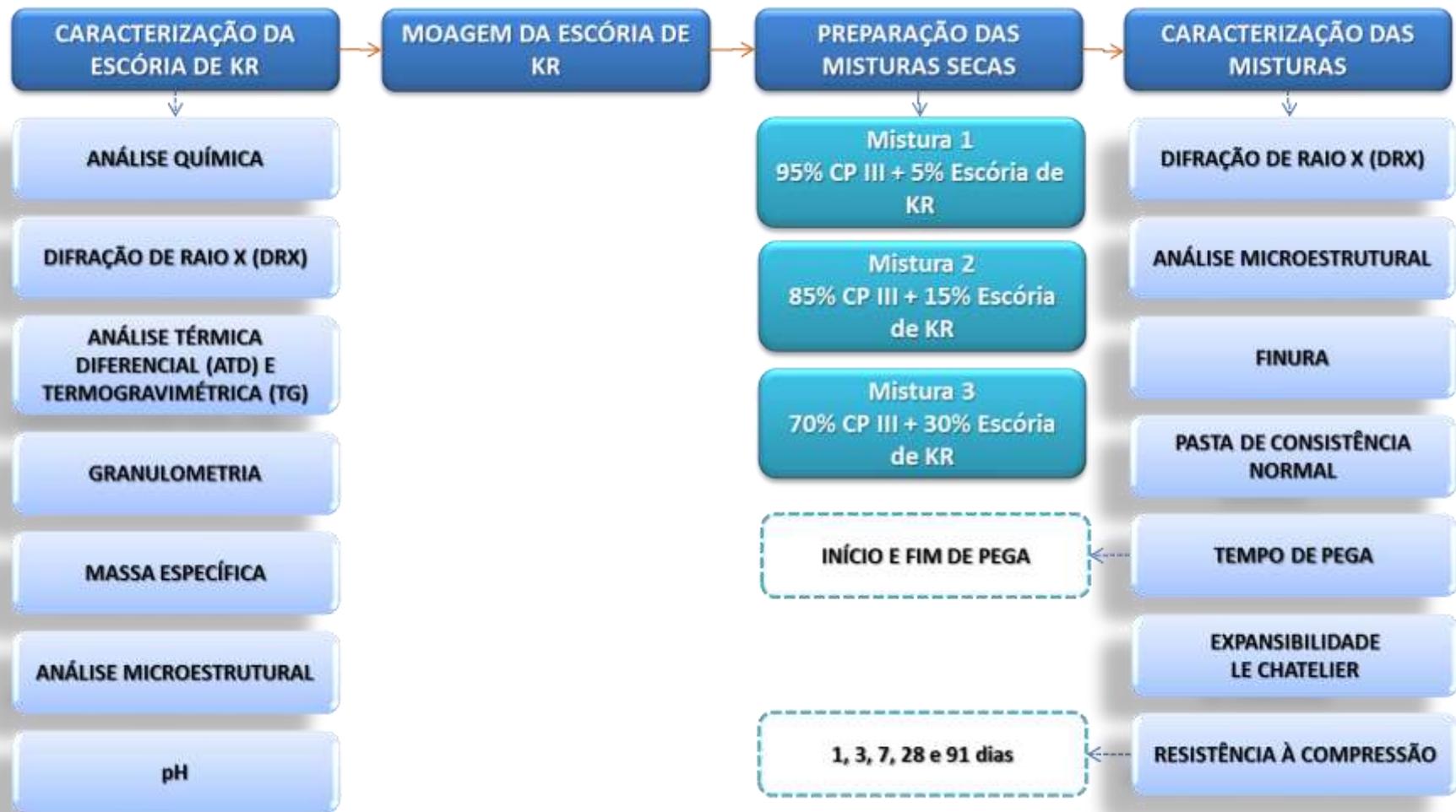
Fonte: Lafarge-Holcim (2018)

4.2 MÉTODOS

O fluxo experimental adotado para o desenvolvimento da pesquisa é apresentado na Figura 17. Cada etapa descrita no fluxograma está descrita nos tópicos subsequentes deste capítulo.

Diversos ensaios foram realizados a fim de conhecer as características químicas, físicas, mineralógicas e microestruturais da escória de KR, do Cimento CPIII 40 e das três misturas preparadas, conforme apresentado na Figura 17.

Figura 17 - Fluxograma experimental adotado para o desenvolvimento da pesquisa



Fonte: Autoria Própria (2018)

4.2.1 Análise Química

As análises químicas foram realizadas no Laboratório Químico da ArcelorMittal Tubarão utilizando as técnicas e equipamentos listados na Tabela 5.

Tabela 5 - Técnicas utilizadas nas análises químicas

| Componentes | Via Analítica | Equipamento/Modelo |
|--------------------------------|---------------------|--------------------|
| Al ₂ O ₃ | Fluorescência de RX | THERMO ARL9900 |
| CaO | Fluorescência de RX | THERMO ARL9900 |
| MgO | Fluorescência de RX | THERMO ARL9900 |
| MnO | Fluorescência de RX | THERMO ARL9900 |
| P ₂ O ₅ | Fluorescência de RX | THERMO ARL9900 |
| SiO ₂ | Fluorescência de RX | THERMO ARL9900 |
| C total | Combustão | LECO CS444 |
| S total | Combustão | LECO CS444 |
| Fe ^o | Volumetria | - |
| FeO | Volumetria | - |
| Fe total | Volumetria | - |
| MgO | ICP OES | THERMO iCAP 7000 |
| ZnO | ICP OES | THERMO iCAP 7000 |
| Na ₂ O | ICP OES | THERMO iCAP 7000 |
| K ₂ O | ICP OES | THERMO iCAP 7000 |

Fonte: Autoria própria (2018)

Além dos ensaios citados na Tabela 5, determinou-se também o percentual de perda ao fogo por gravimetria, conforme NBR NM 18 (ABNT, 2012a). Uma descrição breve das técnicas citadas na Tabela 5 é apresentada nos tópicos a seguir.

4.2.1.1 Fluorescência de raios X

Quando uma amostra é irradiada por um feixe de raios X, os átomos na amostra geram raios X com comprimento de onda e energia característicos de cada elemento. Sendo assim, a análise qualitativa é realizada pela avaliação do comprimento de onda dos raios X e a concentração do elemento pode ser determinada pela intensidade desses raios X (SKOOG et al., 2002). A preparação da amostra consiste na fusão ou prensagem da amostra pulverizada.

4.2.1.2 Combustão

A técnica é utilizada para determinação de carbono e enxofre totais. Para tanto a amostra é submetida a uma atmosfera de oxigênio em temperatura de

aproximadamente 1350°C, que provoca a combustão da amostra e todo o material presente passa por um processo de oxirredução, liberando carbono e enxofre sob a forma de CO₂ e SO₂. O gás liberado passa através de células de infravermelho que quantificam o CO₂ e SO₂ liberados pela amostra.

4.2.1.3 Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)

Nessa técnica a amostra é ionizada por meio de um plasma indutivo de argônio, com temperatura entre 7.000 e 10.000 K, e seus átomos excitados emitem radiação eletromagnética na região do espectro visível e ultravioleta. Assim como na fluorescência de raios X, a radiação emitida possui comprimento de onda específico para cada elemento e é quantificada por meio da intensidade (HILL, 2007). A digestão ácida da amostra é necessária antes do ensaio.

4.2.2 Análise Mineralógica

Na difração de raios X, um feixe de raios X de alta intensidade incide na amostra em pó e através da rotação da amostra a uma velocidade pré-determinada obtém-se o registro dos planos cristalográficos da amostra. Através do comprimento de onda das radiações X é possível determinar os valores das distâncias interplanares para cada banda de difração e assim determinar as estruturas cristalinas presentes na amostra. As análises foram realizadas no Instituto Federal do Espírito Santo – *Campus* Vitória, utilizando o equipamento da marca Bruker, modelo D8 Advance.

4.2.3 Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial

A Termogravimetria, TG, mede a variação de massa de uma amostra, resultado de transformações físicas ou químicas, quando submetida a gradiente de temperatura controlado, enquanto a Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC, mede a diferença de energia entre a amostra e um material de referência termicamente inerte necessária para manter ambos à mesma temperatura (MOTHE; AZEVEDO, 2009). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais do IFES - *Campus* Vitória utilizando o Equipamento Netzch, modelo STA 449 F3 Jupiter. As

amostras foram submetidas a uma rampa de temperatura até 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de ar.

4.2.4 Análise Microscópica

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada na escória de KR para verificação da morfologia e verificação da distribuição das partículas. Já nas pastas de cimento feitas com cada mistura, a análise microestrutural foi realizada para avaliar a evolução da hidratação com o passar dos dias. A preparação das pastas foi realizada de acordo com a norma NBR 16606 – Determinação da pasta de consistência normal (ABNT, 2017a), considerando os resultados da relação água:cimento obtidos para cada mistura no ensaio de consistência normal.

As pastas de cada mistura foram moldadas em agulhas de Le Chatelier, apenas para obter corpos de prova pequenos. Tais corpos de prova foram mantidos em água saturada de cal e uma peça de cada mistura foi retirada aos 3, 7 e 28 dias, conforme Figura 18. As peças foram quebradas com martelo e alguns fragmentos pequenos foram separados para análise microscópica. Visando interromper o processo de hidratação nas idades citadas, os fragmentos das pastas foram imersos em acetona por 24h, secados em estufa e guardados em dessecador até o dia da análise (BIGNO et al., 2005; LANA, 2017; SALES et al., 2014).

Figura 18 - Linha do tempo da fragmentação e interrupção de hidratação das pastas de cimento



Nota: M1 = mistura 1; M2 = mistura 2; M3 = mistura 3.

Fonte: Autoria Própria (2018)

Para todas as análises microestruturais foi utilizado o equipamento da marca Zeiss, modelo EVO MA10, do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise do IFES - *Campus* Vitória. Foram realizados três aumentos: 500X, 2000X e 10000X. O aumento de 500X foi realizado para uma análise geral de distribuição das partículas, enquanto os aumentos de 2000X e 10000X foram realizados para verificação da morfologia e das fases presentes em cada coproduto.

Adicionalmente, foi realizada espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para avaliar a composição elementar da amostra na forma de espectros, onde os elementos individuais podem ser identificados. Dessa forma, os espectros são capazes de proporcionar uma caracterização qualitativa da amostra.

4.2.5 Determinação do pH

O pH da escória foi determinado de acordo com os critérios da ABNT NBR 10.004 (ABNT, 2004) no Laboratório de Meio Ambiente da ArcelorMittal Tubarão. Foram feitas duas determinações e calculada a média aritmética.

4.2.6 Determinação da Massa Específica

A determinação da massa específica da escória de KR foi realizada pela Kaeme Engenharia, conforme a norma NBR NM 45:2006 (ABNT, 2006). A Figura 19 ilustra o processo de determinação da massa específica.

Figura 19 - Determinação da massa específica da Escória de KR



Fonte: Autoria Própria (2018)

4.2.7 Análise Granulométrica

Para determinação da distribuição granulométrica da escória de KR foi realizado previamente o quarteamento da amostra com um divisor do tipo Jones, conforme apresentado na Figura 20.

Figura 20 - Quarteamento da amostra



Fonte: Autoria Própria (2018)

A distribuição granulométrica da escória foi realizada conforme a norma NBR NM 248:2003 (ABNT, 2003), utilizando agitador de peneiras PRODUTEST, peneira de 6,3 mm da série intermediária, conjunto de peneiras da série normal de 4,8 mm a 0,15 mm, tampa e fundo de peneiras, conforme Figura 21.

Figura 21 - Ensaio de distribuição granulométrica da escória de KR



Fonte: Autoria Própria (2018)

Tanto o quarteamento quanto o ensaio de granulometria foram realizados no Laboratório de Betume, Solos e Concreto do Instituto Federal do Espírito Santo - *Campus Vitória*. Adicionalmente, foi determinada a distribuição volumétrica do tamanho de partículas da escória de KR na fração passante em 150 μm . Para tanto foi utilizado o equipamento Mastersizer Hydro 2000 UM da Malvern, do Laboratório de Cerâmicos do IFES - *Campus Vitória*.

4.2.8 Moagem

Para moagem da escória de KR, foram realizados ensaios empíricos utilizando moinho de bolas do Laboratório de Cerâmicos do IFES - *Campus Vitória*, da marca Marconi, com jarro de aço revestido internamente com alta alumina, apresentando diâmetro interno de 17 cm e comprimento de 23 cm e os corpos moedores (bolas)

utilizados também são confeccionadas com alta alumina. Foram variados os parâmetros tempo, tamanho de bolas e velocidade de rotação, objetivando a finura da escória moída compatível com o critério estabelecido na NBR 16697 (ABNT, 2018), que é no máximo 8% de resíduo na peneira de 75 μm . Após cada teste de moagem a escória foi peneirada com malha de 150 μm e 75 μm para avaliação da eficiência da moagem.

Uma segunda etapa de teste foi realizada no moinho de laboratório da marca Engins Segor, modelo BB10 de uma fábrica de cimento da Lafarge-Holcim e as características do moinho estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6 - Características do moinho BB10 utilizado na pesquisa

| Características | | UNIDADE | Moinho BB10 |
|--------------------------|-------|---------|---------------|
| Velocidade de rotação | | rpm | 52 |
| Diâmetro interno | | mm | 400 |
| Comprimento | | mm | 120 |
| Carga de bolas de aço | 50 mm | kg | 4,5 \pm 0,1 |
| | 30 mm | kg | 3,0 \pm 0,1 |
| | 25 mm | kg | 2,5 \pm 0,1 |
| Granulometria de entrada | | mm | < 3,15 |
| Carga de entrada | | kg | 1 |

Fonte: Autoria própria (2018)

4.2.9 Preparação das Misturas

Foram preparados 10 kg de cada uma das três misturas com proporções diferentes de adição da escória de KR conforme estabelecido abaixo:

- Mistura 1: 95% CP III + 5% escória de KR
- Mistura 2: 85% CP III + 15% escória de KR
- Mistura 3: 70% CP III + 30% escória de KR

As misturas foram realizadas em betoneira como apresentado na Figura 22. A abertura de alimentação da betoneira foi fechada com plástico filme e cada mistura foi homogeneizada por 5 min. Na sequência cada mistura foi transferida para uma

sacola plástica envolta em saco de rafia e identificada como M1, M2 e M3, representando Mistura 1, Mistura 2 e Mistura 3, respectivamente.

Figura 22 – Preparação das misturas de escória de KR com CP III 40 em betoneira



Fonte: Autoria Própria (2018)

4.2.10 Ensaios Físicos

Para avaliação do desempenho das misturas foram realizados ensaios físicos fundamentais para cimento *Portland*. Os ensaios realizados estão listados a seguir, bem como as respectivas normas utilizadas:

- Índice de Finura - NBR 11579 (ABNT, 2012).
- Pasta de Consistência Normal - NBR 16606 (ABNT, 2017a).
- Tempos de Pega - NBR 16607 (ABNT, 2017b).
- Expansibilidade Le Chatelier - NBR 11582:2016 (ABNT, 2016).
- Resistência à Compressão - NBR 7215:1996 (ABNT, 1996).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

5.1.1 Análise Química

A Tabela 7 apresenta os resultados das análises químicas da escória de KR, realizadas conforme as técnicas mencionadas no item 4.2.1. Ao analisar os resultados observa-se que a escória KR possui cerca de 60% da sua composição concentrada entre os compostos CaO e SiO₂, além de 16% de ferro total ainda remanescente do processo de separação magnética, que se distribui como: 6,74% de Fe⁰; 6,66% de FeO e 11,68% de Fe₂O₃. Outros 18,3% da composição química da escória de KR foram identificados na perda ao fogo e foram melhor averiguados na análise termogravimétrica (item 5.1.3). Diferente de Kuo e Hou (2014) e Cho (2016) que encontraram concentrações de CaO de 66,16% e 62,21%, respectivamente, a escória de KR utilizada nessa pesquisa apresentou concentração de CaO consideravelmente menor (47,8%). Através da relação CaO/SiO₂ classifica-se a escória em básica (>1) ou ácida (<1). Para a escória de KR esse valor é igual a 2,99, com isso conclui-se que se trata de uma escória básica (GUMIERI, 2002).

Tabela 7 - Resultados de análise química da escória de KR

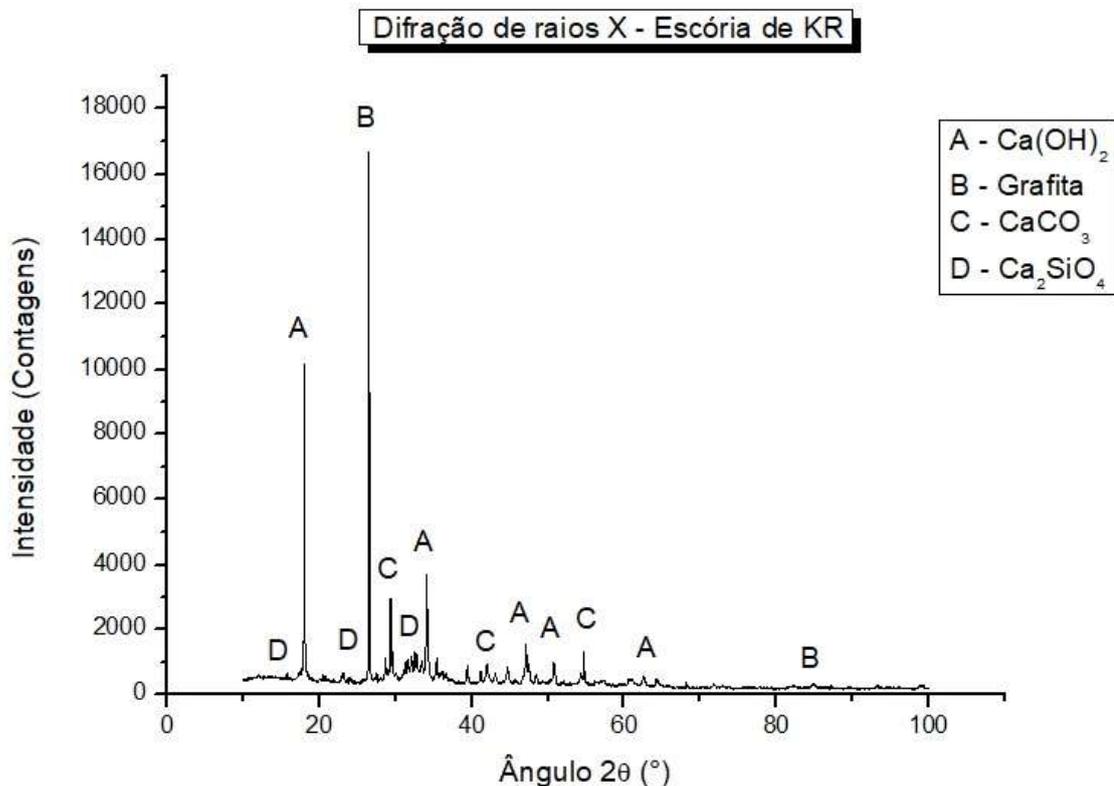
| Composição Química | Escória de KR (% em massa) |
|--------------------------------|-------------------------------|
| CaO total | 47,8 |
| Perda ao fogo | 18,3 |
| Fe total | 16,0 |
| SiO ₂ | 12,3 |
| Fe ⁰ | 6,74 |
| FeO | 6,66 |
| Al ₂ O ₃ | 4,5 |
| C total | 4,2 |
| MgO | 3,8 |
| S total | 1,25 |
| MnO | 1,04 |
| P ₂ O ₅ | 0,24 |
| Na ₂ O | 0,12 |
| K ₂ O | 0,034 |
| ZnO | 0,0031 |

Fonte: Autoria própria (2018)

5.1.2 Análise Mineralógica

A Figura 23 apresenta o difratograma de raios X da escória de KR. Observa-se que a escória de KR é um material cristalino, com os principais picos de Ca(OH)_2 , grafita, CaCO_3 e Ca_2SiO_4 . A estrutura cristalina, nesse caso, influencia reduzindo a atividade hidráulica, pois materiais cristalinos apresentam pequena atividade hidráulica, enquanto materiais amorfos possuem alta atividade hidráulica (FERNANDES, 2010; GUMIERI, 2002; KOUROUNIS; TSIVILIS; TSAKIRIDIS, P.E. PAPADIMITRIOU, G.D. TSIBOUKI, 2007; PACHECO, 2017).

Figura 23 - Difratograma de raios X da escória de KR

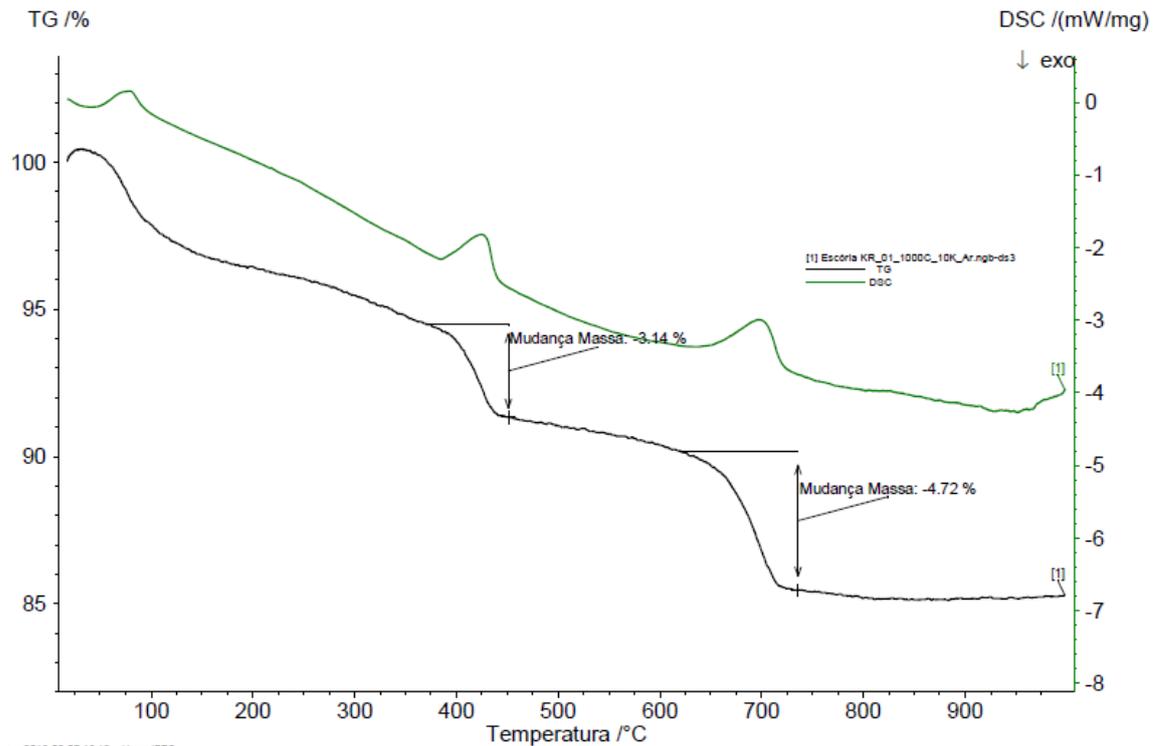


Fonte: Autoria própria (2018)

5.1.3 Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial

A Figura 24 e Figura 25 apresentam os resultados de TG e DSC da escória de KR e TG do cimento CP III 40, respectivamente.

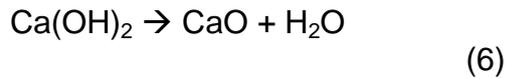
Figura 24 - TG e DSC da Escória de KR



Fonte: Autoria própria (2018)

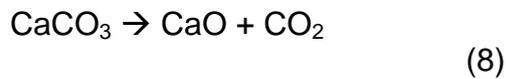
Observa-se pelo resultado da calorimetria exploratória diferencial da Figura 24, três picos endotérmicos associados a perdas de massa na curva termólise, o primeiro por volta de 100°C, caracterizando a perda de umidade; o segundo pico entre 350°C e 500°C, que indica a desidratação do hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 ; e outro pico entre 600°C e 700°C, que caracteriza decomposição do CaCO_3 em CaO e CO_2 . A perda de massa total da escória de KR foi de aproximadamente 15%, valor coerente com o resultado de perda ao fogo apresentado no item 5.1.1.

Assim como realizado por Gumieri (2002) e Cho (2016), com base nos percentuais de perda de massa foram calculados os percentuais de Ca(OH)_2 e CaCO_3 presentes na amostra. Considerando a estequiometria da reação de desidratação do Ca(OH)_2 , apresentada na Equação 6, e as massas molares do reagente e produtos, tem-se que para cada 74,1g de Ca(OH)_2 são liberados 18g H_2O , portanto a massa de Ca(OH)_2 é 4,11 vezes maior que a massa de água liberada. Assim sendo, multiplicou-se o percentual de perda de massa no intervalo de 350°C a 500°C pelo fator 4,11 para determinar o teor de Ca(OH)_2 (Equação 7).



$$\% \text{Ca(OH)}_2 = 3,14\% \times 4,11 = 12,91\% \quad (7)$$

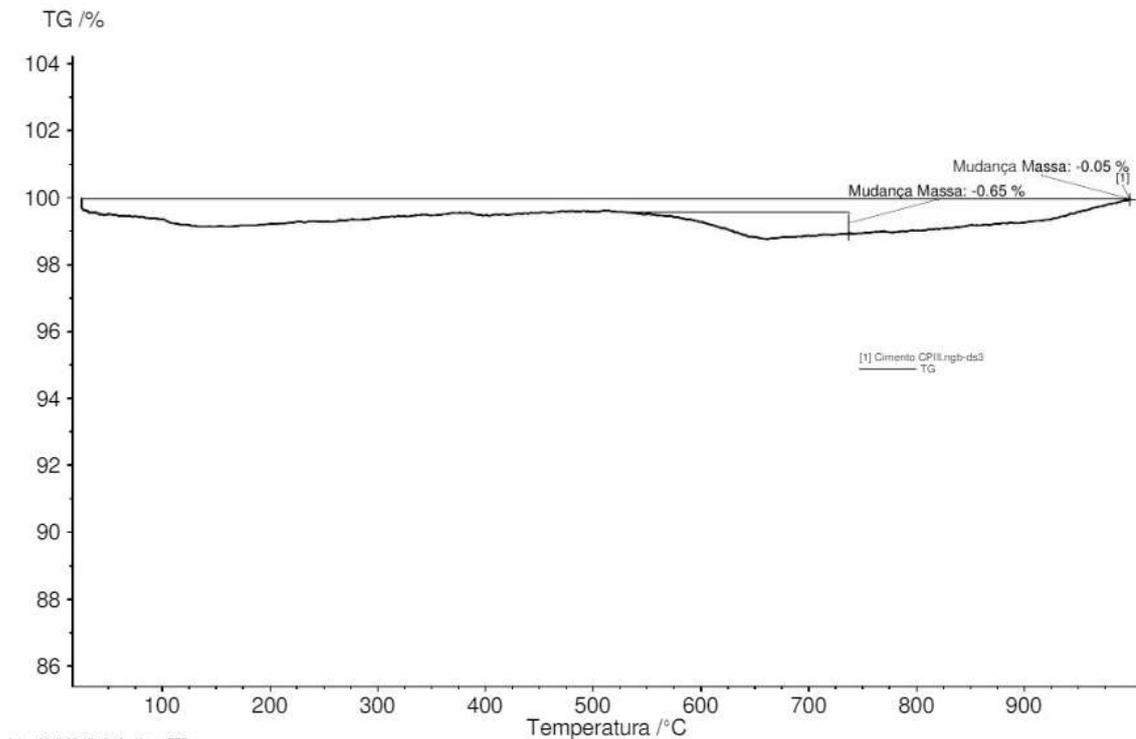
Da mesma forma, tomando como base a perda de massa no intervalo entre 700°C e 800°C e a reação de decomposição do carbonato de cálcio, Equação 8, calculou-se o percentual de CaCO_3 presente na amostra (Equação 9).



$$\% \text{CaCO}_3 = 4,72\% \times 2,27 = 10,71\% \quad (9)$$

Outros compostos de cálcio provavelmente presentes na amostra são CaSO_4 e CaS , decorrentes da dessulfuração do ferro gusa, e CaO livre, em função do excesso de cal aplicada no processo de dessulfuração.

Figura 25 - TG do Cimento CP III



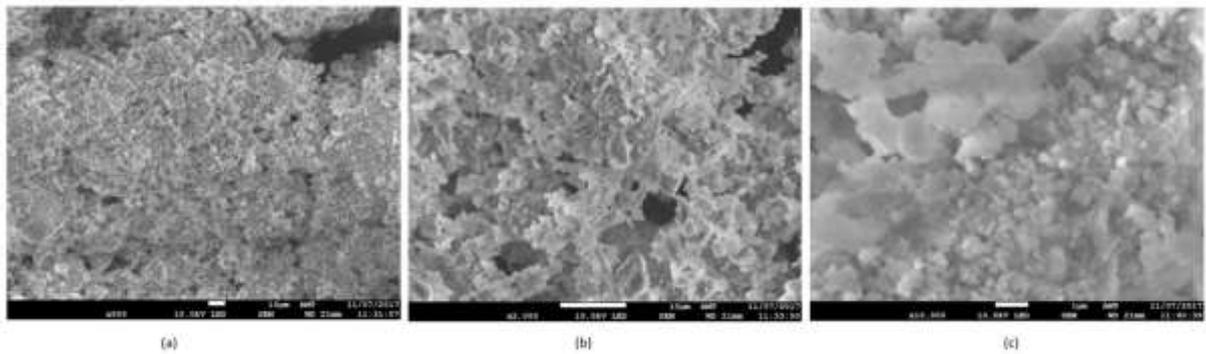
Fonte: Autoria própria (2018)

Na Figura 25 vê-se que o cimento CP III 40 apresentou insignificante perda de massa a aproximadamente 100°C e em torno de 600°C para, em seguida, ter ligeiro ganho de massa. Tais variações não foram atribuídas a nenhuma mudança de estrutura cristalina ou reação de decomposição tendo em vista a ordem de grandeza tão pequena.

5.1.4 Análise Microscópica

Os resultados de MEV para a escória de KR estão ilustrados na Figura 26. No que diz respeito à distribuição das partículas, Figura 26 (a), a escória de KR possui partículas pequenas e agregadas, apresentando, assim, maior área específica. Em relação à morfologia, as partículas da escória de KR, Figura 26 (b) e (c) apresentam formatos esféricos, o que gerou maior quantidade de agregados.

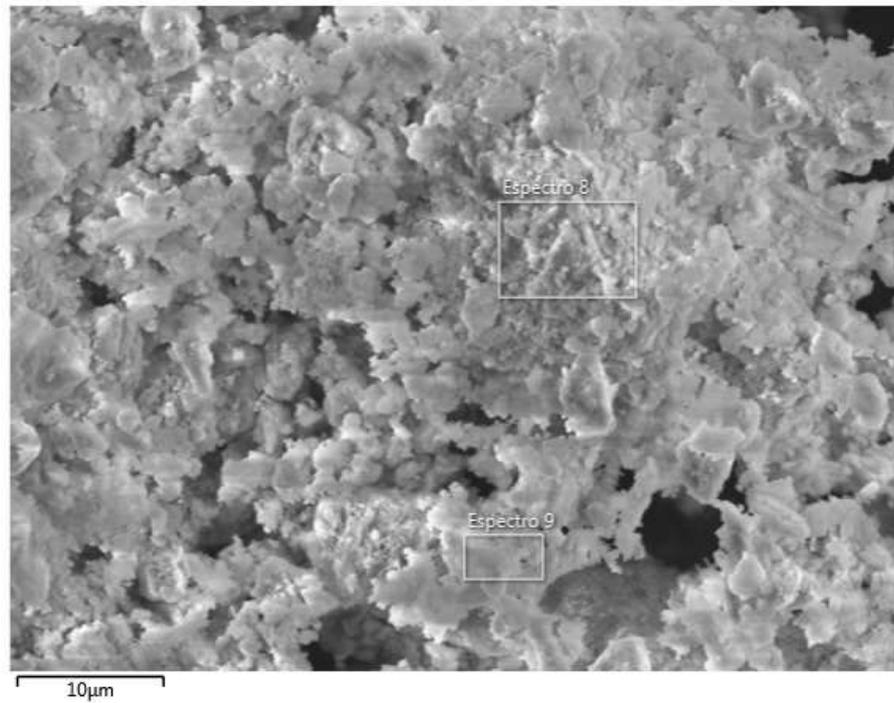
Figura 26 – Microscopia eletrônica de varredura da escória de KR com aumentos de: (a) 500X; (b) 2000X; e (c) 10000X



Fonte: Autoria Própria (2018)

Adicionalmente, foi realizada espectroscopia de energia dispersiva (EDS) na amostra para avaliar a composição elementar na forma de espectros, onde os elementos individuais podem ser identificados. Dessa forma, os espectros são capazes de proporcionar uma caracterização qualitativa das amostras. Os locais selecionados para a realização de EDS e os espectros para esse coproduto estão apresentados na Figura 27 e Figura 28, respectivamente.

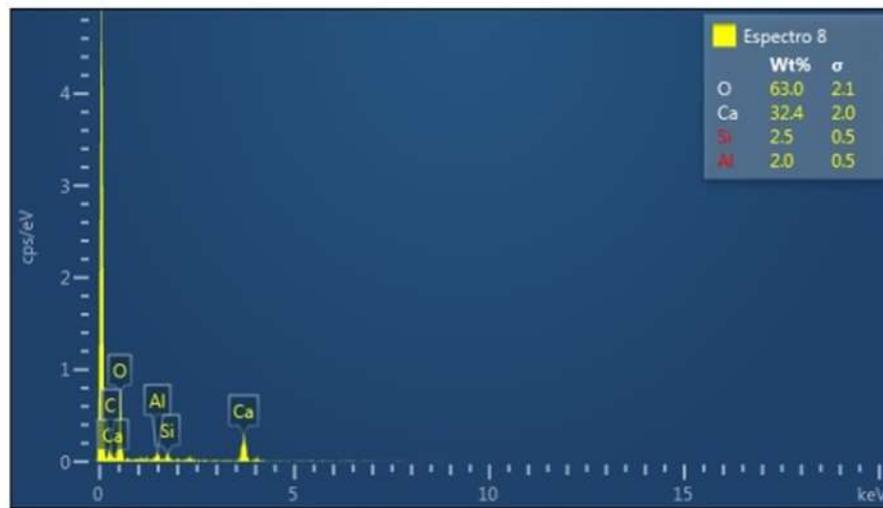
Figura 27 - MEV dos locais selecionados para a geração dos espectros via EDS da escória de KR



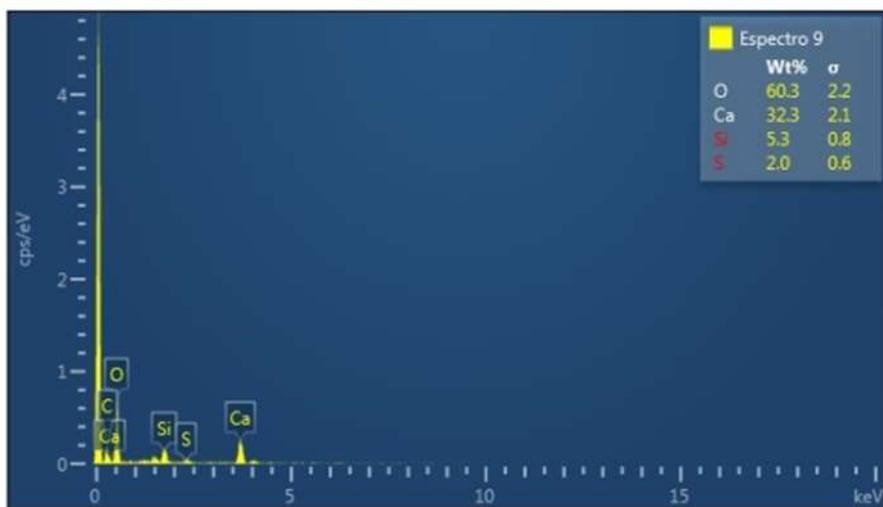
Fonte: Autoria Própria (2018)

Os elementos químicos identificados nos espectros 8 e 9 foram O, Ca, Si e Al, onde O e Ca apresentaram maiores valores percentuais. Esses valores corroboram com os resultados obtidos na análise química e difração de raios X.

Figura 28 – EDS da escória de KR: (a) espectro 8; e (b) espectro 9



(a)



(b)

Fonte: Autoria Própria (2018)

5.1.5 Determinação do pH

Os resultados de pH da escória de KR está ilustrado na Tabela 8. Constata-se com os resultados apresentados que a escória de KR é alcalina e o pH mais elevado da escória de KR pressupõe maior quantidade de íons OH^- disponíveis quando da adição de água, corroborando com o resultado da TG que mostrou 12,91% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na escória de KR.

Tabela 8 - Resultados da análise de pH da escória de KR

| Amostra | pH 1 | pH 2 | Média do pH |
|---------------|--------|--------|-------------|
| Escória de KR | 12,246 | 12,255 | 12,251 |

Fonte: Autoria Própria (2018)

O processo de hidratação da escória granulada de alto forno (EGAF), que compõe grande parte do CP III, apenas em água se dá muito lentamente em função da formação de uma película carente de Ca^{2+} que inibe o avanço da hidratação (VOINOVITCH et al., 1980 *apud* MELO NETO, 2008). Por outro lado, a presença da hidroxila facilita a eluição de dos íons Ca^{2+} , Si^{4+} e Al^{3+} da EGAF contribuindo para o avanço da hidratação (CHO; CHOI, 2016), sendo assim a escória de KR pode contribuir para a ativação da EGAF no processo de hidratação do cimento.

5.1.6 Determinação da Massa Específica

Os valores utilizados para determinação da massa específica estão descritos na Tabela 9. Observa-se que a escória de KR, em função do alto percentual de ferro em sua composição, apresenta massa específica mais elevada.

Tabela 9 – Resultados da determinação de massa específica da escória de KR

| Variáveis | Escória de KR |
|--|---------------|
| m_{ar} Massa do recipiente mais Agregado (kg) | 5,2947 |
| m_r Massa do recipiente vazio (kg) | 0,2360 |
| V Volume do recipiente (m^3) | 0,0035 |
| ρ_{ap} Massa unitária do agregado em kg/m^3 | 1.437 |

Fonte: Autoria Própria (2018)

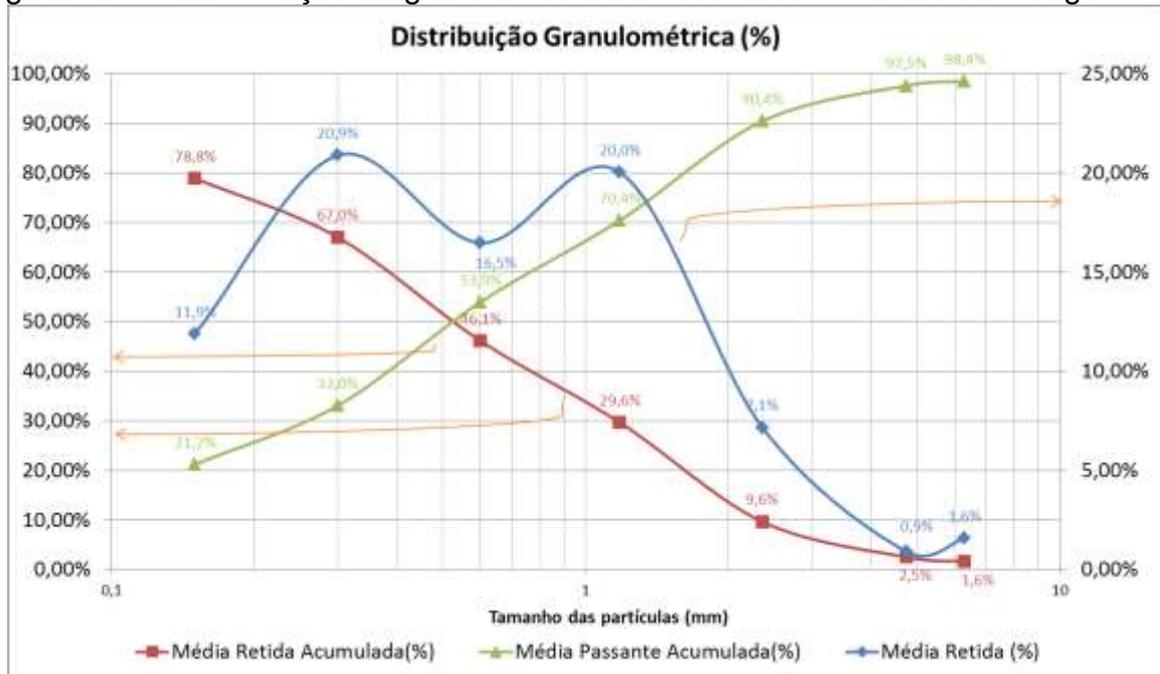
5.1.7 Análise Granulométrica

Observa-se na Figura 29 que a escória de KR apresenta grande quantidade de partículas menores que $150 \mu\text{m}$, 21,16%, por outro lado, apresenta pouco mais de 70% de suas partículas menores que 1,18 mm.

O módulo de finura foi calculado, conforme NBR NM 248 (ABNT, 2003), somando-se as porcentagens em massa retidas acumuladas nas peneiras de série normal e dividindo por 100 e o resultado foi 2,34. Comparando esse resultado com a Tabela

10 observa-se que, no que tange a granulometria, a escória de KR se enquadra na classificação de areia fina. Comparando com os requisitos da NBR 7211 (ABNT, 2005), Tabela 11, observa-se que a granulometria da escória de KR se aproxima da zona ótima da classificação de agregado miúdo.

Figura 29 – Determinação da granulometria da Escória de KR antes da moagem



Fonte: Autoria Própria (2018)

Tabela 10 – Classificação de agregados miúdos pelo módulo de finura

| Tipos | Módulo de Finura - MF | Utilização |
|--------------|-----------------------|---------------------|
| Areia grossa | MF > 3,3 | Concreto e chapisco |
| Areia média | 2,4 < MF < 3,3 | Emboço |
| Areia fina | MF < 2,4 | Reboco |

Fonte: Ribeiro (2002)

A dimensão máxima característica corresponde à abertura em milímetros da malha da peneira na qual o percentual retido acumulado do material é igual ou imediatamente inferior a 5%. Para a escória de KR a dimensão máxima característica obtida foi de 4,75 mm.

Tabela 11 - Limites da distribuição granulométrica do agregado miúdo conforme a NBR 7211

| Peneira com abertura de malha | Porcentagem, em massa, retida acumulada. | | | |
|-------------------------------|--|------------|--------------------|-----------------|
| | Limites inferiores | | Limites superiores | |
| | Zona utilizável | Zona ótima | Zona ótima | Zona utilizável |
| 9,5 mm | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 6,3 mm | 0 | 0 | 0 | 7 |
| 4,75 mm | 0 | 0 | 5 | 10 |
| 2,36 mm | 0 | 10 | 20 | 25 |
| 1,18 mm | 5 | 20 | 30 | 50 |
| 600 μm | 15 | 35 | 55 | 70 |
| 300 μm | 50 | 65 | 85 | 95 |
| 150 μm | 85 | 90 | 95 | 100 |

Fonte: ABNT (2005)

Figura 30 – Distribuição granulométrica da escória de KR passante em 150 μm



Fonte: Autoria Própria (2018)

Na análise de distribuição das partículas menores que 150 μm da escória de KR, Figura 30, foi encontrado $d_{0,1} = 15,854 \mu\text{m}$, $d_{0,5} = 68,198 \mu\text{m}$ e $d_{0,9} = 156,193 \mu\text{m}$, o que significa dizer que 10% da fração menor que 150 μm é menor que 15,854 μm , 50% menor que 68,198 μm e 90% menor que 156,193 μm . A área específica dessa fração da amostra é 0,307 m^2/s .

Tendo em vista que a indústria do cimento trabalha com granulometrias menores que 75 μm , faz-se necessário realizar ativação mecânica por meio de moagem, uma vez que, à medida que a escória for cominuída, as cadeias de silício serão destruídas, ativando os íons oxigênio que estão ligados a elas, acelerando, assim, a velocidade de dissolução da escória, seguida por precipitação de produtos hidratados (ARAÚJO, 2008; JOHN, 1995; PEREIRA, 2010; TAYLOR, 1998).

5.1.8 Moagem da Escória de KR

Os resultados dos testes de moagem estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Condições de moagem da escória de KR

| Teste | Massa de Bolas (g) | | | Amostr a (g) | Frequênci a (Hz) | Rotação (RPM) | Tempo (h) | Retido em #0,15 mm (%) | Retido em #0,075 mm (%) | Retido acumu- lado (%) |
|-------|--------------------|-------|-------|-----------------|---------------------|------------------|--------------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| | 32 mm | 19 mm | 13 mm | | | | | | | |
| 1 | 0 | 1799 | 1583 | 1064 | 30 | 234 | 1 | - | - | - |
| 2 | 0 | 1800 | 1583 | 1064 | 30 | 234 | 2 | 49,5 | 25,9 | 75,4 |
| 3 | 0 | 1800 | 1580 | 1065 | 45 | 351 | 6 | 44,5 | 5,0 | 49,5 |
| 4 | 0 | 1800 | 1580 | 520 | 45 | 351 | 10 | 56,8 | 25,1 | 81,9* |
| 5 | 3397 | 3384 | 3380 | 1064 | 30 | 234 | 3 | 38,5 | 23,7 | 62,2 |
| 6 | 3400 | 3387 | 3383 | 1065 | 30 | 234 | 6 | 39,2 | 23,4 | 62,6 |

*Nota: Pode ter havido algum erro no processo de peneiramento do teste 4, tendo em vista o percentual retido acumulado maior que no teste 3.

Fonte: Autoria própria (2018)

Os cálculos da massa total de bolas, distribuição dos tamanhos de bolas e massa de amostra foram realizados de acordo com o modelo de Herbst-Fuerstenau (HERBST; FUERSTENAU, 1980; SCHNEIDER; DUQUE, 2015).

Todas as bolas foram inseridas no jarro, juntamente com a amostra, para realização de cada uma das moagens 1, 2, 3 e 4. Ao fim da 1ª moagem a amostra ainda estava visualmente grosseira, portanto não foi realizado o peneiramento para avaliação da finura. Tendo feito três moagens variando o tempo e a frequência, observou-se ainda grande quantidade de material retido nas peneiras de 0,15 mm e 0,075 mm. O 4º teste foi realizado reintroduzindo parte da amostra do teste 3 para mais 4 h de moagem, porém o resultado não foi satisfatório, visto que o somatório dos percentuais retidos nas peneiras de 0,15 mm e 0,075 mm foi superior ao teste 3, podendo ter havido algum erro no processo de peneiramento. Nos testes 5 e 6 o processo de moagem foi realizado em 3 etapas. Em cada etapa foi introduzida a massa total de bolas de um único tamanho, iniciando com as bolas maiores, de 32 mm, seguido pelas bolas de 19 mm e 13 mm, respectivamente. Cada etapa de moagem teve duração de 1 h no teste 5 e 2h no teste 6. Nota-se que a moagem em etapas favoreceu a redução do percentual de escória de KR retida na peneira de

0,15mm, porém o somatório do percentual retido total continuou elevado, sendo que o melhor resultado foi alcançado no teste 3, com 49,5% de escória maior que 0,075mm.

Após as várias moagens com diferentes condições, chegou-se à conclusão de que o equipamento de bancada utilizado não foi eficiente na moagem da escória de KR. Dessa forma, foi solicitada a ajuda da Lafarge-Holcim, fabricante de cimento, para a realização da moagem desse coproduto. A moagem foi realizada em moinho de laboratório da marca Engins Segor, modelo BB10 cujas características estão descritas na Tabela 6 apresentada anteriormente.

A escória de KR foi britada antes da moagem para garantir a granulometria de entrada menor que 3,5 mm, então 1 kg da escória de KR foi inserido no moinho juntamente com a carga total de bolas. O processo de moagem foi realizado utilizando como referência os parâmetros de moagem do clínquer, parâmetros estes que viabilizam a obtenção de no máximo 11% de clínquer retido na peneira ABNT 325 (0,045 mm). Sendo assim, mantendo a velocidade de rotação fixa, foram realizadas 4000 voltas do jarro. A escória foi então peneirada e obteve-se 40% retido na malha ABNT 325 e na malha ABNT 200 ficaram retidos 23%.

O resultado do último teste de moagem mostrou uma evolução em relação aos resultados anteriores apresentados na Tabela 12, provavelmente por ter-se utilizado corpos moedores de aço, que tem densidade maior que a alumina, melhorando a cominuição. Ainda assim, o resultado não atende ao requisito da norma de cimento avaliando-se a escória de KR isoladamente, mas considerando que as adições são de no máximo 30% de escória de KR, espera-se que as três misturas estejam enquadradas da norma.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS

A adição da escória de KR ao CP III 40 provocou a diluição dos demais componentes desde cimento, de forma que os três ligantes produzidos apresentaram composições diferentes de clínquer, EGAF, gesso, material

carbonático e escória de KR. Com base na composição do cimento CP III 40 apresentada na Tabela 3 e nos percentuais de adição de escória de KR em cada mistura, foi calculado percentual em massa de cada constituinte das misturas, por meio de balanço de massa, conforme Tabela 13.

Tabela 13 - Composição final de cada mistura

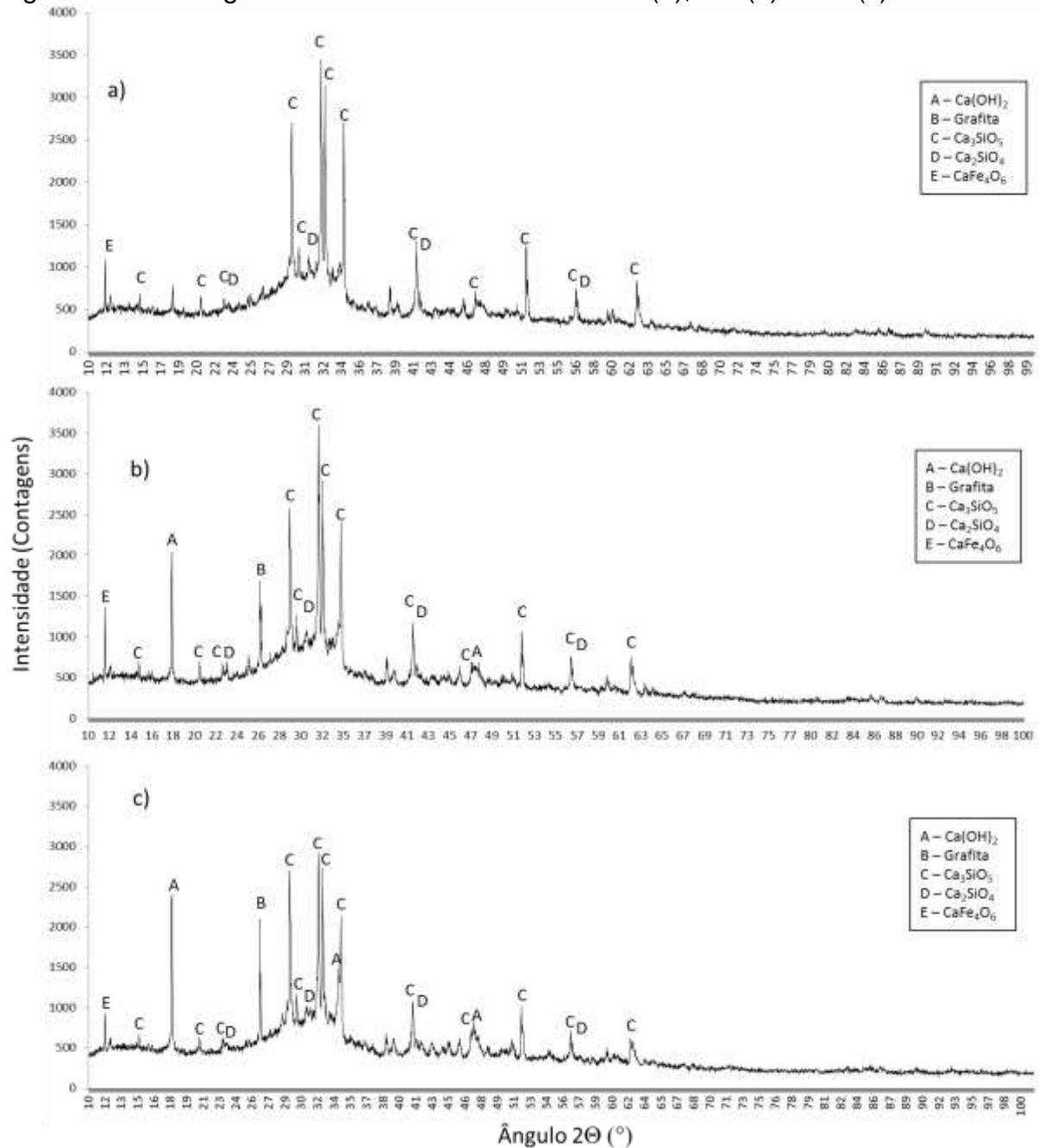
| Mistura | CP III | M1 | M2 | M3 |
|----------------------|--------|-------|-------|-------|
| Clinker | 30,0% | 28,5% | 25,5% | 21,0% |
| EGAF | 66,5% | 63,2% | 56,5% | 46,6% |
| Gesso | 1,9% | 1,8% | 1,6% | 1,3% |
| Material Carbonático | 1,6% | 1,5% | 1,4% | 1,1% |
| Escória de KR | 0% | 5% | 15% | 30% |

Fonte: Autoria própria (2018)

5.2.1 Análise Mineralógica

Na Figura 31 pode-se observar que os principais componentes de M1, M2 e M3 são $\text{Ca}(\text{OH})_2$, grafita, Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 e CaFe_4O_6 . Nota-se que o pico de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ próximo ao ângulo de 18° e o pico de grafita próximo de 27° aumentam de M1 (c) para M3 (a), ao passo que o principal pico de Ca_3SiO_5 diminui de (c) para (a). Essa característica se deve ao aumento da concentração de escória de KR de M1 para M3 e conseqüentemente redução do percentual de CP III 40 e condiz com o difratograma de raios X da escória de KR mostrado na Figura 23.

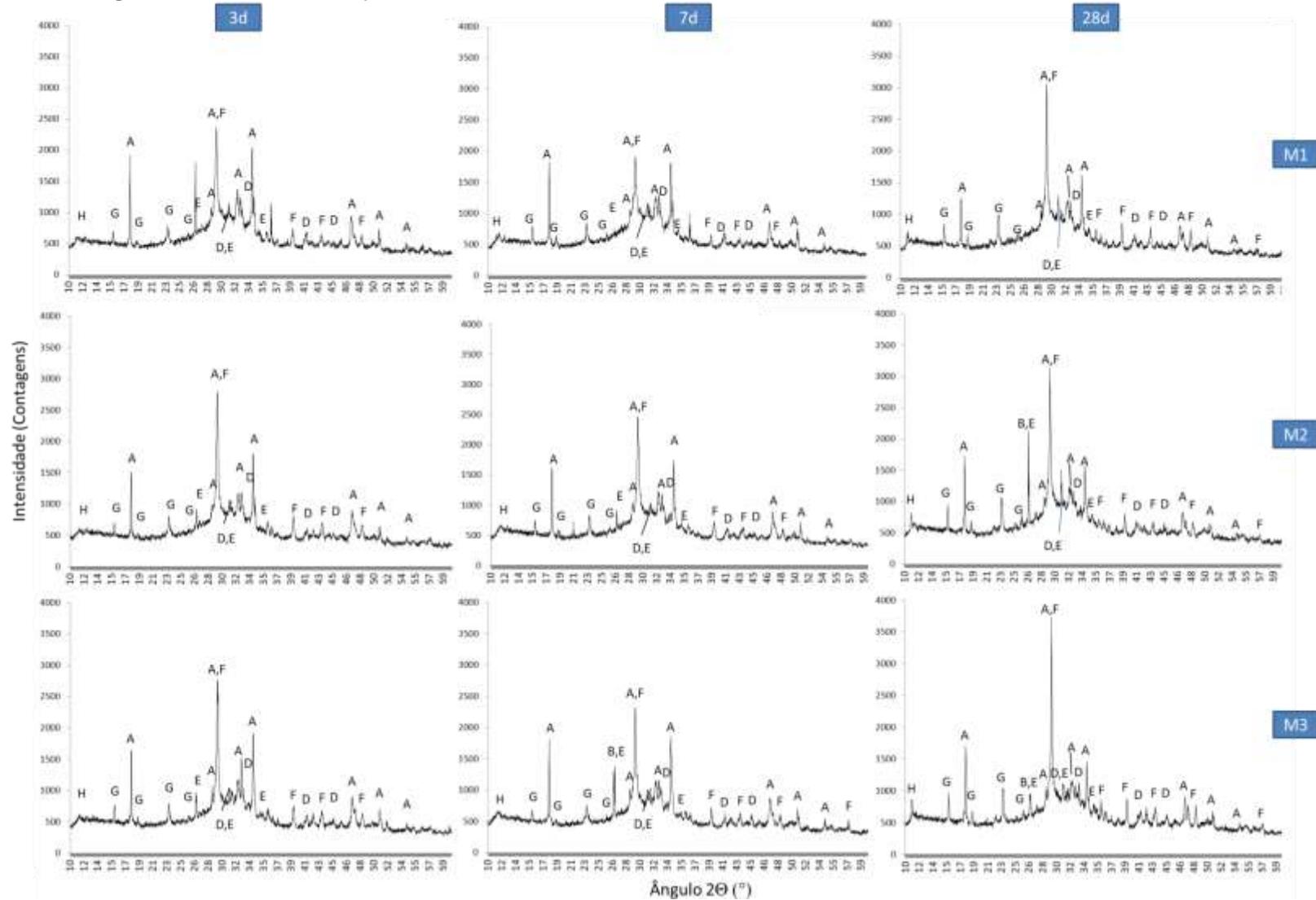
Figura 31 - Difratoograma de raios-x das misturas M1 (a), M2 (b) 3 M3 (c)



Fonte: Autoria Própria (2018)

Na Figura 32 são apresentados os difratograma de raios x das pastas das três misturas com 3, 7 e 28 dias de cura. Nota-se o surgimento de alguns picos de etringita, C-A-H e C-S-H e o desaparecimento dos picos de C_3S entre 32° e 33° em relação ao que foi visto na Figura 31, provavelmente decorrente da hidratação para formação do C-S-H.

Figura 32 - Difratoograma de raios-x das pastas das misturas M1, M2 e M3 aos 3, 7 e 28 dias de idade



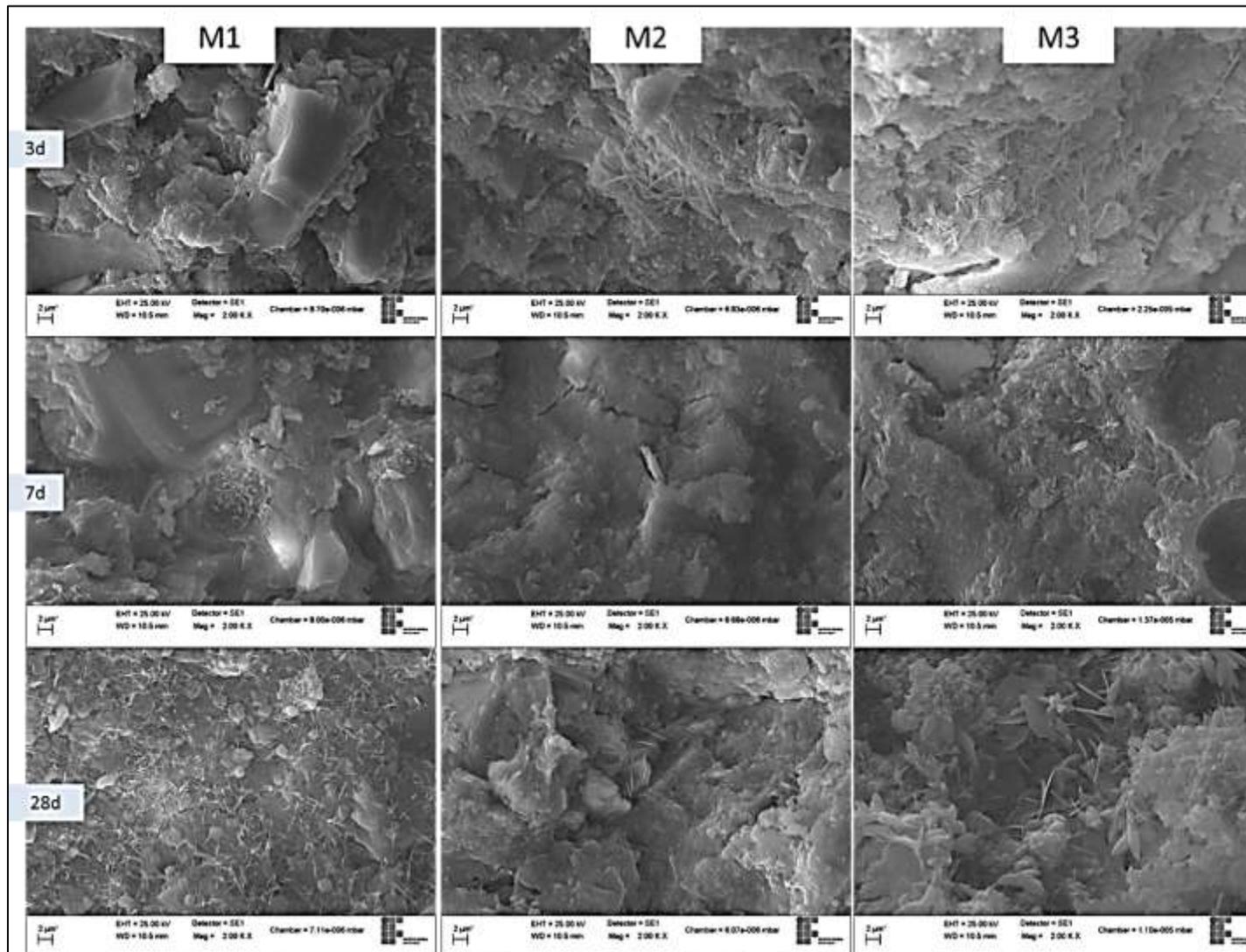
Fonte: Autoria Própria (2018)

5.2.2 Análise Microestrutural

As imagens de MEV apresentadas na Figura 33 e Figura 34 mostram a evolução do processo de hidratação de M1, M2 e M3 aos 3, 7 e 28 dias de cura. Na Figura 33 as imagens são apresentadas com aumento de 2000X e na Figura 34 com aumento de 10000X. Após três dias de cura pode-se ver para as três misturas a presença do gel de C-S-H na superfície dos grãos e particularmente em M2 e M3 nota-se a formação de agulhas de etringita. Como descrito por Cho (2016), os íons hidróxido provenientes do Ca(OH)_2 da escória de KR facilitam a eluição dos íons Ca^{2+} e Al^{3+} , favorecendo a formação da etringita.

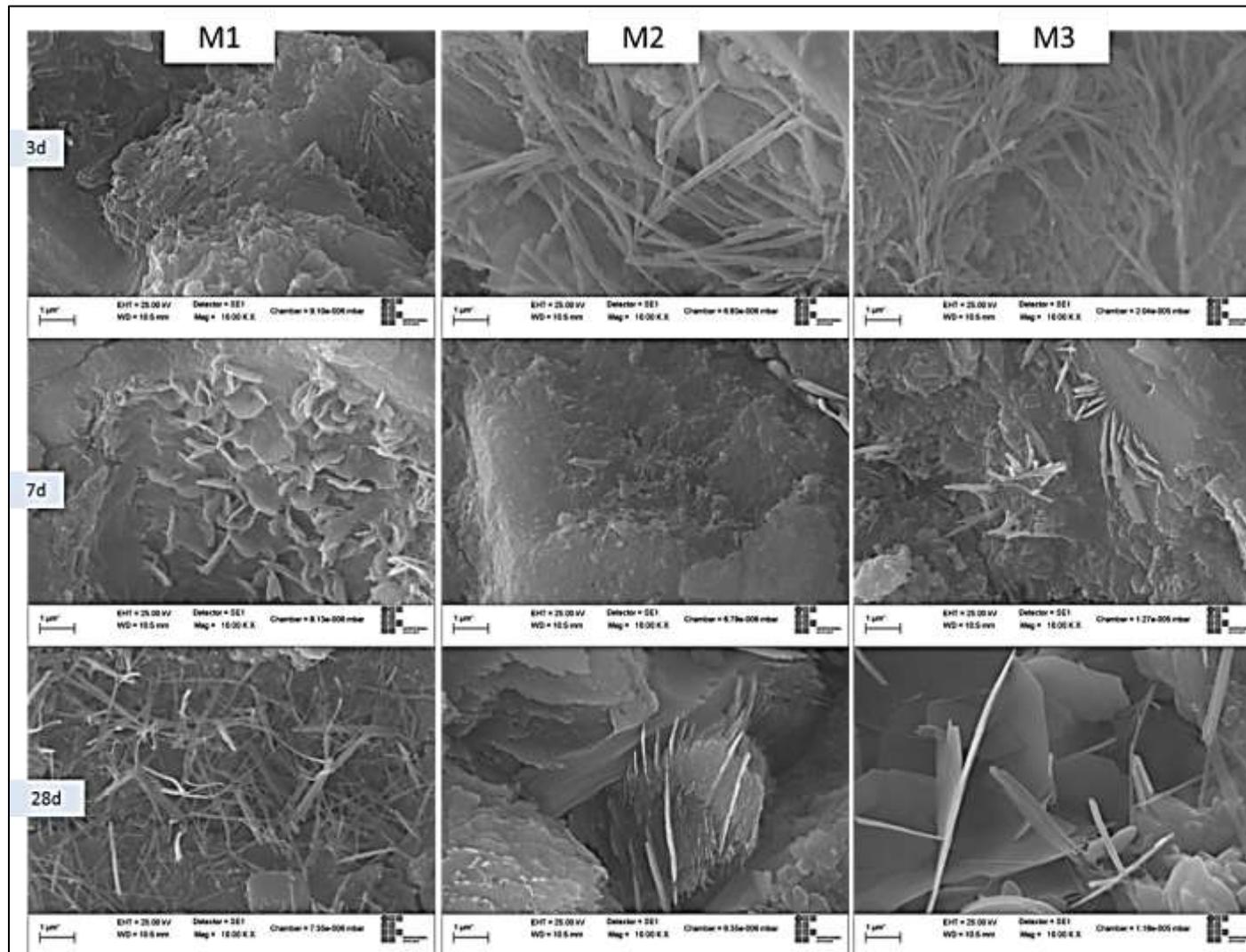
Com sete dias de idade já não se observa agulhas de etringita em M2, mas em M3 ainda acontece. No 28º dia M2 e M3 apresentam placas hexagonais, mais evidentes em M3, que podem se tratar de cristais de Ca(OH)_2 , produto de hidratação do C_3S e C_2S (TAYLOR, 1998), ou do próprio hidróxido de cálcio constituinte da escória de KR, visto a maior concentração dessa escória nas duas misturas.

Figura 33 - Análise microestrutural da evolução da hidratação das pastas de cimento das misturas 1, 2 e 3 com aumento de 2 mil vezes



Fonte: Autoria Própria (2018)

Figura 34 - Análise microestrutural da evolução da hidratação das pastas de cimento das misturas 1, 2 e 3 com aumento de 10 mil vezes



Fonte: Autoria Própria (2018)

5.2.3 Determinação da Finura

Os resultados dos ensaios de finura apresentados na Tabela 14 mostram que, à medida que a concentração da escória de KR aumenta na mistura, aumenta também a massa de material retido na peneira de 75 μm . Tal comportamento já era esperado, tendo em vista o resultado da moagem da escória de KR que apresentou 23% de material retido na peneira de 75 μm . Nota-se visualmente, pela coloração, que a escória de KR representa maioria absoluta na massa retida na peneira, conforme Figura 35.

Tabela 14 - Resultados do ensaio de finura das misturas M1, M2 e M3

| Amostra | Massa Inicial (g) | Massa Retida(g) | Massa Retida % |
|---------|-------------------|-----------------|----------------|
| M1 | 50 | 0,73 | 1,46% |
| M2 | 50 | 1,65 | 3,30% |
| M3 | 50 | 3,63 | 7,26% |

Fonte: Autoria Própria (2018)

Figura 35 - Massas retida e passante na peneira de 75 μm



Fonte: Autoria Própria (2018)

Apesar da constatação anterior, as três misturas atendem ao requisito da norma NBR 16697 (ABNT, 2018), que define o máximo de 8% de resíduo na peneira de 75 μm .

5.2.4 Determinação da Pasta de Consistência Normal

A NBR 16606 (ABNT, 2017a) preconiza que a pasta de cimento apresenta consistência normal quando, após soltar a sonda Tetmajer sobre a pasta e aguardar 30 segundos, a sonda se situar à distância de 6 ± 1 mm da placa base. A Tabela 15 apresenta os resultados de cada ensaio de consistência realizado.

Tabela 15 - Resultados dos ensaios de pasta de consistência

| Amostra | M1 | | | M2 | | M3 | |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Relação A/C | 0,30 | 0,31 | 0,32 | 0,31 | 0,31 | 0,30 | 0,31 |
| Massa de Água (g) | 150 | 155 | 160 | 155 | 155 | 150 | 155 |
| Distância da base (mm) | 10 | 8 | 4 | 5,5 | 7 | 8 | 0 |

Fonte: Autoria Própria (2018)

As massas de água que proporcionam consistência normal para M1 e M3 foram determinadas por interpolação, utilizando os resultados da Tabela 15, já para a M2, os dois ensaios de consistência realizados alcançaram o requisito da norma diretamente, sem necessidade de interpolação. Sendo assim, os percentuais de água necessários à obtenção da consistência normal de M1, M2 e M3 são 31,5%, 31,0% e 30,3%, respectivamente. Observa-se que o aumento da concentração de escória de KR nas misturas provoca redução na demanda de água nas pastas. Pode-se considerar que esse comportamento esteja relacionado ao fato de M3 apresentar maior quantidade de resíduos na peneira ABNT 200, ou seja, grãos mais grossos que resultam em menor superfície específica para uma mesma massa, reduzindo assim a necessidade de água.

5.2.5 Determinação do Tempo de Pega

A NBR 16697 (ABNT, 2018) define como requisito físico obrigatório que as pastas de CP III apresentem tempo de início de pega mínimo de 60 min, já o tempo de fim de pega é uma exigência facultativa e deve ser de no máximo 720 min. Observa-se nos resultados da Tabela 16 que todas as misturas atenderam à norma nesse requisito. Nota-se também que o tempo de pega diminuiu à medida que se elevou a concentração de escória de KR e, apesar do consenso de que o aumento de resíduo na peneira de 75 μ m aumenta o tempo de pega devido à menor área superficial dos

grãos, tal comportamento poderia ser justificado pela redução do percentual de gesso de M1 para M3 como pôde ser visto na Tabela 13 (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Tabela 16 - Resultados de início e fim de pega das misturas M1, M2 e M3

| TEMPO | M1 | M2 | M3 |
|----------------------|-----|-----|-----|
| Início de Pega (min) | 263 | 253 | 180 |
| Fim de Pega (min) | 371 | 315 | 302 |

Fonte: Autoria Própria (2018)

5.2.6 Determinação da Expansibilidade Le Chatelier

Muito se conhece sobre o fenômeno de expansibilidade da escória LD, provocado principalmente pela hidratação do óxido de cálcio livre, ou CaO (GUMIERI, 2002; RAPOSO, 2005). Considerando que grande parte da mistura dessulfurante utilizada no processo KR é CaO e que tal substância pode estar presente na escória de KR em sua forma livre, é crucial a avaliação da expansibilidade das misturas. A Tabela 17 exhibe os resultados de expansão das três misturas nos tempos zero, 3 h e 5 h, sendo estes representados por d0, d3 e d5, respectivamente. Para M1 não houve expansão até o fim do ensaio. No caso de M2, observa-se que as amostras A e C apresentaram distância de 0,5 mm entre as agulhas nos dois últimos tempos, e para M3 o mesmo comportamento foi visto nas amostras A, C e D. O limite de expansibilidade a quente estabelecido pela NBR 16697 (ABNT, 2018) é de 5 mm, portanto todas as misturas atendem à norma nesse requisito.

Tabela 17 - Resultados dos ensaios de Expansibilidade Le Chatelier

| Amostra | M1 | | | M2 | | | M3 | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | d0 (mm) | d3 (mm) | d5 (mm) | d0 (mm) | d3 (mm) | d5 (mm) | d0 (mm) | d3 (mm) | d5 (mm) |
| A | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,5 | 0,5 | 0 | 0,5 | 0,5 |
| B | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| C | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,5 | 0,5 | 0 | 0,5 | 0,5 |
| D | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,5 | 0,5 |

Fonte: Autoria Própria (2018)

5.2.7 Determinação da Resistência à Compressão

A Tabela 18 exibe os resultados de resistência à compressão de todos os corpos de prova, denominados CPs, de M1, M2 e M3 a 1, 3, 7 e 28 dias de idade. Pode-se notar que todas as misturas nas diferentes idades atendem à NBR 7215 (ABNT, 1996), que define que o desvio relativo máximo permitido entre os valores absolutos de cada CP e a média dos quatro CPs é de 6%.

Tabela 18 - Resultados de resistência à compressão das misturas M1, M2 e M3

| Mistura | Idades | Tensão (MPa) | | | | | Desvio Relativo Máximo (%) |
|---------|--------|--------------|------|-------|-------|-------|----------------------------|
| | | CP1 | CP2 | CP3 | CP4 | Média | |
| M1 | 1 d | 4,0* | 4,8 | 4,6 | 5 | 4,8 | 3,7% |
| M1 | 3 d | 13,4 | 13,3 | 13,6 | 13,6 | 13,5 | 1,7% |
| M1 | 7 d | 20,1 | 21,1 | 20,9 | 23,1* | 20,7 | 3,0% |
| M1 | 28 d | 29,1 | 28,3 | 30,1 | 27,6 | 28,8 | 4,6% |
| M1 | 91 d | 32,5 | 34,6 | 33,7 | 31,4 | 33,1 | 5,0% |
| M2 | 1 d | 3,7 | 3,7 | 3,7 | 3,7 | 3,7 | 1,3% |
| M2 | 3 d | 11,4 | 11,9 | 11,2 | 11,1 | 11,4 | 4,3% |
| M2 | 7 d | 20,1 | 19,4 | 17,7* | 20,4 | 20 | 3,0% |
| M2 | 28 d | 24,4 | 26,2 | 25,5 | 25,6 | 25,4 | 3,9% |
| M2 | 91 d | 29,7 | 30,8 | 29,0 | 29,8 | 29,8 | 3,2% |
| M3 | 1 d | 2,9 | 2,6* | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,4% |
| M3 | 3 d | 8,7* | 9,7 | 10 | 9,2 | 9,7 | 4,0% |
| M3 | 7 d | 15,6 | 16,3 | 15 | 13,9* | 15,6 | 4,0% |
| M3 | 28 d | 17,1* | 21 | 19,9 | 20,6 | 20,5 | 2,9% |
| M3 | 91 d | 24,4 | 22,6 | 23,2 | 22,9 | 23,3 | 4,9% |

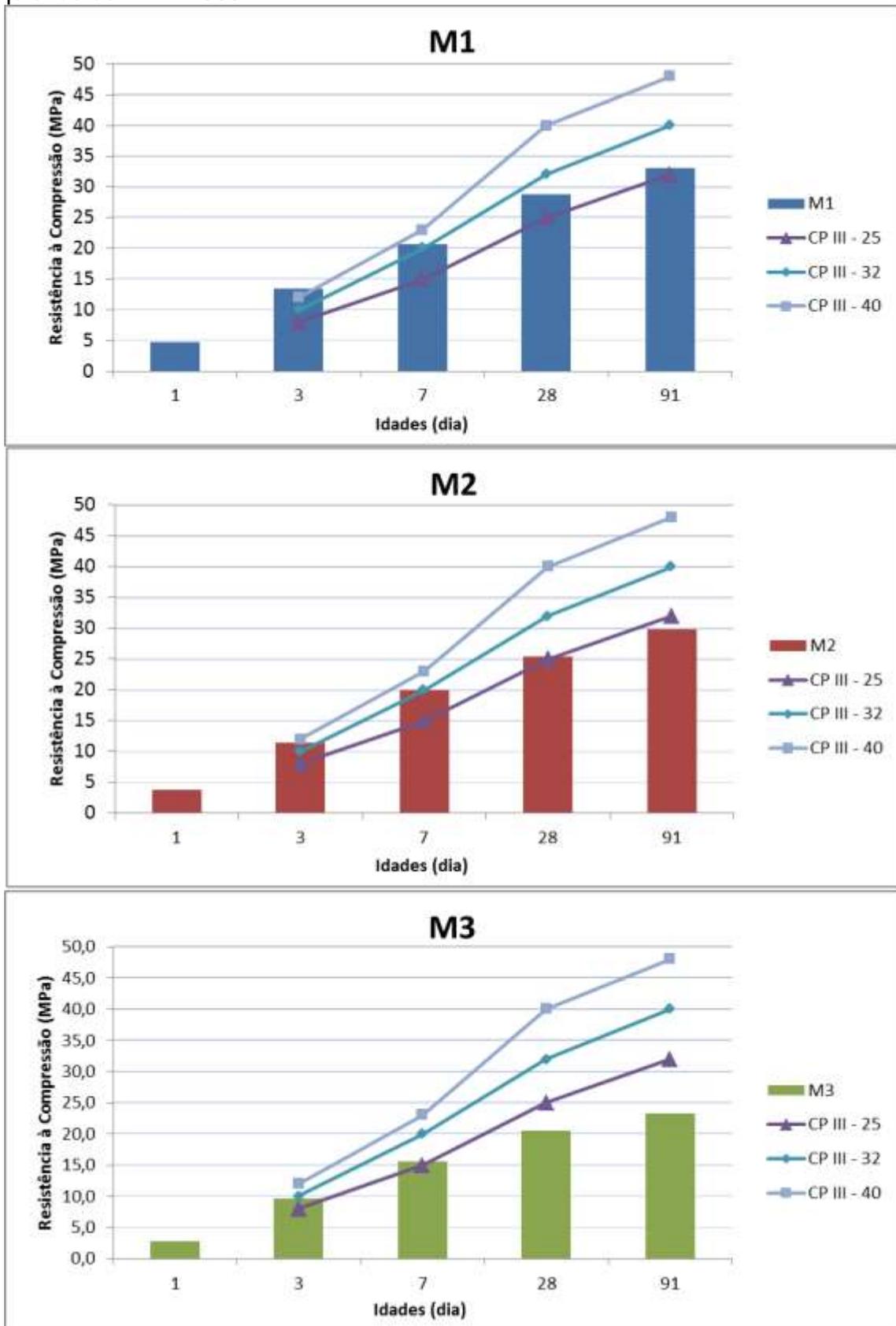
*Tensões individuais excluídas do cálculo da média.

Fonte: Autoria Própria (2018)

Comparando os resultados absolutos de cada mistura com os requisitos de resistência à compressão da NBR 16697, Figura 36, observa-se que M1 e M2 atendem às exigências da norma para classificação como cimento CP III 25 até os 28 d, contudo nenhuma das três misturas se enquadra nos critérios de classificação como CP III 32 ou CP III 40.

A NBR 16697 (ABNT, 2018) traz em sua tabela de requisitos físicos facultativos os valores mínimos de resistência à compressão aos 91 dias de cura. Vê-se que apenas M1 atende ao limite para classificação como CP III 25.

Figura 36 - Comparação entre as resistências à compressão das misturas e os requisitos da NBR 16697



Fonte: Autoria Própria (2018)

Duas hipóteses podem ser consideradas para justificar a redução da resistência com o aumento da concentração de escória de KR: influência da finura e/ou da estrutura cristalina. Segundo Mehta e Monteiro (2008) a resistência do cimento pode ser intensificada pelo aumento da finura, porém a adição de escória KR com cerca de 23% de resíduo na peneira de 75 μm tornou o cimento mais grosso, podendo ter prejudicado as resistências. No que diz respeito à estrutura cristalina, a escória de KR provocou a redução da concentração, sobretudo de C_3S nas misturas, e, sabendo que essa fase é a principal responsável pela resistência do cimento, isso pode ter provocado redução na resistência.

6 CONCLUSÕES

A presente pesquisa avaliou a aplicabilidade da escória de KR na composição do cimento *Portland*. Para tanto, foi realizada a caracterização e moagem da escória de KR e foram preparadas três misturas adicionando a escória de KR moída ao cimento *Portland* tipo III 40 (CP III 40) nas proporções de 5%, 15% e 30% em massa. Foram avaliados os parâmetros finura, expansibilidade Le Chatelier, tempo de início e fim de pega e resistência à compressão, e pode-se concluir que:

No que concerne às características químicas da escória de KR, cerca de 60% da sua composição se concentra entre os compostos CaO e SiO₂, e, apesar de ter passado por um processo de separação magnética prévio, a escória ainda apresenta 16% de ferro total em sua composição. Do CaO total presente na escória de KR parte está na forma de Ca(OH)₂ e parte como CaCO₃, que representam em massa 12,91% e 10,71% da escória, respectivamente. Essa concentração de Ca(OH)₂ contribui para um pH elevado em solução (12,25). A escória de KR é cristalina e as principais fases minerais presentes são Ca(OH)₂, grafita, CaCO₃ e Ca₂SiO₄;

Das propriedades físicas da escória de KR entende-se que a alta concentração de ferro provoca aumento da massa específica da escória, que foi determinada em 1437 kg/m³. Em termos de granulometria, a escória de KR apresentou cerca de 70% das partículas menores que 1,18 mm, dimensão máxima característica de 4,75 mm e módulo de finura igual a 2,34, se assemelhando à classificação de areia fina.

A moagem da escória de KR com bolas de alumina não foi eficiente, provavelmente em função da baixa densidade desses corpos moedores. Já a moagem com bolas de aço utilizando os mesmos parâmetros usuais para o clínquer foi mais eficiente, porém ainda deixou 23% de resíduo na peneira de 75 µm, valor este que, individualmente, supera o limite da NBR 16697, mas considerando a adição de até 30% da escória de KR no cimento consegue respeitar o requisito da referida norma.

Ao contrário do que já foi constatado por muitos pesquisadores com a escória LD, depreende-se por meio dessa pesquisa que a escória de KR utilizada não é

expansiva, uma vez que a maior expansão encontrada nos ensaios com agulhas de Le Chatelier foi 0,5 mm.

Percebe-se que, provavelmente em função da redução do percentual de gesso de M1 para M3, o tempo de pega diminuiu à medida que se elevou a concentração de escória de KR, mas ainda assim as três misturas se enquadraram no critério da NBR 16697.

Sobre a resistência à compressão, observou-se que apenas a mistura contendo 5% de escória de KR, M1, conseguiu atender às exigências para o CP III 25. Sendo assim, considera-se que o aumento do resíduo na peneira de 75 µm provocado pelo aumento da concentração de escória de KR tornou o cimento mais grosso, podendo ter prejudicado a resistência à compressão inviabilizando o atendimento aos requisitos de resistência para o CP III – 32 ou CP III – 40. Além disso, a escória de KR provocou a redução da concentração, sobretudo de C_3S nas misturas, e, sabendo que essa fase é a principal responsável pela resistência do cimento, isso pode ter provocado redução na resistência.

Diante do exposto, os resultados dessa pesquisa mostram ser possível a produção de um ligante capaz de atender aos critérios de finura, expansibilidade, tempo de pega e resistência à compressão para o CP III 25 utilizando-se 28,5% de clínquer, 63,2% de EGAF, 1,8% de gesso, 1,5% de material carbonático e 5% de adição de escória de KR, oferecendo uma destinação nobre e adequada a este resíduo siderúrgico.

Para compreensão dos fatores não explanados nessa pesquisa, sugere-se o aprofundamento nas seguintes linhas de pesquisa:

- Estudar se o ligante composto por 28,5% de clínquer, 63,2% de EGAF, 1,8% de gesso, 1,5% de material carbonático e 5% de adição de escória de KR atende aos demais requisitos químicos, físicos e mecânicos exigidos pela NBR 16697 para o CP III 25.

- Estudar a influência da finura da escória de KR nos resultados de resistência à compressão;
- Avaliar se há aumento da resistência à compressão utilizando a escória de KR em substituição apenas do material carbonático;
- Avaliar se há aumento da resistência à compressão utilizando a escória de KR em substituição apenas de parte da escória granulada de alto forno;
- Avaliar se o aumento do percentual de gesso, associado à adição de escória de KR contribui para melhora da resistência à compressão.
- Avaliar se a escória de KR com tratamentos térmico, mecânico ou químico apresentam potencial para ser utilizado como matéria prima na fabricação de cimento *Portland*.

REFERÊNCIAS

- ALVES, J. D. **Materiais de Construção**. 5. ed. São Paulo: NOBEL, 1980.
- ARAÚJO, R. M. **Ativação química e térmica de escória de aciaria elétrica**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- ARCELORMITTAL TUBARÃO. **Escória de Aciaria LD**. 2015. Disponível em: <http://tubarao.arcelormittal.com/produtos/co_produtos/catalogo_produtos/escoria_aciaria_ld/introducao.asp>. Acesso em: 12 mar. 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215: Cimento Portland - determinação da resistência à compressão**., 1996.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 248: Agregados - Determinação da composição granulométrica**., 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004: Resíduos Sólidos - Classificação**., 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7211: Agregados para concreto - Especificação**, 2005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 45: Agregados - Determinação da massa unitária e do volume de vazios**., 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 18: Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo**., 2012. a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11579: Cimento Portland — Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 µm (nº 200)**., 2012. b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11582: Cimento Portland - determinação da expansibilidade Le Chatelier**., 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16606: Cimento portland - Determinação da pasta de consistência normal**., 2017. a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16607: Cimento Portland - Determinação dos tempos de pega**., 2017. b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697: Cimento Portland - Requisitos**, 2018.

BIGNO, I. C. et al. **Calor de Reação de Cimentos Geopoliméricos.**, In: 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005.

Blog do cimento. [s.d.]. Disponível em: <<http://1.bp.blogspot.com/-G-leNEFs4YE/VgqPpxNGS5I/AAAAAAAAABJQ/WYE6aJDPjBI/s1600/7.JPG>>. Acesso em: 21 fev. 2017.

BRASIL. **Lei nº 12.305, de 10 de agosto de 2010.** 2010. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=636>>. Acesso em: 10 mar. 2017.

CENTRO DE COPRODUTOS AÇO BRASIL. **Relatório de sustentabilidade 2014.** 2014. Disponível em: <<http://www.ccabrasil.org.br/sustentabilidade.asp>>. Acesso em: 14 jun. 2016.

CHEN, Y. L. et al. Reusing pretreated desulfurization slag to improve clinkerization and clinker grindability for energy conservation in cement manufacture. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 91, n. 9, p. 1892–1897, 2010.

CHO, B. Hydration characteristics of cement-free binder using Kambara reactor slag. **Magazine of Concrete Research**, [s. l.], v. 0, n. 0, p. 1–12, 2016.

CHO, B.; CHOI, H. Physical and chemical properties of concrete using GGBFS-KR slag-gypsum binder. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 123, p. 436–443, 2016.

COSTA, C. et al. Estudo de Argamassas de Base Cimentícia por Microscopia Electrónica de Varrimento. **Ciência e Tecnologia dos Materiais**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 31–35, 2009.

FERNANDES, D. P. **Estudo de estabilização química, geo-mecânica e ambiental das escórias de aciaria LD para fins de aplicação como material de lastro ferroviário em vias sinalizadas.** 2010. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

FERNANDEZ, M. M. C. **Effect of Particle Size on the Hydration Kinetics and Microstructural Development of Tricalcium Silicate.** 2008. ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, Lausanne, 2008.

GONZAGA, L. **Análise Termoeconômica do Processo de Produção de Cimento Portland com Co-processamento de Misturas de Resíduos.** 2009. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2009.

GREEN METALS. **Green Metals » Processos de Granulação da Escória.** 2011. Disponível em: <<http://www.greenmetals.com.br/portfolio/granulacao/>>. Acesso em: 12 mar. 2017.

GUMIERI, A. G. **Estudo da Vabilidade Técnica da Utilização de Escórias de Aciaria do Processo LD como Adição em Cimentos**. 2002. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

HERBST, J. A.; FUERSTENAU, D. W. Scale-up procedure for continuous grinding mill design using population balance models. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 7, p. 1–31, 1980.

HILL, S. J. **Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications**. 2. ed. Oxford: Blackwell, 2007. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=ojPVC2jhQHAC>>

INSTITUTO AÇO BRASIL. 2015. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site2015/dados.asp>>. Acesso em: 7 jun. 2016.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Relatório de Sustentabilidade 2016**. 2016. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/sustentabilidade/>>. Acesso em: 9 fev. 2017.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Indicadores de mercado**. 2017. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site2015/dados.asp>>. Acesso em: 15 jul. 2018.

JOHN, V. M. **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio**. 1995. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São paulo, 1995.

KIRMSE, O. J. **Estudo do comportamento metalúrgico do “reator Kambara” através de modelagem física**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Rede Temática em Engenharia de Materiais, Ouro Preto, 2006.

KOUROUNIS, S.; TSIVILIS, S.; TSAKIRIDIS, P.E. PAPANIMITRIOU, G.D. TSIBOUKI, Z. Properties and hydration of blended cements with steelmaking slag. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 37, p. 815–822, 2007.

KUO, W.-T.; HOU, T.-C. Engineering properties of alkali-activated binders by use of desulfurization slag and GGBFS. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 66, p. 229–234, 2014.

LANA, S. C. **Avaliação da Atividade Pozolânica do Resíduo de Corte de Ardósia**. 2017. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Ouro Preto – Escola de Minas, Ouro Preto, 2017.

LI, J. et al. Structural characteristics and hydration kinetics of modified steel slag. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 41, n. 3, p. 324–329, 2011.

MANZANO, H.; AYUELA, A.; DOLADO, J. S. On the formation of cementitious C-S-H nanoparticles. **Journal of Computer-Aided Materials Design**, [s. l.], v. 14, n. 1, p.

45–51, 2007.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. São Paulo: IBRACON, 2008.

MELO NETO, A. A. De. **Influência de Aditivos Redutores e Compensadores de Retração em Argamassas e Pastas com Cimento de Escória Ativada**. 2008. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

MOTHE, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: ARTLIBER, 2009. Disponível em:
<<https://books.google.com.br/books?id=hHg0AwEACAAJ>>

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Concrete technology**. 2. ed. Harlow: Prentice Hall, 2010.

PACHECO, R. F. R. **Estudo sobre a utilização das escórias de aciaria LD naturais ou modificadas para substituição parcial do cimento ou como adição ao clínquer**. 2017. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

PEREIRA, R. S. **Ativação de cimento siderúrgico**. 2010. Monografia (Pós-graduação) - Curso de Especialização em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

PINTO JUNIOR, L. A. B. **Fabricação de cimento Portland contendo mistura de escória de aciaria LD e resíduo de granito**. 2012. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

QUARCIONI, V. A. **Influência da Cal Hidratada nas Idades Iniciais da Hidratação do Cimento Portland – Estudo em Pasta**. 2008. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

RAPOSO, C. O. L. **Estudo Experimental de Compactação e Expansão de uma Escória de Aciaria LD para Uso em Pavimentação**. 2005. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2005.

RIBEIRO, C. C. **Materiais de construção civil**. 2ª ed. Belo Horizonte: UFMG, 2002.

RODRIGUES, F. A.; JOEKES, I. **Cement industry: Sustainability, challenges and perspectives**, 2011. a.

RODRIGUES, F. A.; JOEKES, I. Cement industry: sustainability, challenges and perspectives. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 151–166, 2011. b.

ROMANO, R. C. O. et al. Acompanhamento da hidratação de cimento Portland simples com resíduo de bauxita. **Cerâmica**, [s. l.], v. 62, p. 215–223, 2016.

SALES, R. B. C. et al. **Estudo da Influência da Composição Química na Pozolanicidade de Micropartículas de Vidro Soda-Cal**, In: 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014.

SCHNEIDER, C. L.; DUQUE, T. F. M. . **Ensaio de laboratório para escalonamento de moinhos de bolas usando o modelo de Herbst- Fuerstenau**, In: XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa., 2015.

SHEN, H.; FORSSBERG, E. An overview of recovery of metals from slags. **Waste Management**, [s. l.], v. 23, n. 10, p. 933–949, 2003.

SHI, C. et al. Steel Slag—Its Production, Processing, Characteristics, and Cementitious Properties. **Journal of materials in civil engineering**, [s. l.], v. 16, n. June, p. 230–236, 2004.

SILVA, M. A. Da. **Avaliação da utilização de agentes dessulfurantes a base de carbureto de cálcio contendo sodalita em substituição à fluorita em carro torpedo**. 2012. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

SKOOG, D. A. et al. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. New York: Bookman, 2002.

SNIC. **Sindicato nacional da indústria do cimento - relatório anual 2013**. 2013. Disponível em: <<http://www.snic.org.br/pdf/RelatorioAnual2013final.pdf>>. Acesso em: 13 jun. 2016.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2. ed. ed. London: ACADEMIC PRESS, 1998.

TSAKIRIDIS, P. E. et al. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production. **Journal of hazardous materials**, [s. l.], v. 152, n. 2, p. 805–11, 2008.

WORLD STEEL ASSOCIATION. **Steel Statistical Yearbook 2017**. 2017. Disponível em: <<https://www.worldsteel.org/publications/bookshop/filter-by-year/2017.html>>. Acesso em: 15 jul. 2018.

ZHANG, T. et al. Investigation on mechanical properties, durability and micro-structural development of steel slag blended cements. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 110, n. 2, p. 633–639, 2011.