

Henrique Junio Oliveira Lopes

**Estudo da utilização de uma escória de
aciaria LD modificada para produção de
cimento**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, de Materiais e Processos Ambientais, do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza
Co-orientador: José Carlos D'Abreu

Rio de Janeiro

Dezembro de 2022

Henrique Junio Oliveira Lopes

**Estudo da utilização de uma escória de
aciaria LD modificada para produção de
cimento**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de
Pós-graduação em Engenharia Química, de
Materiais e Processos Ambientais, do Departamento
de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.
Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:

Prof. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza
Orientador
Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Prof. José Carlos D'Abreu
Co-orientador
Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Dr. Enrique Roy Dionisio Calderon
Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Dr. Edelink Efrain Tinoco Falero
Nexa Resources Peru S.A.A.

Rio de Janeiro, 12 de dezembro de 2022

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial do trabalho, é proibida sem a autorização da universidade, do autor e do orientador.

Henrique Junio Oliveira Lopes

Graduou-se em Engenharia Metalúrgica e de Materiais na UENF (Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro) em 2016.

Ficha catalográfica

Lopes, Henrique Junio Oliveira

Estudo da utilização de uma escória de aciaria LD modificada para produção de cimento / Henrique Junio Oliveira Lopes; orientador: Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza; coorientador: José Carlos D'Abreu. – 2022.

68 f.: il. color.; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2022.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Escória de aciaria LD/BOF. 3. Cimento. 4. Clínquer. I. Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães de. II. D'Abreu, José Carlos. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, irmãos e amigos que acreditaram em mim. E a todos que buscam na educação a chave para transformação.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço a Deus por estar comigo em todos os momentos dessa caminhada, por me conceder muitas bênçãos e sempre me abençoar com os milagres diários em minha vida.

A minha mãe Telma, por ser minha maior motivação e a pessoa que mais me apoia e me ama e que sempre está comigo. Ao meu pai Carlos Henrique, por todo apoio e amor. A vitória alcançada também é de vocês.

Ao meu padrasto Carvalho e minha madrastra Michele por todo apoio e cuidado de sempre.

Aos meus irmãos Thiago, Joice e Abrãao e minhas sobrinhas Yasmim e Maria, por toda força transmitida, companheirismo, amor e por todo apoio de sempre.

A minha família por sempre me apoiar, me incentivar e acreditar em mim.

As minhas amigas, Anaína Monteiro e Laís Viana, pelo enorme apoio no meu primeiro ano de mestrado, que foi essencial para que eu seguisse.

Aos amigos Evely Cordeiro, Ana Paula Soares, Afonso Oliveira, Thamires Bandoli, Diego Espadaroti, Juliana Licurgo, Flavia Wagner, Gabriela Paula, Mariane Campos, Guilherme Sander, Ramon Rocha, Gilberto Lobato, Julia Dias, Thiago Bruno e todos os outros amigos que estão comigo durante todos esses anos, me dando força, me ouvindo, me apoiando e celebrando a vida.

Ao Eduardo Oliveira, por toda força e apoio especial.

Ao professor José Carlos D'Abreu, por ter me orientado no mestrado todos esses anos. Por ser um exemplo de conhecimento e paixão pela Siderurgia. Agradeço pela confiança e orientação durante a realização desse trabalho.

Ao professor Rodrigo Souza, por ter aceitado ser meu orientador e por todo apoio de confiança para a finalização desse trabalho.

A todos os professores que passaram pela minha formação e dividiram comigo seus conhecimentos. A educação é chave para um futuro melhor.

Ao Enrique Dionisio, pelo enorme apoio com os experimentos e dados. Sua parceria foi fundamental para a realização desse trabalho.

A equipe do LEM DEC da PUC Rio, por disponibilizar seus laboratórios e equipamentos para a realização de alguns dos nossos ensaios.

A equipe do MINE 2.0 da Vale, pelo apoio nos últimos anos.

A equipe Wizard Gávea, pelo apoio nos primeiros anos do mestrado.

Aos meus amigos da PUC Rio e funcionários do DEQM e da PUC, por terem feito parte dessa jornada. E todos que fizeram parte dessa caminhada.

Resumo

Lopes, Henrique Junio Oliveira; De Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães; D'Abreu, José Carlos. **Estudo da utilização de uma escória de Aciaria LD modificada para produção de cimento**. Rio de Janeiro, 2022. 68p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A indústria siderúrgica no Brasil gera atualmente cerca de 5 milhões de toneladas/ano de escória de aciaria LD. Estudos preliminares recentes têm mostrado ser promissora a produção de cimento mediante tratamentos térmicos e modificações químicas capazes de gerar fases com propriedades pozolânicas com resistência a compressão semelhantes às do cimento Portland. Dentro deste contexto o presente trabalho teve como objetivo investigar a viabilidade de utilização da escória LD na produção de um cimento Portland classe E por meio de ajuste químico composicional e tratamentos térmicos da escória ainda líquida utilizando análises químicas por ICP-OES e testes de resistência à compressão segundo a norma NBR 7215. Além disso, a presente pesquisa realizou estudo de correlação utilizando várias gamas de misturas e um fator de correlação entre os corpos de prova especificados pela norma (5x10cm) e corpos de prova menores (1x2cm), a fim de adequar um equipamento mais apropriado ao projeto. Os resultados mostraram que a mistura formada por 75% Cimento Portland II F-32 e 25% Novo Clínquer (escória de LD química e termicamente tratada) e a mistura com a relação 50-50 desses mesmos materiais, foram as que atenderam plenamente a condição exigida pela norma para a resistência à compressão dos Cimentos Portland Tipo II, Classe E, decorridos 28 dias de cura. Além disso os resultados mostraram viabilidade na correlação dos corpos de prova, dessa forma sendo possível a realização dos testes mecânicos com corpos de prova com dimensão de 1x2 cm.

Palavras-chave

Escória de aciaria LD/BOF, cimento, clínquer.

Abstract

Lopes, Henrique Junio Oliveira; De Souza, Rodrigo Fernandes Magalhães; D'Abreu, José Carlos. **On the utilization of a modified steelmaking LD slag for cement production.** Rio de Janeiro, 2022. 68p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nowadays the steel industry in Brazil generates about 5 million tons of LD steel slag annually. Recently some studies with its use in cement production have shown promise, once that after heat treatment and chemical modifications it can present phases with similar hydraulic properties to Portland cement and equivalent compressive strength as well. In this context, the present work aimed to investigate the feasibility of using LD slag for production of a Portland cement Class-E, in the face of chemical modifications of the liquid slag followed by a fast-cooling heat treatment and chemical analysis carried out by ICP-OES techniques and also a compressive strength test according to the NBR 7215 standard. In addition, based on the results of the compression test and to optimize the amount of material used, a correlation study was carried out between specimens in accordance with the standard (5X10cm) and smaller specimens (1X2cm), in order to use an appropriate lab compressive machine. The results showed that the mixtures using 75% Portland II Cement F-32 and 25% “Novo Clinquer” (chemical and heat-treated LD slag) and that one with 50-50 ratio using the same materials, were the mixtures that fully satisfied the minimum compressive resistance condition required by the NBR standard, concerning Type II Class Portland Cements, after 28 days of curing. In addition, the results showed feasibility in the correlation of specimens, thus making it possible to perform mechanical tests with specimens with a dimension of 1x2 cm.

Keywords

LD/BOF steel slag, cement, clinker.

Sumário

| | |
|---|----|
| 1. Introdução | 13 |
| 2. Objetivos | 15 |
| 2.1 Objetivos gerais | 15 |
| 2.2 Objetivos específicos | 15 |
| 3. Revisão Bibliográfica | 16 |
| 3.1 Siderurgia | 16 |
| 3.1.1 Produção do Aço e Resíduos Gerados | 16 |
| 3.1.2 Escória de Aciaria LD | 19 |
| 3.1.2.1 Composição da Escória LD | 20 |
| 3.1.2.2 Expansibilidade da Escória LD | 20 |
| 3.2 Cimento | 21 |
| 3.2.1 Classificação dos cimentos Portland | 22 |
| 3.2.2 Clínquer | 23 |
| 3.2.2.1 Processo de formação | 24 |
| 3.2.2.2 Microestrutura | 26 |
| 3.3 Reutilização da Escória de aciaria LD. | 27 |
| 3.3.1 Estudos de reutilização da escória LD como material cimentício complementar | 27 |
| 3.3.2 Estudos de modificações termoquímicas na escória LD para produção de cimento. | 29 |
| 4. Materiais e Métodos | 33 |
| 4.1 Materiais | 33 |
| 4.2 Métodos | 34 |
| 4.2.1 Análises Químicas | 34 |
| 4.2.2 Tratamento térmico da escória LD | 35 |
| 4.2.3 Ensaio de resistência à compressão para análise de correlação | 37 |
| 4.2.4 Correlação entre os corpos de prova | 41 |
| 4.2.5 Testes mecânicos com o Novo Clínquer | 41 |

| | | |
|---|----------------------------|----|
| 5 | Resultados e Discussão | 50 |
| 6 | Conclusão | 63 |
| 7 | Referências Bibliográficas | 64 |

Lista de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Processo de produção do aço. Fonte: (IAB, 2018). | 17 |
| Figura 2. Diagrama de fase ternária $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$. Fonte: (AITCIN, 2000). | 25 |
| Figura 3. Microestrutura do clínquer do cimento Portland. Fonte: (BATTAGIN, 2010). | 26 |
| Figura 4. Fluxograma dos experimentos. Fonte: (REDDY, 2006). | 29 |
| Figura 5. Fluxograma da metodologia utilizada no estudo. (Fonte: Elaborado pelo autor) | 33 |
| Figura 6. Preparação e homogeneização da mistura para o teste à quente. (Fonte: Elaborado pelo autor) | 36 |
| Figura 7. Amostra ESM1-0-1A-f no cadinho a esquerda. Forno para o tratamento à quente (Elaborado pelo autor) | 36 |
| Figura 8. Amostra ESM1-0-1A-q ou novo clínquer, obtida após teste à quente. | 36 |
| Figura 9. Novo clínquer após trituração e moagem | 37 |
| Figura 10. Preparação das misturas e moldagem | 38 |
| Figura 11. Desmoldagem dos corpos de prova | 39 |
| Figura 12. Faceamento dos corpos de prova 5x10 cm. | 39 |
| Figura 13. Teste mecânico para o corpo de prova de 5x10 cm. Ruptura do corpo de prova quando atingida a resistência máxima. | 40 |
| Figura 14. Teste mecânico para o corpo de prova de 1x2 cm. Ruptura do corpo de prova quando atingida a resistência máxima. | 41 |
| Figura 15. Fluxograma de planejamento das misturas para os testes. | 42 |
| Figura 16. Procedimentos para a preparação da areia para mistura. | 43 |
| Figura 17. - Preparação dos corpos de provas dos compostos puros e moldagem dos corpos de prova 1x2 cm. | 44 |
| Figura 18. Preparação das misturas: Cimento Portland (C) + Novo Clínquer (NC) e Cimento Portland (C)+ Escória AF (AF). Moldagem dos corpos de prova 1x2 cm. | 45 |
| Figura 19. Corpos de prova desmoldados antes do ensaio mecânico. | 46 |
| Figura 20. Equipamento para ensaio de resistência à compressão de corpos de prova 1x2 cm DEC II da PUC-Rio | 46 |
| Figura 21. Teste de resistência à compressão para o corpo de prova 1x2cm antes e após ruptura. Para o Clínquer Novo puro, 24 horas de cura. | 47 |
| Figura 22. Teste de resistência à compressão para o corpo de prova 1x2cm antes e após ruptura. Para a Escória de Alto forno pura, 24 horas de cura. | 47 |
| Figura 23. Teste de resistência à compressão para o corpo de prova 1x2cm antes e após ruptura. Para o Cimento Portland II F-32 puro, 24 horas de cura. | 48 |
| Figura 24. Teste de resistência à compressão para o corpo de prova 1x2cm antes e após ruptura. Para a mistura 50%NC + 50%cimento, 24 horas de cura. | 48 |
| Figura 25. Teste de resistência à compressão para o corpo de prova 1x2cm antes e após ruptura. Para a mistura 25%NC + 75%cimento, 24 horas de cura. | 49 |

| | |
|--|----|
| Figura 26. Teste de resistência à compressão para o corpo de prova 1x2cm antes e após ruptura. Para a mistura 50%EscóriaAF + 50%cimento, 24 horas de cura. | 49 |
| Figura 27. Teste de resistência à compressão para o corpo de prova 1x2cm antes e após ruptura. Para a mistura 25%EscóriaAF + 75%cimento, 24 horas de cura. | 49 |
| Figura 28. Curva do teste mecânico de resistência à compressão para o corpo de prova de 5x10 cm. | 54 |
| Figura 29. Curva do teste mecânico de resistência à compressão para o corpo de prova de 1x2 cm. | 54 |
| Figura 30. Curvas de resultados dos testes mecânicos para os corpos de prova 1x2 cm para todas composições e tempos de cura. | 56 |
| Figura 31. Curvas de resultados dos testes mecânicos calculados pelo fator de correlação, para os corpos de prova 5x10 cm para todas composições e tempos de cura. | 58 |
| Figura 32. Curvas de resistências à compressão dos diferentes tipos de corpos de prova 5x10cm em MPa, puros e em misturas, decorridos 24 horas, 7, 18 e 28 dias de cura. Indicação dos "Níveis mínimos admissíveis" conforme a norma 16697. | 60 |

Lista de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Destinação de agregados siderúrgicos de aciaria e outros resíduos. Fonte: (IABr, 2018). | 18 |
| Tabela 2. Aplicação de agregados siderúrgicos de aciaria e outros resíduos. Fonte: (IABr, 2018). | 19 |
| Tabela 3. Composição da Escória de Aciaria LD, Fonte: (JIANG, 2018). | 20 |
| Tabela 4. Classificação dos cimentos Portland comercializados no Brasil. Fonte: (NBR, 2016). | 23 |
| Tabela 5. Composição do Cimento Portland. Fonte: (METHA, 2014). | 24 |
| Tabela 6. Composição química da escória LD e do resíduo de granito. Fonte: (ARRIVABENE, 2012). | 31 |
| Tabela 7. Composição química do produto após tratamento térmico e da escória de alto forno para comparação. Fonte: (ARRIVABENE, 2012). | 31 |
| Tabela 8. Valores de resistência à compressão encontrados e os limites estabelecidos pela NBR 7215. Fonte: (ABNT, 1996; ARRIVABENE, 2012). | 32 |
| Tabela 9. Tabela 1. Proporção das misturas de Escória de Alto forno + Cimento e Novo Clínquer + Cimento. | 44 |
| Tabela 10. Composição química da escória de aciaria LD. | 50 |
| Tabela 11. Composição química do cimento Portland II F-32. | 50 |
| Tabela 12. Composição química da escória de alto forno. | 51 |
| Tabela 13. Composição química do Novo Clínquer. | 51 |
| Tabela 14. Valor de correlação dos corpos de prova. | 55 |
| Tabela 15. Dados obtidos nos testes de resistência realizado nos corpos de prova para o Clínquer novo, a escória de AF e Cimento Portland II puros e suas misturas | 56 |
| Tabela 16. Dados de resistência calculados a partir da correlação nos corpos de prova 5x10 cm, para o Clínquer novo, a escória de AF e Cimento Portland II puros e suas misturas. | 57 |
| Tabela 17. Dados de resistência compressão calculados para os corpos de prova 5x10 cm em MPa. | 59 |
| Tabela 18. Limites de resistência à compressão para cimento Portland II. Fonte: (NBR 16697). | 60 |

1. Introdução

A produção do aço, independentemente do tipo de usina, gera resíduos sólidos (pós, lamas, escórias e carepas), líquidos e gasosos em praticamente todas as etapas. Devido a suas composições muitos desses resíduos possuem valor agregado sendo tratados não como rejeitos, mas sim como coprodutos, possuindo tecnologias bem estabelecidas de reutilização. A indústria siderúrgica brasileira gera em torno de 20 milhões de toneladas de resíduos por ano das quais cerca de 5 milhões de toneladas correspondem a escória de aciaria LD (LOBATO, 2014; RIBEIRO 2010; FERNANDES et. al., 2020; LOPES 2016).

Formas de reutilização da escória de aciaria LD vêm sendo investigadas há um bom tempo e sua potencial utilização como agregados substituindo parcialmente a areia ou brita na construção civil, na agricultura como corretivo de acidez no solo e em cerâmica vermelha, ainda enfrenta problemas com a legislação ambiental o que não torna essas reutilizações amplamente estabelecidas, em particular a escória LD, pelo fato de sua composição agregar um maior valor em seus procedimentos de reuso (LOBATO, 2014; ARRIVABENE et. al., 2012).

A utilização da escória LD na produção de cimento e como alternativa a escória de Alto Forno, esta já amplamente utilizada, foi foco de alguns estudos que apresentaram resultados encorajadores. Cao et al. (2019) avaliou um tratamento da escória a alta temperatura seguido de resfriamento rápido para a geração de um clínquer, podendo desta maneira aumentar sua utilização na indústria de cimento, tendo sido observado após o tratamento a presença de fases com propriedades de hidratação e de mais fácil moagem. O estudo de Reddy et al. (2006) também mostrou a formação das fases hidráulicas C3S e C2S por meio de resfriamento rápido. Além disso, o estudo apresentou um procedimento para redução do teor de ferro, usualmente alto em escórias LD. Apesar da formação de fases hidráulicas e diminuição do teor de ferro, os resultados mostraram que as propriedades mecânicas poderiam ser melhoradas. Neto et al. (2016) avaliou a parcial substituição da escória de alto forno pela escória LD, após tratamento pirometalúrgico com a presença de modificadores. Os resultados mostraram uma menor presença de CaO livre devido a modificações realizadas na escória líquida, o que melhorou sua expansibilidade fenômeno devido ao alto teor de CaO e MgO livres. Além disso, com uma incorporação de 25% da escória modificada, observou

um aumento na resistência a compressão comparada com a mistura com 25% de escória LD não modificada (NETO et. al., 2016).

Nesse contexto, a presente investigação objetivou viabilizar o uso da escória de aciaria LD na produção de cimento, utilizando ajuste químico específico na sua composição, seguida de um, tratamento térmico finalizado por resfriamento rápido. O estudo foi acompanhado pela caracterização química dos produtos obtidos pelo tratamento em alta temperatura, e com eles propostas misturas, em várias dosagens com o cimento tipo CP-II F-32. A composição química do produto obtido foi comparada com as do cimento Portland e da escória de alto-forno, seguido de testes de resistência à compressão realizados segundo a NBR 7215.

2. Objetivos

2.1 Objetivos gerais

Avaliar a viabilidade da utilização da escória de aciaria LD, como material cimentício suplementar na fabricação de cimentos especiais.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar quimicamente os diferentes materiais a serem testados e obtidos;
- Realizar um ajuste químico na escoria de aciaria LD com a adição de modificadores químicos específicos e submeter a um tratamento térmico;
- Produzir corpos de prova com misturas do produto do tratamento térmico e um outro cimento Portland para realização de ensaios de resistência à compressão;
- Comparar os resultados de composição química e resistência à compressão com a mistura de outros materiais e do cimento Portland utilizado.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Siderurgia

De acordo com o Instituto Aço Brasil (IABR), a produção nacional de aço em 2021 foi de 36,174 milhões de toneladas, isso representa uma queda de 9% comparando com o ano anterior. As vendas e consumo interno também sofreram quedas de 2,2% e 2,7% respectivamente. Quando se olha então para o ano de 2020, um período afetado pela pandemia que ocasionou uma queda na atividade econômica, resultou numa produção de aço 3,5% menor, sendo então 31,4 milhões de toneladas. Em comparação internacional o Brasil se mantém como 9º maior produtor de aço no ranking mundial e o 1º na América Latina. Segundo os dados do IABR, devido ao aumento de consumo tanto interno como externo previsto para o ano de 2021 em diante, as vendas e consequentemente a produção deve voltar a subir.

Os produtos siderúrgicos estão relacionados ao porte das empresas produtoras assim como as dinâmicas de mercado e ao quanto a tecnologia dos processos evolui. Os segmentos de produtos são: os aços laminados planos, longos e aços especiais. As usinas que produzem aços planos são caracterizadas pelo elevado tamanho das plantas, partindo de 2 milhões de toneladas de capacidade instalada por ano, enquanto as usinas de laminados longos comuns têm sua produção variando entre 150 mil e 2 milhões de toneladas. Já as siderúrgicas de aços especiais, apresentam maior diversidade no tamanho de suas plantas, com sua produção entre 30 e 800 mil toneladas. (DE PAULA, 1998). Todos os segmentos além dos produtos geram resíduos sólidos, gasosos e líquidos, e sua gestão é uma preocupação de todas as instituições envolvidas (LOPES, 2016).

3.1.1 Produção do Aço e Resíduos Gerados

Existem duas rotas tecnológicas para a produção de aço, as usinas integradas e as usinas semi-integradas, a primeira contendo três fases básicas de produção: redução, refino e conformação mecânica. Enquanto a semi-integrada não possui etapa de redução, onde os insumos utilizados serão inseridos no processo de acordo com as especificidades do produto requerido. Sendo esses insumos, o minério de ferro, o carvão mineral, o coque, fundentes a sucata e a energia elétrica. A

alimentação das usinas integradas é dada em sua maioria por minério de ferro, coque ou carvão mineral enquanto para as semi-integradas por sucata ferrosa, ferro-gusa ou pré-reduzidos. O aço produzido pelas usinas integradas representa mais de 80% de todo o aço produzido no Brasil (WSA, 2018; IABR, 2020). A Figura 1 resume as etapas de produção das usinas siderúrgicas mencionadas:

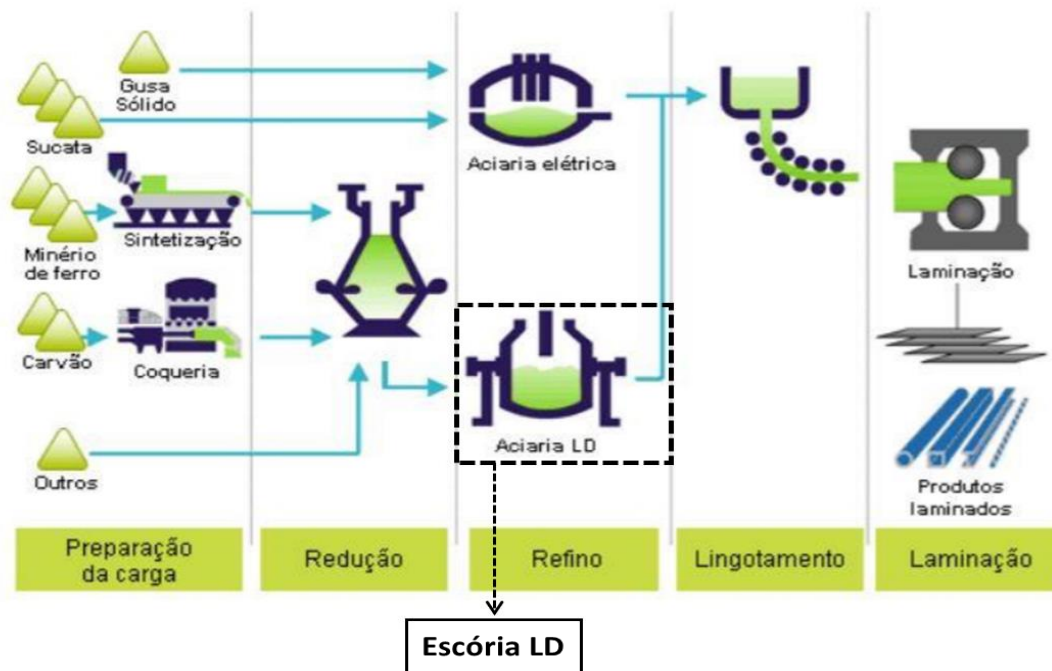


Figura 1. Processo de produção do aço. Adaptado de: IAB, 2018.

Como resultado desses processos de produção, além do aço, as usinas siderúrgicas geram em torno de 607 kg de resíduos para cada tonelada de aço produzido (IABR,2020). Esses resíduos são:

- **Escórias:** É o resíduo gerado em maior volume pela siderurgia. Se caracteriza por materiais basicamente compostos pelos óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , CaO e MgO , e silicatos como $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ e $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Podem ser provenientes do alto-forno, da aciaria LD (refino), do forno elétrico e do forno-panela. As escórias absorvem elementos indesejáveis e separam o banho metálico da atmosfera evitando com que o ferro de reoxide. Sendo assim fundamental para o refino do aço. A separação entre a escória o banho metálico se dá pela imiscibilidade e diferença na densidade. (ALMEIDA,2001).
- **Lamas:** Sua obtenção se dá através do sistema de tratamento á úmido dos gases produzidos no processo e sua composição é basicamente óxidos de

ferro, cálcio, silício, manganês e alumínio. As principais lamas geradas são oriundas do alto-forno e da aciaria LD (LOBATO, 2014).

- Pós: Sua obtenção se dá através dos sistemas de tratamentos dos gases à seco e podem ser provenientes da aciaria elétrica ou alto-forno. Quando oriundos da aciaria elétrica, possuem em sua composição metais como zinco, cromo, cádmio e chumbo, tornando-os um resíduo com alto potencial tóxico. Quando obtidos por alto-forno são basicamente compostos por óxidos metálicos e materiais carbonosos (LOBATO, 2014).
- Carepa: Sua obtenção se dá através dos processos de lingotamento e laminação, onde a superfície do aço se oxida devido aos gradientes de temperatura. É separada por processos mecânicos, como o contato com o laminador, ou químicos, como a decapagem. E sua composição é basicamente óxidos de ferro e ferro metálico. (CUNHA et al., 2008).

Segundo o IABR, no ano de 2020, 93% dos resíduos gerados foram reaproveitados, 2% estocados e 5% seguiram para disposição final. Entre esses resíduos cerca de 270 kg equivalem a escória de aciaria LD. A TABELA 1 a seguir apresenta um panorama dos últimos 3 anos da distribuição dos resíduos de aciaria somados aos outros exceto os resíduos de alto-forno.

Tabela 1. Destinação de agregados siderúrgicos de aciaria e outros resíduos.
Fonte: (IABR, 2018).

| Destinação dos agregados siderúrgicos de aciaria e outros resíduos | 2018 | 2019 | 2020 |
|--|------|------|------|
| Venda | 28% | 25% | 23% |
| Reutilização interna | 26% | 22% | 13% |
| Doação | 21% | 37% | 27% |
| Estoque passivo | 23% | 14% | 36% |
| Disposição final | 2% | 2% | 1% |

Fonte: Aço Brasil. Nota: Em 2018 considera dados de 10 grupos empresariais associados, responsáveis por 98% da produção de aço bruto considerada no período. Em 2019 considera dados de 10 grupos empresariais responsáveis por 89% de produção de aço bruto considerada no período. Em 2020 considera dados de 10 grupos empresariais associados, responsáveis por 85% do aço bruto considerada no período.

É observado, que ainda há uma grande quantidade de passivo ambiental sendo gerado. Em relação a aplicação desses agregados siderúrgicos de aciaria e outros resíduos, é apresentado na TABELA 2 os nichos aos quais essas aplicações se destinam.

Tabela 2. Aplicação de agregados siderúrgicos de aciaria e outros resíduos.
Fonte: (IABr, 2018).

| Aplicação dos agregados siderúrgicos de aciaria e outros resíduos | 2018 | 2019 | 2020 |
|---|------|------|------|
| Base e sub-base de estrada | 44% | 71% | 78% |
| Nivelamento de terreno | 39% | 16% | 8% |
| Outros | 12% | 10% | 11% |
| Uso agrônômico | 4% | 3% | 3% |
| Agregados de concreto | 1% | 1% | 1% |

Fonte: Aço Brasil. Nota: Em 2018 considera dados de 10 grupos empresariais associados, responsáveis por 98% da produção de aço bruto considerada no período. Em 2019 considera dados de 10 grupos empresariais responsáveis por 89% de produção de aço bruto considerada no período. Em 2020 considera dados de 10 grupos empresariais associados, responsáveis por 85% do aço bruto considerada no período.

3.1.2 Escória de Aciaria LD

Após o processo de produção do aço, onde a escória LD também é gerada, ela é retirada a uma temperatura em torno de 1550°C e acomodada em um recipiente denominado “pote de escória”, onde é transportada até o pátio e basculada em um local adequado, para então ser submetida a um resfriamento por aspersão de água ou ar (MACHADO, 2000). Uma forma de aproveitar essa energia contida na escória LD a alta temperatura é realizar adições e reações para que quando resfriada ela possa gerar produtos com aplicabilidade tecnicamente viável.

Durante a etapa de resfriamento a escória sofre uma fragmentação devido ao choque térmico. Concluída essa etapa de tratamento térmico a escória é processada com o objetivo de se obter agregados, finos ou grossos, que posteriormente terão destinos diferentes relacionados a cada aplicação. Essa etapa de processamento inclui britagem, classificação e separação magnética, sendo esses processos indispensáveis para alcançar uma escória de qualidade. Finalizado o beneficiamento da escória, ela é transportada e estocada em pilhas, assentadas em pátios abertos (IAB, 2018; MACHADO, 2000).

De acordo com a NBR 10.004 (ABNT, 2004), norma que apresenta a classificação dos resíduos sólidos, a escória de aciaria é classificada como um resíduo da classe II – não inerte e não perigoso.

3.1.2.1 Composição da Escória LD

A composição final da escória depende basicamente da matéria prima utilizada, do tipo de aço que está sendo produzido e pode ser influenciada pelo tipo de forno e o revestimento que o compõe. No entanto, de forma geral os elementos que não são desejáveis no aço compõem os óxidos formadores da escória. Um dos principais objetivos do refino LD é garantir uma rápida formação de uma escória reativa e rica em CaO, para evitar a deterioração do refratário e acelerar as reações de desfosforação e dessulfuração (GUMIERI 2002; SHI 2006).

A TABELA 3 a seguir apresenta uma composição comum da escória de aciaria LD:

Tabela 3. Composição da Escória de Aciaria LD, Fonte: (JIANG, 2018).

| Referências | Fonte | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe/FeO/Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | MnO | P ₂ O ₅ | f.CaO | Outros | LOI |
|---------------------------------|-------------|------------------|--------------------------------|--|------|-----|-----------------|-----|-------------------------------|-------|--|------|
| Palankar et al (2016) | Índia | 15.0 | 4.1 | 22.5 (Fe ₂ O ₃) | 41.5 | 6.2 | 0.1 | - | - | 5.3 | 0.14 (Na ₂ O) / 0.005 (K ₂ O) | 0.25 |
| Pong et al. (2016b) | China | 14.8 | 5.5 | 18.4(Fe ₂ O ₃) | 46.7 | 6.3 | - | 2.8 | 1.7 | 7.5 | - | 3.04 |
| Wang et al. (2013a) | China | 15.5 | 5.4 | 25.5(Fe ₂ O ₃) | 38.6 | 7.7 | 0.2 | 1.9 | 1.6 | - | - | - |
| Liu et al. (2016) | China | 11.0 | 1.4 | 12.7 (Fe ₂ O ₃)/12.7 (FeO) | 41.4 | 8.6 | - | - | - | - | - | - |
| Li et al (2013) | China | 18.9 | 2.9 | 8.9 (Fe ₂ O ₃)/ 13.5(FeO)/1.22 (Fe) | 40.0 | 5.4 | 0.9 | 2.8 | 1.3 | - | - | - |
| Lizarazo-Marriaga et al. (2011) | Reino Unido | 11.5 | 2.3 | 27.3 (Fe ₂ O ₃) | 37.4 | 9.3 | 0.3 | 3.7 | 1.3 | - | 0.37(TiO ₂) / 0.03 (Na ₂ O ₃) / 0.01 (K ₂ O) | 3.12 |
| Monshi e Asgarani (1999) | Irã | 10.4 | 2.0 | 21.0 (Fe ₂ O ₃) | 56.4 | 1.7 | - | 2.5 | - | - | 3.1(TiO ₂) / 0.2 (S) / 2.4 (V ₂ O ₅) / 0.3 (Na ₂ O+K ₂ O) | - |

3.1.2.2 Expansibilidade da Escória LD

No decorrer do processo produtivo do aço, óxidos presentes nos fundentes, como o CaO e MgO são adicionados, com o intuito de eliminar as impurezas do aço e proteger o refratário. O processo produtivo determina a quantidade de fundentes a ser adicionado, isto influencia diretamente na composição da escória. Uma vez que o CaO e MgO reagem com os outros óxidos em alta temperatura, dando origem a escória que é separada por densidade. Nesse processo de adição os óxidos de cálcio e magnésio, como resultado eles se precipitam ou permanecem,

sem se dissolverem. Esse excesso desses respectivos óxidos caracterizam o óxido de cálcio livre e óxido de magnésio reativo (MASUERO, 2001; SANTOS E BRITO, 2017).

A expansibilidade da escória então ocorre devido à presença desses óxidos de magnésio e cálcio. Estes por possuírem elevada reatividade, quando em contato com água se hidratam formando produtos com volumes maiores, o que caracteriza a expansão. Uma forma de abrandar essa expansibilidade das escórias, é submetê-la a mecanismos de estabilização, através de processos de intemperismo utilizando ciclos de molhagem e secagem. Esse processo denominado de cura, consiste em molhar a escória por um período de tempo, hidratando os óxidos e acelerando a expansão volumétrica (MACHADO, 2000; DINIZ, et al., 2017; SILVA, et al., 2016; TOFFOLO, 2015).

Uma vez estabilizada, a escória LD pode ser utilizada na produção de concretos, sem que sua resistência seja comprometida pelos produtos gerados com o aumento de volume. Por outro lado, a durabilidade desse concreto pode ser comprometida devido as partículas de aço que venham a estar presentes (MANSO, et al., 2006; SANTAMARÍA, et al., 2018). Partindo desse panorama, muitos estudos desenvolvidos comprovam a viabilidade tanto técnica como econômica do uso da escória LD como materiais de construção. Ressalta-se alguns estudos onde esse material é utilizado como substituto parcial ao cimento Portland e como agregados em concreto, substituindo a brita e a areia (MASUERO, et al., 2000; PEIXOTO, et al., 2008; ZHANG, et al., 2011).

3.2 Cimento

As estimativas mostram que devido ao desenvolvimento contínuo das economias mundiais, o consumo de cimento irá crescer cerca de 80% até 2030, a expectativa é que esse crescimento seja em torno de 5.000 milhões de toneladas/ano. Com base nisso, a pressão na indústria para que métodos ambientalmente mais sustentáveis sejam adotados vêm crescendo. Essa prática reduziria o consumo de materiais naturais e evitaria que o impacto ambiental crescesse tanto quanto o consumo de cimento. O uso de sistemas de baixo consumo de cimento (CBCC) é um método que se mostra eficiente nesse cenário. Ele

funciona através de modelos de empacotamento de partículas e utilização de materiais cimentícios suplementares (YOUSUFA, et al., 2019).

O potencial de ecoeficiência do uso de CBCC estrutural se mostra satisfatório, no entanto seu desempenho a longo prazo é um fator que precisa ainda ser mais investigado. A tendência é que se tenha cada vez mais material cimentício suplementar e menos cimento Portland no concreto do futuro. Até mesmo mais adição de fílers em grandes quantidades, são esperadas. Essa substituição se mostra favorável economicamente, reologicamente e em relação ao desenvolvimento de calor, porém a resistência a compressão nos tempos de cura iniciais, pode ser comprometida. Isso se dá pela diminuição das propriedades cimentantes, que é resultado da redução considerável do consumo de cimento da matriz. O uso de aditivos superplastificantes é uma (AITCIN, 2000). Os efeitos do uso de aditivos pontuados são: aumento da densidade potencial da superfície das partículas, interferência na fluência, módulo de elasticidade e retração (NEVILLE, 2015).

Além do uso de aditivos, a busca pelo desenvolvimento de metodologias alternativas que se mostrem eficazes na diminuição do uso de cimento, se faz necessária, desde que não comprometa a performance da matriz (CARVALHO, et al., 2019; REBMANN, 2011). Como exemplos dessas metodologias e materiais que podem substituir o clínquer no cimento ou uma porção do cimento no concreto e ainda garantir que a matriz não seja afetada negativamente, temos os materiais cimentícios suplementares, que incluem: cinzas volantes, escória de alto-forno, sílica ativa, argilas calcinadas e pozolanas naturais (PELISSER, et al., 2017).

3.2.1 Classificação dos cimentos Portland

O cimento Portland é caracterizado por ser um aglomerante hidráulico, que é obtido através da moagem do clínquer, o qual é constituído de silicatos e aluminatos de cálcio hidráulicos em sua maior parte. Esses constituintes são originados da queima até a fusão de uma mistura de calcário e argila (ABNT, 1991). A obtenção do cimento pode se dar por dois processos, via úmida e via seca. O mais comumente utilizado é o por via seca por ter um consumo de combustível menor (NEVILLE, 1982). No Brasil, o cimento Portland é comercializado seguindo a classificação apresentada na Tabela 4 a seguir:

Tabela 4. Classificação dos cimentos Portland comercializados no Brasil. Fonte: (NBR, 2016).

| ABNT | Sigla | Denominação | Clínquer + gesso | Conteúdo dos componentes (%) | | |
|-----------|---------|--|------------------|------------------------------|---------------------|----------------------|
| | | | | Escória de alto-forno | Material pozolânico | Material carbonático |
| NBR 5732 | CP I | Portland comum | 100 | 0 | 0 | 0 |
| | CP I-S | Portland comum com adição de escórias granuladas de alto forno, materiais pozolânico e/ou materiais carbonáticos | 99-95 | 1-5 | 1-5 | 1-5 |
| | CP II-E | Portland composto com escória | 94-56 | 6-34 | - | 0-10 |
| NBR 11578 | CP II Z | Portland composto com pozolana | 94-76 | - | 6-14 | 0-10 |
| | CP II F | Portland composto com fíler | 94-90 | - | - | 6-10 |
| NBR 5735 | CP III | Portland de alto-forno | 65-25 | 35-70 | - | 0-5 |
| NBR 5736 | CP IV | Portland pozolânico | 85-45 | - | 15-50 | 0-5 |
| NBR 5733 | CP V | Portland de alta resistência inicial | 100-95 | - | - | 0-5 |
| NBR 12989 | CPB* | Portland branco estrutural | 100-75 | - | - | 0-25 |
| | CPB | Portland branco não estrutural | 74-50 | - | - | 26-50 |
| | | | | | | |

Fonte: Normas Brasileiras de Cimento (2016).

*(Classe de resistência 25, 32 e 40 Mpa)

Outras variações de subtipos para os cimentos existem em decorrência da adição e classes de resistência. Fatores que influenciam na fabricação dos cimentos produzidos apresentados na tabela são: a disponibilidade de matéria primas e aditivos, os equipamentos de moagem armazenamento (ABCP, 2015).

3.2.2 Clínquer

O clínquer Portland é obtido através da queima de uma mistura em determinadas proporções de calcário e argila, contendo os quatro óxidos principais – CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. Nesse processo, materiais aditivos corretivos podem

ser utilizados para garantir a composição química da mistura e submetendo-as a um aquecimento em altas temperaturas se obtém nódulos de 5 a 25mm de diâmetro de material sinterizado (MEHTA, et al., 2004).

A faixa de temperatura na qual o clínquer de cimento Portland é formado é de 1.300°C a 1.500°C. O clínquer é misturado com 4-5% de gesso para controlar a pega e posteriormente é moído até obter-se um pó fino com diâmetro médio de 10µm (RAMACHANDRAN, 1969). Para se produzir uma tonelada de clínquer é necessário: 1.250kg de calcário, 300kg de argila, 14kg de minério de ferro, 60kg a 130kg de combustível e 110kWh a 130kWh de energia elétrica (BATTAGIN, 2016).

Diferentes compostos de cálcio constituem o cimento Portland, no entanto os resultados das análises químicas de rotina são expressos em termos de óxidos dos elementos presentes. Normalmente se expressa também, os óxidos individuais e compostos do cimento com o uso de abreviações são apresentados na Tabela 5:

Tabela 5. Composição do Cimento Portland. Fonte: (METHA, 2014).

| Óxido | Abreviação | Composto | Abreviação |
|--------------------------------|------------|---|--|
| CaO | C | 3CaO.SiO ₂ | C ₃ S |
| SiO ₂ | S | 2CaO.SiO ₂ | C ₂ S |
| Al ₂ O ₃ | A | 3CaO.Al ₂ O ₃ | C ₃ A |
| Fe ₂ O ₃ | F | 4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃ | C ₄ AF |
| MgO | M | 4CaO.Al ₂ O ₃ .SO ₃ | C ₄ A ₃ \bar{S} |
| SO ₃ | \bar{S} | 3CaO.2SiO ₂ .3H ₂ O | C ₃ S ₂ H ₃ |
| H ₂ O | H | CaSO ₄ .2H ₂ O | CSH ₂ |

Fonte: Metha; Monteiro (2014, p. 220)

3.2.2.1 Processo de formação

A Figura 2 apresenta o diagrama de fase ternária SiO₂-CaO-Al₂O₃, onde é observada a mistura que resulta no triângulo da composição limitado C₃S, C₂S e C₃A proveniente da composição química das matérias-primas, em termos de CaO, SiO₂ e Al₂O₃. Se verifica que, somente nessa área, as três fases podem existir simultaneamente. Nota-se a ausência do óxido de ferro nesse diagrama, porém sem ele, o cimento Portland seria calcinado em alta temperatura. Dessa forma adiciona-se o óxido de ferro com o intuito de diminuir a temperatura da queima. Para termos de simplificação de uma fase, considera-se que o Fe₂O₃ e o Al₂O₃ desenvolvem

papéis similares. Os aditivos corretivos para SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , que são necessários para o ajuste do clínquer e estão contidas na argila, são areia, bauxita e óxido de ferro, respectivamente (AITCIN, 2000).

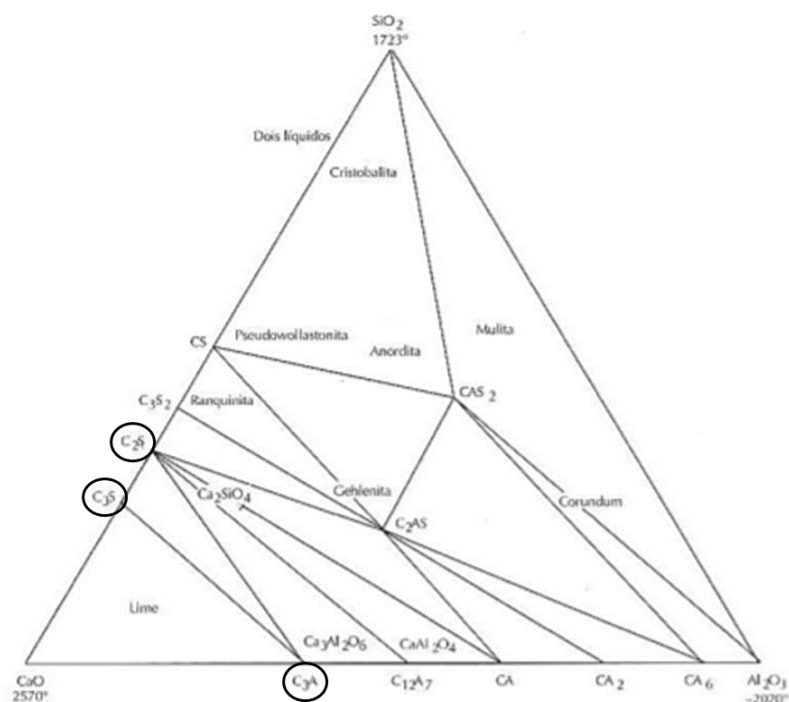


Figura 2. Diagrama de fase ternária $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$. Adaptado de: AITCIN, 2000.

Durante a queima, há a ocorrência da formação dos principais compostos do clínquer: alita C_3S ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) e belita C_2S ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), que se caracterizam por serem as fases de silicatos bem cristalizados. Entre os cristais de alita e belita, há o surgimento de uma terceira fase denominada intersticial composta – C_3A ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) e C_4AF ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) – com cristalização média, onde estão presentes impurezas como o periclásio (MgO), óxido de cálcio calcinado endurecido (CaO) e sulfatos alcalinos: langbeinita ($(\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3)$), aphititalita ($(\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2)$), arcanita (K_2SO_4) entre outros que podem alterar a qualidade do produto final. Clínquers com K_2O e SO_3 em sua composição, dão origem as impurezas langbeinita e arcanita. Embora os sulfatos alcalinos apareçam em pequenas proporções, sua presença pode ocasionar um aumento da solubilidade das fases em geral nas reações iniciais de hidratação. O óxido de cálcio, que origina a cal livre, aparece na fração por não ter reagido completamente. O limite de cal livre no cimento deve estar entre 1 e 2%, devido a liberação de calor, no processo de absorção de água, que provoca expansão da massa no cimento. A presença do

periclásio é consequência da utilização de calcário dolomítico e pode acarretar uma lenta expansão do cimento a longo prazo, posterior a sua hidratação. (CENTURIONE, 1993).

3.2.2.2 Microestrutura

A resposta dos componentes do clínquer aos mecanismos e tecnologias de aquecimento influenciam diretamente suas características e propriedades, formando um clínquer com a mesma composição química que tenham características microestruturais muito diferentes. Outro exemplo são dois clínquers que apresentem a mesma composição de fases podem adquirir propriedades hidráulicas diferentes. Isto está relacionado a resposta ao resfriamento rápido, que podem resultar em diferentes tamanhos de cristais de alitas de um clínquer para o outro. A reatividade e resistência pós moagem do Clínquer é influenciada por essa transformação (AITCIN, 2000). A Figura 3, apresenta a microestrutura do clínquer, onde observa-se cristais de alita com dimensões entre 30µm e 40µm, o que caracteriza um processo adequado de clinquerização. Foi constatado que a partir de uma seção polida de uma amostra de clínquer, a fase C3S aparece como cristais hexagonais e a C2S arredondados (MEHTA, et al., 2014).

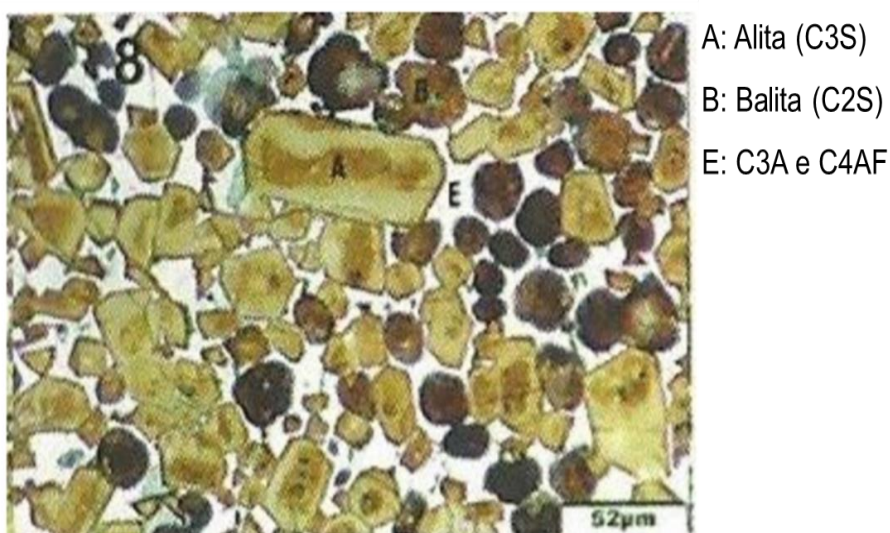


Figura 3. Microestrutura do clínquer do cimento Portland. Adaptado de: BATTAGIN, 2010.

3.3 Reutilização da Escória de aciaria LD.

3.3.1 Estudos de reutilização da escória LD como material cimentício complementar

Materiais cimentantes suplementares (MCS) são materiais finos resultantes de processos de cominuição que são substitutos parciais do clínquer na produção de cimento ou como aditivos na produção de concretos. A produção de cimentos com aditivos provenientes do reaproveitamento de subprodutos de diferentes atividades industriais vem sendo elaborados no Brasil há mais de meio século. Essa é uma tendência mundial que tem como requisito atender às normas nacionais e internacionais que abrangem as especificidades e critérios de qualidades dos produtos gerados (JUENGER, et al., 2015).

Baseados na resposta físico química que apresentam, os aditivos minerais podem ser classificados em: materiais pozolânicos, materiais cimentantes e fílers. Os mesmos já vêm sendo utilizados pela indústria do cimento como substituintes parciais do clínquer. Exemplos dessas adições são resíduos industriais como a escória de alto-forno e cinzas volantes, que tem como motivadores para a substituição: melhora das propriedades mecânicas e de durabilidade, redução do gasto energético oriundo do processo de produção, e redução do calor de hidratação do concreto (GUMIERI, 2002).

Estudos que avaliaram a caracterização química, física e mecânica de matrizes produzidas com a escória de aciaria sendo material cimentício suplementar parcial ao cimento, demonstram que a incorporação desse material se apresenta viável (CARVALHO, et al., 2019; QIANG, et al., 2013). Uma justificativa para o bom desempenho das matrizes com escória de aciaria se dá pela ação cimentante dos finos de escória, caracterizado pelo considerável teor de CaO contido na escória. Essa ação cimentante normalmente é alcançada de forma lenta, sendo assim necessário um maior tempo de cura. Isso está relacionado com a maior formação defase C2S quando comparada ao C3S na escória em conjunto às reações pozolânicas que ocorrem de forma mais lenta (WANG, et al., 2013; DINIZ, et al., 2017; GUMIERI, 2002).

Um estudo realizado por Qiang, Peiyu, Jianwei, & Bo (2013) avaliou a incorporação de 45% de escória de aciaria no cimento, onde observou-se um

aumento de 87,5% da resistência a compressão no intervalo de 10 a 100 dias, enquanto os concretos de referência sofreram um aumento de 50%, isso reforça a ação pozolônica adquirida após período de cura mais longo. No decorrer do processo de hidratação da escória de aciaria é observado a formação de produtos dessa hidratação semelhantes aos do cimento. E quanto mais fina a escória entrar na mistura, maior será sua superfície específica, resultando em um aumento de reatividade. Estudos utilizando a escória fina adicionada em matrizes cimentícias com granulometrias similares as do cimento, demonstram resultados de resistência a compressão similares as convencionais (QIANG, et al., 2010; WANG, et al., 2013; SHI, et al., 2017).

Uma variedade de MCS vêm sendo estudados e características de interesse relevantes são suas propriedades físicas, referentes a sua forma, área superficial e distribuição granulométrica; composição química e mineralógica (CARVALHO, 2019). Um dos principais objetivos de estudos é utilizar os resíduos para obter novos MCS, através de transformações dos mesmos. Os ganhos com essa forma de reaproveitamento vão além de ganhos ambientais, mas também resultam em ganhos nas propriedades dos concretos. (JUENGER, et al., 2015).

Ojha et al (2023) estudou a incorporação de escória LD em cimentos do tipo Portland e verificou-se que as propriedades frescas, endurecidas e de durabilidade de misturas de concreto preparadas com PSCs feitas com escória composta com até 15% de escória LD são comparáveis às misturas de controle correspondentes. Com base nos resultados, observou-se que a escória composta com até 15% de escória LD do total da escória pode ser utilizada em até 60% para a fabricação de PSC juntamente com clínquer e gesso.

Gao et al (2021) aponta que a escória de assearia, principal resíduo metalúrgico da China, é raramente usado na produção de clínqueres. Os autores conduziram um estudo para identificar o máximo de escória possível a adicionar. Segundo os autores, muitos estudos mostram que o máximo a ser aplicado seria em torno de 14% devido à quantidade de Fe_2O_3 presente. Para eles, O uso da escória de aço resulta em menor consumo de recursos e redução de emissões. E a adição também diminuiu o custo da farinha crua e aumentou os ganhos anuais.

3.3.2 Estudos de modificações termoquímicas na escória LD para produção de cimento.

Considerando que a composição química da escória de aciaria LD diverge consideravelmente da composição de um cimento e até de uma escória de alto forno, que já utilizada na produção de cimento. Além disso, considerando que a escória LD não possui fases mineralógicas com propriedades cimentícias, a busca por estudos que visam resolver esses problemas, assim como, o problema do óxido de cálcio livre, se faz necessária. Esse subcapítulo apresenta uma revisão de alguns trabalhos que propõem modificações termoquímicas na escória LD. Esses trabalhos reforçam a força matriz deste estudo que será apresentada em seguida.

Reddy et al. avaliou em seu estudo a influência da taxa de resfriamento na mineralogia e propriedades cimentícias da escória de aciaria LD normal e com teor de ferro reduzido. A mineralogia e resistência mecânica foram comparadas a do cimento Portland. Seu método constituiu-se de: a partir da escória líquida foi acrescentado 3% de fluorita (fluxante) e então dividida em duas partes, normal e tratada. As duas partes então sofreram resfriamento lento e rápido. O teor de ferro foi reduzido por metalotermia (o artigo não citou o modificador utilizado na metalotermia).

A Figura 4 a seguir mostra o fluxograma da metodologia proposta para o tratamento do trabalho de Reddy.

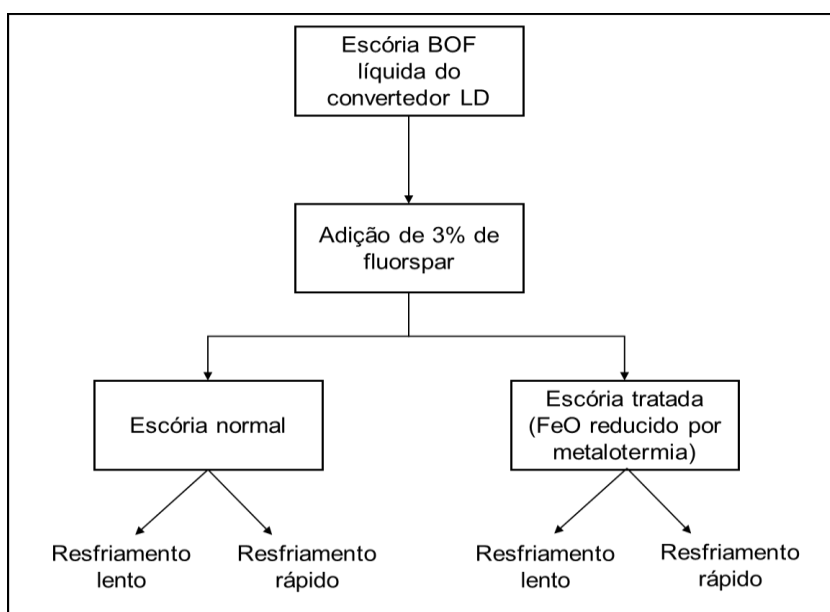


Figura 4. Fluxograma dos experimentos. Adaptado de: REDDY, 2006.

Os resultados mostraram que a amostra de escória LD normal, submetida a resfriamento lento não demonstrou propriedades cimentícias enquanto a normal e com resfriamento rápido mostrou a formação das fases C_3S e C_2S porém resistência mecânica abaixo da apresentada pelo cimento. A tratada e resfriada lentamente se desintegrou enquanto que a tratada que sofreu resfriamento rápido apresentou fases com propriedades hidráulicas (C_2S) e considerável resistência mecânica após 28 dias de cura.

De acordo com Reddy, uma escória rica em sílica, como a escória de alto forno, quando resfriada rapidamente forma fase vítrea mais facilmente, enquanto o alto teor de CaO não tem o mesmo potencial de amorfização. Um exemplo dado foi que uma escória de alto forno resfriada rapidamente desde 1400°C formou 92% de fase amorfa por causa de seu alto conteúdo de sílica.

Arrivabene et al. investigaram a viabilidade técnica da fabricação de cimento com uma mistura de um resíduo proveniente da serragem de blocos de granito e escória de aciaria LD. Foi preparada uma mistura desses materiais de modo que a relação $\%CaO / \%SiO_2$ fosse 1,2 (semelhante à de uma escória de alto-forno). Essa mistura foi fundida e resfriada rapidamente em água para que se obtivesse fases amorfas. Essa mistura foi adicionada ao clínquer para a fabricação de cimento. Três misturas de cimento foram preparadas, alterando composição e tempo de moagem. Mistura CM (escória LD mais resíduo de granito, moagem de 40 min), mistura CLD (escória mais clínquer, moagem de 58min) e mistura CMII (escória LD mais resíduo de granito, moagem 58min). As três misturas também foram comparadas a um cimento de escória de alto-forno.

Uma análise de seus resultados mostrou, a ausência de picos no difratograma de raios X indicou um material amorfo e a presença das fases mineralógicas que são consideradas ideais para a atividade hidráulica.

A tabela 6 a seguir mostra as composições químicas da escória LD e resíduo de granito, rico em sílica, utilizados nesse estudo. A quantidade de sílica no resíduo justifica o objetivo de diminuir a relação $\%CaO / \%SiO_2$, para próxima da escória de alto forno.

Tabela 6. Composição química da escória LD e do resíduo de granito. Fonte: (ARRIVABENE, 2012).

| ANTES | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|---------------------------------|------------------|--------------------------------|-----|-----|-----|------|------|-------------------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|
| Resíduo | Composição Química (% em massa) | | | | | | | | | | | | |
| | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | FeO | Fe | MnO | S | P ₂ O ₅ | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | B ₂ O |
| Escória Aciaria LD | 46 | 10 | 1,5 | 7 | 27 | - | 6 | 0,04 | 2 | - | - | - | - |
| Resíduo Granito | 4,6 | 59,6 | 18,1 | 1,8 | - | 1,8 | 0,05 | - | - | 3,1 | 3,7 | 0,92 | 0,48 |

A Tabela 7 a seguir apresenta os resultados alcançados por Arrivabene após o tratamento térmico aplicado para a mistura proposta. Observa-se os valores de CaO e SiO₂, mais próximos, como esperado.

Tabela 7. Composição química do produto após tratamento térmico e da escória de alto forno para comparação. Fonte: (ARRIVABENE, 2012).

| DEPOIS | | | | | | | | | | | | |
|-------------|-------|------------------|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|-------------------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|
| Materiais | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | FeO | S | MnO | P ₂ O ₅ | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | B ₂ O ₃ |
| Mistura | 32,01 | 26,76 | 7,11 | 5,24 | 18,44 | 0,03 | 3,99 | 1,32 | 1,05 | 1,2 | 0,31 | 0,16 |
| Alto-forno* | 40-45 | 30-35 | 11-18 | 2,5-9,0 | 0,0-2,0 | 0,0-2,0 | 0,5-1,5 | - | - | - | - | - |

A Tabela 8 a seguir apresenta os resultados de resistência mecânica alcançados para as misturas. Onde CEAF indica cimento de escória de alto forno, CM - escória LD mais resíduo de granito, moagem de 40 min, CLD - escória mais clínquer, moagem de 58min e CMII - escória LD mais resíduo de granito, moagem 58min.

O ajuste da composição química da escória de aciaria através da adição de resíduo de granito mostrou-se eficiente, indicando a sua viabilidade técnica na adição do clínquer de cimento Portland. Isso pode ser concluído após análise dos dados da tabela 8 onde os valores de resistência para a mistura CLD e CMII atingem o limite máximo estabelecido.

Tabela 8. Valores de resistência à compressão encontrados e os limites estabelecidos pela NBR 7215. Fonte: (ABNT, 1996; ARRIVABENE, 2012).

| Idade | CEAF | CM | CLD | CMII | Limite (MPa) |
|---------|----------|----------|--------|--------|--------------|
| 3 dias | 17,7 MPa | 6,4 MPa | 18 MPa | 22 MPa | ≥ 10 |
| 7 dias | 26,9 MPa | 9,2 MPa | 26 MPa | 23 MPa | ≥ 20 |
| 28 dias | 33,3 MPa | 14,5 MPa | 42 MPa | 44 MPa | ≥ 32 |

Neto et. al. desenvolveram um processo pirometalúrgico para modificar a escória de aciaria LD para posterior substituição parcial da escória de alto-forno na produção de cimento. Os experimentos foram realizados através da refusão de 300 kg de escória de aciaria LD, seguido de sua modificação no estado líquido (agentes modificadores ricos em alumina e sílica). Essas escórias foram resfriadas com o uso de esferas metálicas (processo Paul Wurth). As amostras de cimento foram obtidas através da mistura de 25% de escória modificada e 75% de cimento Portland. Taxas diferentes de resfriamento foram avaliadas através da variação da relação Massa da esfera/Massa da escória.

Os resultados mostraram que uma relação CaO/SiO_2 mais baixa (1,1 a 1,2) da escória de aciaria LD modificada, próximas às da escória de alto-forno, quando resfriadas em esferas de aço, esse processo resultou na formação de fase vítrea, onde o teor de fase vítrea está intimamente relacionado com a relação massa de esfera de aço/massa de escória. MgO e CaO livres foram estabilizados em silicatos de cálcio e magnésio através do tratamento da escória líquida.

As amostras de cimento compostas por 25% de escórias modificadas, contendo maior fração de fase vítrea, apresentaram na média, um aumento da resistência à compressão se comparadas com as amostras de cimento com 25% de escória de aciaria LD, principalmente após 28 dias. Todas as amostras de cimento com escórias modificadas apresentaram umas expansões expressivamente menores do que a expansão observada no cimento moldado com escória de aciaria LD.

4. Materiais e Métodos

Este capítulo apresentará uma descrição dos materiais utilizados e metodologia aplicada para análise química das matérias-primas, tratamento térmico da escória de aciaria LD, preparação dos corpos de prova, ensaio de compressão e estudo de correlação entre os corpos de prova. O fluxograma da Figura 5 apresenta um resumo das etapas realizadas.

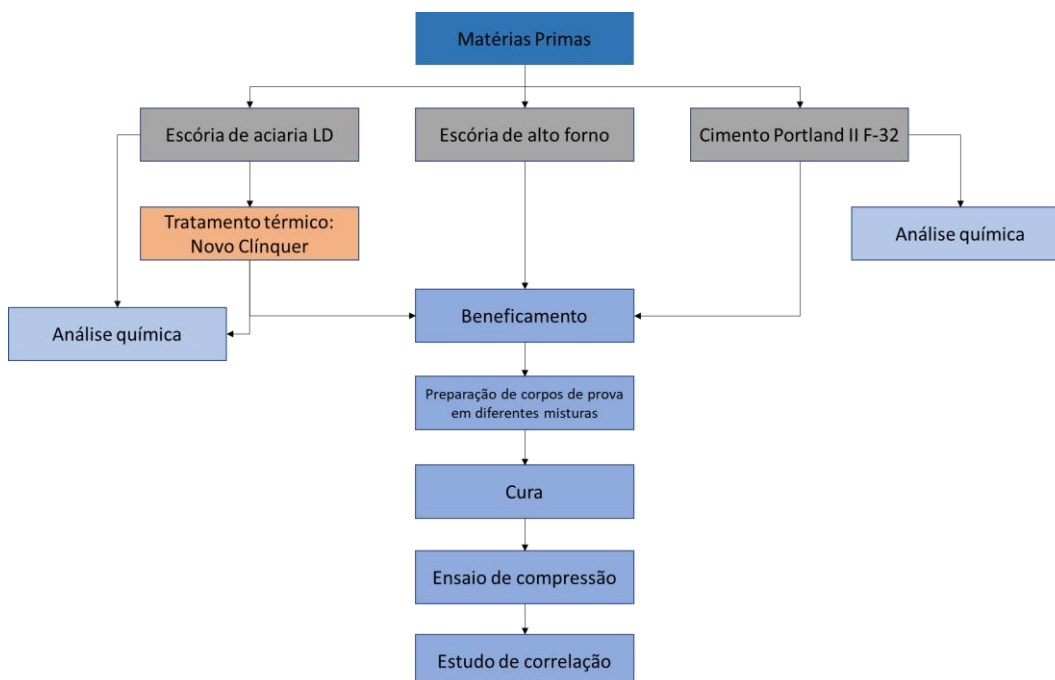


Figura 5. Fluxograma da metodologia utilizada no estudo. (Fonte: Elaborado pelo autor).

4.1 Materiais

Para realização desse trabalho foram utilizadas como matéria prima a escória de aciaria LD e escória de alto forno cedidas por uma Siderúrgica. O intuito da escória de alto forno é servir como comparação em termos de propriedades mecânicas, uma vez que a mesma já é amplamente utilizada na produção de cimento. O cimento Portland II F-32, é também matéria prima que compõe as misturas neste estudo e também é objeto de comparação em termos de composição química com o produto a ser obtido.

As misturas foram pensadas com base na substituição parcial do material cimentício com a escória de alto forno, como base de comparação, e com a escória de aciaria LD termicamente tratada. O tratamento térmico da escória LD tem o

objetivo de se obter propriedades cimentícias. As matérias-primas foram coletadas e levadas para os Laboratórios do grupo de pesquisa em Siderurgia na PUC - Rio para realização das análises e procedimentos experimentais.

Uma lista de outros materiais e equipamentos utilizados nos procedimentos é apresentada a seguir:

- Ácido nítrico bidestilado;
- Água ultrapura;
- Água potável;
- Areia fina (0.15 mm), para confecção da mistura da argamassa para testes de compressão;
- Moinho de barras;
- Conjunto de peneiras Granutest e Bronzinos;
- Agitador de peneiras;
- Balança analítica: Adventurer - Ohaus e Bioprecisa;
- Dessecador;
- Estufa elétrica;
- Espectrômetro ótico com plasma indutivamente acoplado - ICP-OES (perkin Elmer...)
- Molde de corpos de prova: 5x10 cm e 1x2 cm
- Misturador;
- Câmara de cura;
- Equipamento para faceamento;
- Forno Combustol;
- Máquina hidráulica universal para testes mecânicos: MTS modelo 810 capacidade: 500 kN;
- Equipamento DEC-II para teste de resistência.

4.2 Métodos

4.2.1 Análises Químicas

Para fins de comparação de composição química, assim como, para a determinação da mistura ideal do material a ser tratado a quente a partir da escória de aciaria LD/BOF, foi realizada primeiramente uma caracterização química da

escória LD. O cimento utilizado nesse estudo também foi submetido a caracterização química inicial.

As análises químicas precisaram de um pré-tratamento com ácido denominado abertura total. Para este ensaio utilizou-se uma mistura de ácido nítrico, clorídrico e fluorídrico. Esta mistura foi adicionada a uma massa determinada de amostra de material, e logo levada a aquecimento em 200°C por um período de 4 horas. Após esse período, a amostra foi transferida para um tubo falcon e avolumado com água ultrapura. Uma diluição desse extrato foi então encaminhada para o ICP-OES para análise. As análises químicas realizadas no equipamento ICP-OES foram realizadas na PUC-Rio.

4.2.2 Tratamento térmico da escória LD

O material a ser utilizado nos ensaios como material cimentício suplementar, e que daria origem a um novo tipo de cimento, é a escória de aciaria LD/BOF. Esse material, proveniente de uma pilha de escórias, compôs uma mistura com aditivos específicos, gerando uma nova amostra denominada ESM1-0-1A-f. As misturas ESM1-0-1A-f foram concebidas via ajuste, de forma que quando fossem submetidas a temperaturas elevadas e resfriadas rapidamente devessem resultar em um material com propriedades pozolânicas. Este novo material obtido pós tratamento térmico, especificado como ESM1-0-1A-q, recebeu o nome de “*novo clínquer*”.

Os testes à quente das misturas (Figura 6) foram realizados com o objetivo de produzir as amostras “ESM1-0-1A-q”. O procedimento experimental consistiu em:

1. Pesar uma quantidade de escória de aciaria LD/BOF, à qual foi adicionada quantidades definidas de CaO, SiO₂ e Al (11.61; 6.18 e 0.63 % respectivamente);
2. A mistura foi homogeneizada e condicionada em dessecador;



Figura 6. Preparação e homogeneização da mistura para o teste à quente. (Fonte: Elaborado pelo autor).

A amostra “ESM1-0-1A-f” foi submetida à temperatura de 1450°C dentro de um cadinho em forno de alta temperatura (Figura 7);



Figura 7. Amostra ESM1-0-1A-f no cadinho a esquerda. Forno para o tratamento à quente (Elaborado pelo autor)

3. Alcançada a temperatura de 1450°C e atendido um “holding time” de 30 minutos, o cadinho foi retirado e realizado o resfriamento rápido. O produto obtido no teste a quente foi especificado como amostra “ESM1-0-1A-q” (Figura 8);



Figura 8. Amostra ESM1-0-1A-q ou novo clínquer, obtida após teste à quente.

4. Após a coleta das amostras se procedeu à sua trituração e moagem (Figura 9).



Figura 9. Novo clínquer após trituração e moagem.

4.2.3 Ensaio de resistência à compressão para análise de correlação

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados de acordo com a norma NBR 7215 e consistem em testes que determinam a resistência a ruptura de um corpo de prova que é preparado conforme os procedimentos estipulados na norma. Nestes testes os corpos de prova são submetidos a uma força vertical constante por unidade de tempo (carga) até a ruptura, neste momento é medido o valor da máxima força que foi aplicada.

A metodologia para realização destes testes de resistência à compressão nos corpos de prova compostos pelo novo clínquer previu, em princípio, uma análise de correlação entre duas diferentes medidas de corpo de prova. A razão para a necessidade de tal correlação é a baixa disponibilidade de material gerado pelo tratamento térmico. A capacidade de produção de material do forno utilizado é baixa, desta forma teríamos quantidade de material insuficiente para atender a norma NBR 7215, que prevê corpos de prova cilíndricos com 5 cm de diâmetro por 10 cm de altura. Com isso, propusemos a preparação de corpos de prova de 1 cm de diâmetro por 2 cm de altura.

4.2.3.1 Preparação das amostras

- Mistura e moldagem

Segundo a norma NBR 7215, o ensaio de compressão de um corpo de prova cilíndrico de argamassa, composta por pasta (cimento + água) e agregado miúdo, e

dimensões de 5 cm de diâmetro por 10 cm de altura, precisa-se dos respectivos materiais e quantidades para sua preparação:

- Cimento Portland II F-32: 104 gramas
- Água potável: 49.92- 50 gramas
- Areia (0.15 mm): 312 gramas

A Figura 10 apresenta o procedimento utilizado na preparação dos corpos de prova. Primeiramente os materiais foram pesados e então adicionados no misturador parado, quando ligado inicia-se a mistura para preparação da argamassa. Quando pronta, iniciou-se o processo de moldagem, com o auxílio de uma espátula a argamassa foi colocada dentro dos moldes dos corpos de prova, tanto os de 5x10cm quanto os de 1x2cm. O preenchimento se deu em etapas, primeiro se preencheu o primeiro quarto de volume e com um soquete golpes distribuídos uniformemente foram aplicados. Repetiu-se essa operação nos outros quartos de volume. Ao final desta o material que ultrapassou a borda foi removido e o topo foi alisado com uma régua ou espátula.



Figura 10. Preparação das misturas e moldagem.

- Desmolde dos corpos de prova

Nesta etapa, os moldes dos corpos de prova foram retirados após 24 horas de cura, conforme é mostrado na Figura 11.

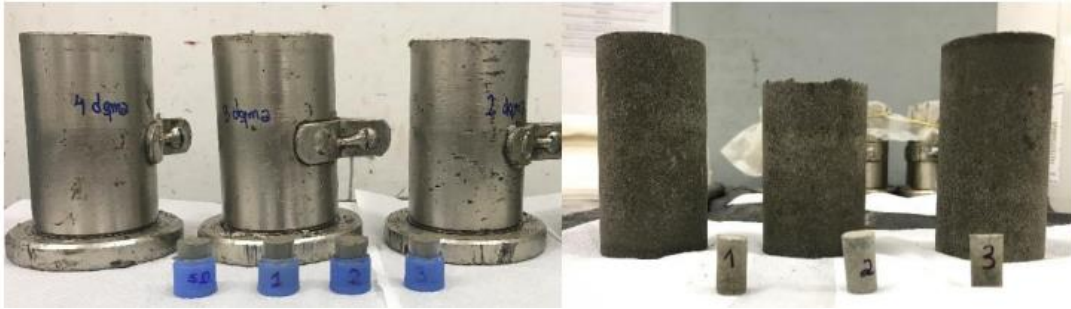


Figura 11. Desmoldagem dos corpos de prova.

- Faceamento das superfícies circulares

Após a desmoldagem dos corpos de prova, realizou-se o faceamento das superfícies circulares, com o objetivo de deixar as superfícies “planas” para que não apresentassem defeitos que afetassem o teste de compressão. O procedimento de faceamento pode ser visto na Figura 12.



Figura 12. Faceamento dos corpos de prova 5x10 cm. Fonte: Elaborado pelo autor.

Não houve a necessidade de faceamento para os corpos de prova 1x2cm, devido ao fato de não apresentarem ondulações relevantes.

4.2.3.2 Testes mecânicos para análise de correlação

O teste de resistência à compressão foi realizado na “Máquina hidráulica universal para testes mecânicos” marca MTS modelo 810 com capacidade de 500 kN. Para a obtenção dos dados utilizou-se o software específico do equipamento MTS.

Pela norma NBR 7215 a velocidade de carregamento para os corpos de prova de 5x10 cm é de **$0.25 \pm 0.05 \text{ MPa/s}$** , ou, **$0.49062 \text{ kN/s}$** . No caso dos corpos de dimensão 1x2 cm, a velocidade de carregamento foi reduzida em 10 vezes (0.049 kN/s) para evitar valores muito próximos ao valor de ruído do equipamento.

- Ensaio dos corpos de prova 5x10cm

A Figura 13 apresenta o corpo de prova antes e após o teste de compressão no equipamento, lembrando que a carga é aplicada durante um período de tempo até o rompimento do corpo de prova.



Figura 13. Teste mecânico para o corpo de prova de 5x10 cm. Ruptura do corpo de prova quando atingida a resistência máxima. Fonte: Elaborado pelo autor.

- Ensaio dos corpos de prova 1x2cm

Feito as alterações necessárias nas condições de trabalho do equipamento, o teste foi realizado para os corpos de provas menores. Na figura 14 observa-se o corpo de prova no equipamento antes e após o teste.



Figura 14. Teste mecânico para o corpo de prova de 1x2 cm. Ruptura do corpo de prova quando atingida a resistência máxima. Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.4 Correlação entre os corpos de prova

A tensão de ruptura no ensaio de compressão foi registrada para um tempo de cura de 24 horas, tanto para os corpos de prova de 5x10 cm quanto para os de 1x2 cm. O mesmo procedimento foi realizado para corpos de prova de mesmas composições, porém para um tempo de cura de 7 dias. Esses valores de força e área do corpo de prova foram registrados e pela razão entre eles se obteve a tensão em kN/cm².

A correlação então entre os corpos de prova foi obtida pela razão entre os valores de força, área e tensão, obtido para os corpos de prova de 5x10cm e os valores obtidos para os de 1x2 cm de dimensão, conforme a Equação 1 a seguir:

Equação 1 – Correlação dos valores entre os corpos de prova.

$$Correlação = \frac{Valor_{CP.5x1}}{Valor_{CP.1x2}}$$

4.2.5 Testes mecânicos com o Novo Clínquer

Uma vez determinadas as correlações entre as diferentes dimensões de corpos de prova, os materiais a serem testados somente em dimensões de 1x2 cm foram

preparados. Lembrando que essas misturas tem como objetivo avaliar a diferença na resistência mecânica utilizando a escória de alto forno ou o Novo Clínquer, produzido a partir da escória LD, como material cimentício complementar. Além desses materiais, o Cimento Portland II F-32 também foi utilizado. A granulometria tanto da escória de alto forno quanto do Novo Clínquer foram ajustadas a -170#.

Para avaliar a resistência à compressão do Novo Clínquer utilizado como material cimentício suplementar, propôs-se duas misturas com o cimento com proporções diferentes. Essas mesmas misturas foram propostas utilizando a escória de alto forno ao invés do Novo Clínquer, nas mesmas proporções para fim de comparação. Além dos corpos de prova de argamassa das misturas, argamassa dos compostos puros (os 3 em questão) também foi utilizada para compor corpos de prova com o intuito de comparar com os de Novo Clínquer. Três corpos de prova foram utilizados para cada formulação e o valor apresentado nos gráficos representa uma média desses valores. A Figura 15 a seguir apresenta um fluxograma com o planejamento desses testes.

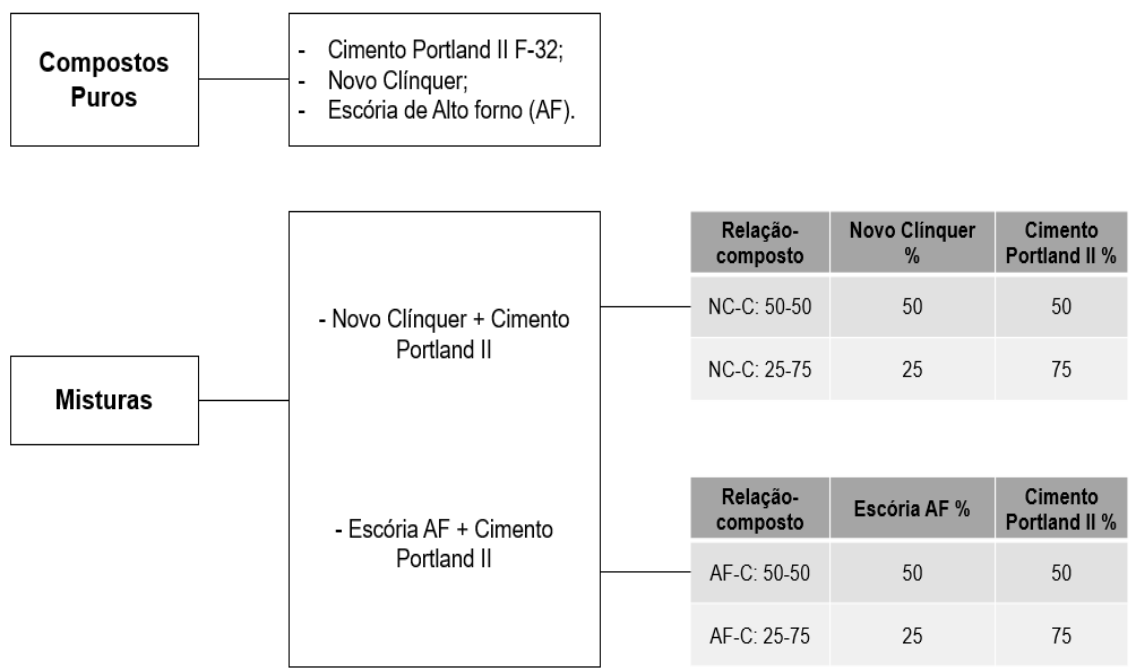


Figura 15.Fluxograma de planejamento das misturas para os testes.Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o desenvolvimento dos testes os materiais foram preparados da seguinte forma: Em primeiro lugar a areia teve que ser preparada para atender a granulometria de 0.15 mm, na Figura 16 observa-se uma sequência de procedimentos feitos para a preparação da areia.



Figura 16. Procedimentos para a preparação da areia para mistura.

Como apresentado no fluxograma da Figura 17, primeiramente, os corpos de prova foram elaborados com os materiais puros: Cimento Portland tipo II, Escória de Alto Forno e o Novo Clínquer. A Figura 25 apresenta a sequência de preparo destes corpos de prova.



Figura 17. - Preparação dos corpos de provas dos compostos puros e moldagem dos corpos de prova 1x2 cm.Fonte: Elaborado pelo autor.

De forma similar os corpos de prova para as misturas foram preparados utilizando misturas de Novo Clínquer + o cimento e escória de alto forno + o cimento. Para ambas as misturas se preparou duas opções de porcentagens de misturas: conforme a Tabela 9 a seguir:

Tabela 9. Proporção das misturas de Escória de Alto forno + Cimento e Novo Clínquer + Cimento.

| Relação-composto: | Esc. Alto Forno "AF" (%) | Cimento Portland II F-32 "C" (%) | Relação-composto: | Novo Clínquer "NC" (%) | Cimento Portland II F-32 "C" (%) |
|-------------------|--------------------------|----------------------------------|-------------------|------------------------|----------------------------------|
| AF-C: 50-50 | 50 | 50 | NC-C: 50-50 | 50 | 50 |
| AF-C:25-75 | 25 | 75 | NC-C: 25-75 | 25 | 75 |

A Figura 18 a seguir apresenta a sequência de preparo dos corpos de prova das misturas.



Figura 18. Preparação das misturas: Cimento Portland (C) + Novo Clíntquer (NC) e Cimento Portland (C)+ Escória AF (AF). Moldagem dos corpos de prova 1x2 cm. Fonte: Elaborado pelo autor.

Feitos os corpos de prova das misturas, estes se mantiveram nos moldes durante 24 horas. Após este período os corpos de prova foram desmoldados e ficaram prontos para a realização dos testes de resistência à compressão, como mostra a Figura 19. Os testes com os corpos de prova de 24 horas de cura, seguiram então para o teste mecânico, enquanto os outros foram mantidos numa câmara úmida, onde aguardaram o tempo de cura necessário. Os tempos de cura foram de 24 horas, 7, 18 e 28 dias. Para a realização dos testes de resistência foi utilizado o equipamento DEC-II da PUC-Rio que é apresentado na Figura 20.



Figura 19. Corpos de prova desmoldados antes do ensaio mecânico. Fonte: Elaborado pelo autor.



Figura 20. Equipamento para ensaio de resistência à compressão de corpos de prova 1x2 cm DEC II da PUC-Rio. Fonte: Elaborado pelo autor.

Da Figura 21 até a Figura 27 são apresentados os corpos de prova antes e depois do teste de compressão para o tempo de cura de 24 horas para todas as composições propostas.

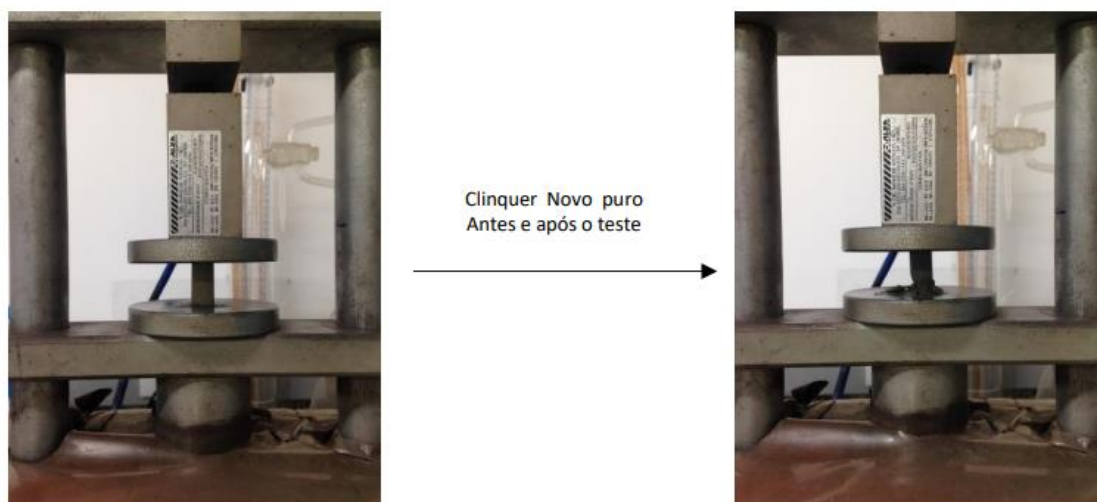


Figura 21. Teste de resistência à compressão para o corpo de prova 1x2cm antes e após ruptura. Para o Clínquer Novo puro, 24 horas de cura. Fonte: Elaborado pelo autor.

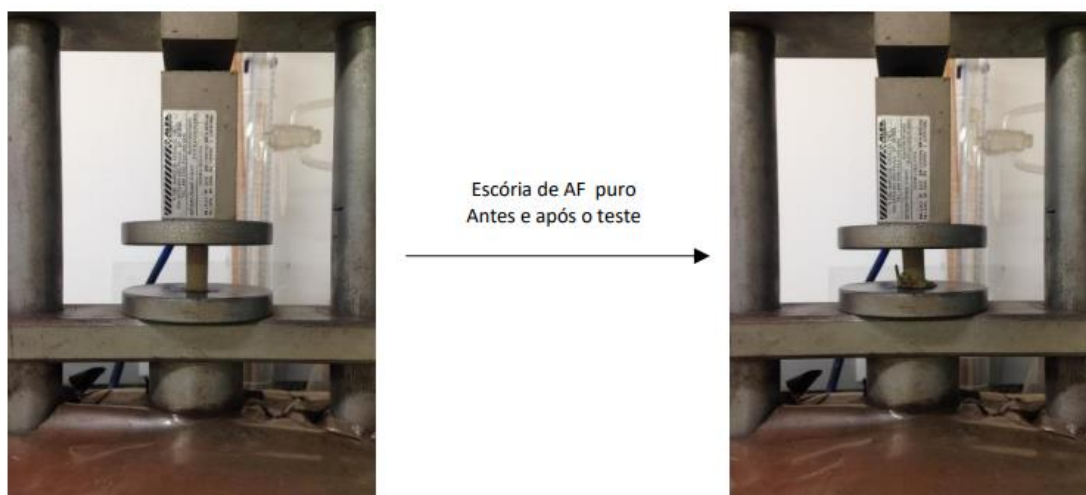


Figura 22. Teste de resistência à compressão para o corpo de prova 1x2cm antes e após ruptura. Para a Escória de Alto forno pura, 24 horas de cura. Fonte: Elaborado pelo autor.



Cimento Portland II puro
Antes e após o teste



Figura 23. Teste de resistência à compressão para o corpo de prova 1x2cm antes e após ruptura. Para o Cimento Portland II F-32 puro, 24 horas de cura. Fonte: Elaborado pelo autor.



CN(50%) e Portland(50%)
Antes e após o teste



Figura 24. Teste de resistência à compressão para o corpo de prova 1x2cm antes e após ruptura. Para a mistura 50%NC + 50%cimento, 24 horas de cura. Fonte: Elaborado pelo autor.

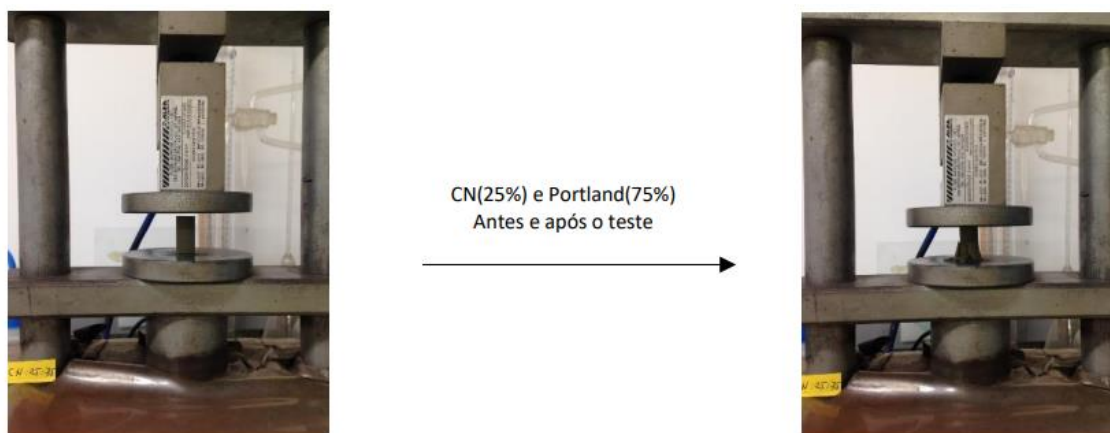


Figura 25. Teste de resistência à compressão para o corpo de prova 1x2cm antes e após ruptura. Para a mistura 25%NC + 75%cimento, 24 horas de cura. Fonte: Elaborado pelo autor.



Figura 26. Teste de resistência à compressão para o corpo de prova 1x2cm antes e após ruptura. Para a mistura 50%EscóriaAF + 50%cimento, 24 horas de cura. Fonte: Elaborado pelo autor.



Figura 27. Teste de resistência à compressão para o corpo de prova 1x2cm antes e após ruptura. Para a mistura 25%EscóriaAF + 75%cimento, 24 horas de cura. Fonte: Elaborado pelo autor.

As figuras para os testes com os demais tempos de cura não são apresentadas pois seguem o mesmo formato das figuras para os testes de 24 horas.

5 Resultados e Discussão

5.1 Análises da composição química e tratamento térmico

A Tabela 10 apresenta a composição química da escória de aciaria LD, objeto de estudo desse trabalho, que foi cedida por uma indústria siderúrgica e analisada nos laboratórios da PUC-Rio.

Tabela 10. Composição química da escória de aciaria LD.

| Comp.(s) | Fe(t) | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | P ₂ O ₅ | MnO | TiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O |
|----------|-------|------------------|--------------------------------|-------|------|-------------------------------|------|------------------|-------------------|------------------|
| (%) | 19,26 | 10,08 | 3,90 | 45,31 | 8,99 | 3,66 | 3,74 | 0,21 | 0,11 | 0,04 |

A Tabela 11 apresenta a composição química do cimento Portland II F-32 comercial, utilizado nos experimentos.

Tabela 11. Composição química do cimento Portland II F-32.

| Componentes | Fe(t) | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | P ₂ O ₅ | TiO | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | C |
|-------------|-------|------------------|--------------------------------|-------|------|-------------------------------|------|-------------------|------------------|-----------------|------|
| (%) | 3,61 | 21,29 | 5,02 | 63,94 | 1,82 | 1,44 | 0,35 | 0,06 | 0,54 | 0,69 | 0,31 |

Comparando-se os dados de composição da escória LD com a do cimento observa-se os potenciais pontos de modificação. Uma vez que alguns valores diferem muito de um material para o outro. O cimento Portland apresenta valores maiores de SiO₂ e CaO do que as da escória LD. Enquanto para os valores de ferro, a escória, como esperado, apresenta valores maiores que o cimento. Com base nessas composições que se foi pensado a necessidade das adições de CaO, SiO₂ e Al metálico, para então submeter a escória LD ao tratamento térmico. Dessa forma elevaríamos os valores da composição para valores mais próximos ao do cimento.

De acordo com Reddy, durante o processo de produção do cimento, um líquido binário de composição de 74% de CaO e 26% de SiO₂, a partir de um resfriamento rápido forma as fases C3S e C2S. Porém, é observado também por ele, que quando o mesmo tratamento é realizado com escória a fase C3S não é formada, apenas a C2S. A composição do líquido binário para que essa escória forme a fase C2S é de 66% de CaO e 34% de SiO₂.

Baseado nisso, as adições de CaO e SiO₂ prévias ao tratamento térmico, estão relacionadas com a necessidade de se manter a estequiometria adequada para que se forme a fase com propriedade cimentícia necessária. Pensar uma adição de SiO₂ somente, com o objetivo de diminuir a cal livre, não seria suficiente, considerando que precisamos manter determinadas quantidades para que se garanta a formação da fase C2S.

A Tabela 12 apresenta a composição química da escória de alto forno utilizada no estudo. Essa caracterização foi cedida pela empresa que nos forneceu o material.

Tabela 12. Composição química da escória de alto forno.

| Componentes | Fe(t) | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ |
|-------------|-------|------------------|--------------------------------|-------|------|-------------------------------|------------------|-------------------|------------------|-----------------|
| (%) | 2,67 | 26,62 | 13,13 | 43,25 | 6,18 | 0,02 | 0,5 | 0,17 | 0,45 | 2,57 |

A Tabela 13 apresenta a composição química do novo clínquer, produto do tratamento térmico realizado a temperatura de 1450°C.

Tabela 13. Composição química do Novo Clínquer.

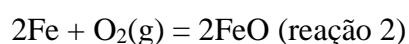
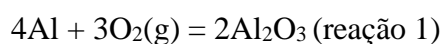
| Comp.(s) | Fe(t) | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ |
|----------|-------|------------------|--------------------------------|-------|------|-------------------------------|------------------|-------------------|------------------|-----------------|
| (%) | 9,00 | 29,30 | 4,97 | 45,93 | 7,87 | - | - | 0,06 | - | 0,25 |

Comparando a composição do novo clínquer com a escória LD e cimento Portland antes do tratamento térmico e modificações observa-se que como esperado, as quantidades de SiO₂ e CaO aumentaram e a de ferro diminuiu. A proporção de SiO₂ para CaO diminuiu, o que pode indicar uma menor presença de óxido de cálcio livre. Essas características estão mais próximas às do cimento e podem ser associadas as adições de CaO e SiO₂, que como mencionado anteriormente além de diminuir a cal livre pode estar associada a formação de fase com propriedades cimentícias.

Para entender melhor a razão da diminuição do valor de Fe total, é necessária uma análise mais detalhada do comportamento termodinâmico das reações que ocorrem na temperatura do tratamento. Essa diminuição está relacionada com a adição de Al metálico como modificador antes do tratamento. Esperava-se que o Al atuaria em um processo de metalotermia, onde o óxido de alumínio apresenta um DeltaG (energia livre de Gibbs) de formação mais negativo do que o óxido de ferro,

dessa forma um excesso de alumínio causaria maior formação de um óxido do mesmo e uma maior redução do ferro a ferro metálico, que no fim causa uma menor quantidade de ferro total no produto.

Raviraj em 2021, estudou em sua tese o comportamento termodinâmico e cinético das reações escória LD e aço, no processo de refino. As reações que acontecem com o Al e Fe na faixa de temperatura em seu estudo nos ajuda a compreender o processo de metalotermia que ocorreu neste presente estudo. Em uma temperatura de 1450°C, as reações de formação dos óxidos em questão, são:



Para confirmar que a formação de óxido de alumínio é mais favorável de ocorrer do que a de formação de óxido de ferro, é necessário valores de DeltaG para as duas reações em uma temperatura de 1450°C. Para isso, foi utilizado o software HSC Chemistry 6, para simular as reações em questão nas condições apresentadas, e os valores de DeltaG gerados pelo software foram:

Para a reação 1 (formação de Al_2O_3): $\Delta G_{1450^\circ\text{C}} = -536,8 \text{ kcal}$;

Para a reação 2 (formação de FeO): $\Delta G_{1450^\circ\text{C}} = -72,9 \text{ kcal}$.

Conhecendo então as reações que competem durante o tratamento térmico, e seus valores de energia livre de Gibbs, podemos atestar que o valor para a formação do óxido de alumínio é muito mais negativo que para o óxido de ferro. Isso é o mesmo que dizer que a formação de Al_2O_3 ocorre primeiro. Isso explica o aumento da composição deste óxido no novo clínquer e a diminuição do ferro.

Esse comportamento termodinâmico da formação desses óxidos pode de forma simples ser comparado com o diagrama de Ellingham, que também mostra que o Al_2O_3 na temperatura em questão possui menor energia livre de Gibbs. Em seu estudo, Raviraj, também cita a reação de formação do óxido de alumínio, como a mais “oxidável” ou seja, mais provável de ocorrer.

Quando trazemos a escória de alto forno para a compração observam-se valores muito mais próximos de SiO_2 e CaO entre a mesma e o novo clínquer. Em relação a porcentagem de Al_2O_3 , o novo clínquer se aproximou mais do cimento. Por outro lado, o novo clínquer ainda apresenta valor superior de ferro total, o que

poderia nos levar a considerar uma maior adição de Al metálico prévio ao tratamento térmico, para que haja maior redução do Fe no novo clínquer.

De forma geral, em termos de composição química o tratamento térmico se mostra eficiente na obtenção do novo clínquer, produto obtido da transformação da escória LD com o objetivo de se aproximar da composição química do cimento Portland e da escória de alto forno, que já é amplamente utilizada na fabricação de cimento como mencionado na revisão.

Para confirmação das fases mineralógicas geradas após o tratamento térmico, e avaliar se fases com propriedades cimentícias foram geradas, seria necessária uma análise mineralógica por difração de raio-x (DRX), porém este estudo não previu essa análise.

5.2 Análise de correlação dos corpos de prova

A primeira etapa para determinar uma correlação entres os corpos de prova de dimensão 5x10 cm com os de 1x2 cm foi um ensaio de resistência à compressão. A Figura 28 apresenta o resultado do primeiro teste do ensaio mecânico realizado para o corpo de prova 5x10 cm, esse ensaio foi realizado para um tempo de cura de 24 horas. No gráfico observa-se que quando se atinge 28,14 segundos ocorre a tensão máxima de 10,16 kN.

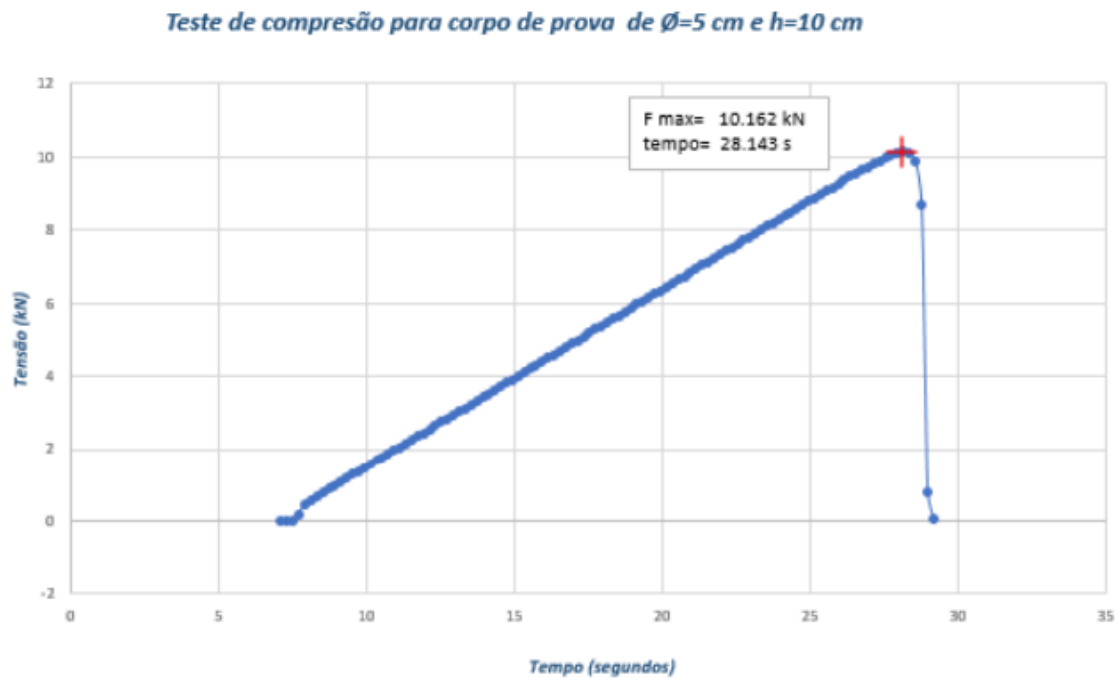


Figura 28. Curva do teste mecânico de resistência à compressão para o corpo de prova de 5x10 cm.

No gráfico da Figura 29 se observa os resultados do teste mecânico do corpo de prova 1x2 cm, onde obteve-se uma carga máxima de 0,29 kN para um tempo de 14,06 segundos.

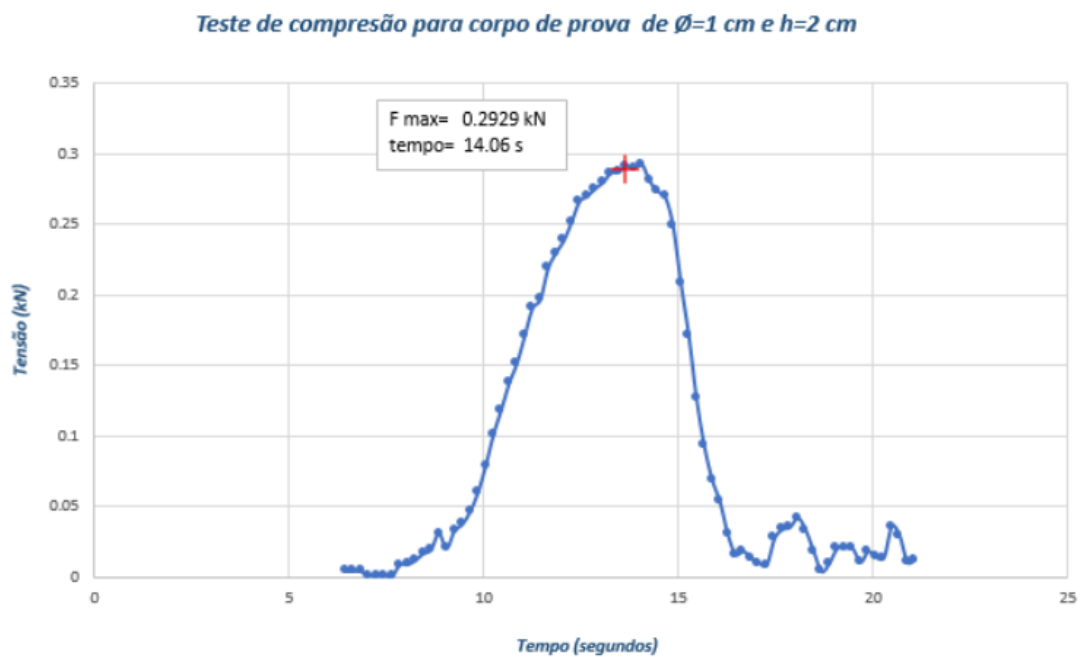


Figura 29. Curva do teste mecânico de resistência à compressão para o corpo de prova de 1x2 cm.

Os resultados do teste após 24 horas de cura foram registrados e o teste foi realizado também para os corpos de prova com tempo de cura de 7 dias. Os valores obtidos como resultado são apresentados na Tabela 14 a seguir. Os valores de correlação foram obtidos a partir da equação 1 apresentada na metodologia. Observa-se que a razão entre as tensões referentes aos corpos de prova com as diferentes dimensões, tenderam para a unidade. Com isto, pode ser inferido a possibilidade de se adotar os corpos de prova menores para a testagem das misturas posteriormente, dado que a relação dos valores de tensão são praticamente de 1 para 1.

Tabela 14. Valor de correlação dos corpos de prova.

| | Teste após 24 horas | | | Teste após 7 dias | | |
|------------------------------|---------------------|--------|-------------|-------------------|--------|------------|
| Corpo de prova | 5x10cm | 1x2cm | Correlação | 5x10cm | 1x2cm | Correlação |
| Diâmetro (cm) | 5 | 1 | | 5 | 1 | |
| Força aplicada (kN) | 10.162 | 0.2929 | 34.7 | 22.573 | 0.9042 | 25.0 |
| Área (cm ²) | 19.63 | 0.79 | 25.0 | 19.63 | 0.79 | 25.0 |
| Tensão (kN/cm ²) | 0.52 | 0.37 | 1.4 | 1.15 | 1.15 | 1.0 |

5.3 Ensaios de resistência a compressão

Para os testes de resistência a compressão foram confeccionados 12 corpos de prova para cada mistura, onde foram testados em 4 diferentes tempos de cura, 24 horas, 7, 18 e 28 dias, desta forma 3 corpos de prova para cada tempo de cura foram submetidos ao teste mecânico e o valor apresentado foi uma média dos valores. Os tempos de cura de 24 horas, 7 e 28 dias, foram selecionados conforme a norma NBR 7215. O tempo de cura de 18 dias foi selecionado para que se pudesse avaliar o comportamento em um tempo intermediário entre 7 e 28 dias.

Diferentemente da máquina hidráulica universal para testes mecânicos utilizadas para o teste mecânico antes da correlação, que apresenta o resultado de força em kN, o equipamento DEC-II para o ensaio apenas em corpos de prova menores, fornece os resultados em Kg-F. Para converter considera-se que a Tensão em kN é igual a tensão em Kg-F dividido por um fator de conversão de 101.97 (1kN = 101.97 Kg-F). Os resultados dos testes de resistência a compressão para todos os corpos de prova, em todos os tempos de cura são apresentados na Tabela 15 a seguir:

Tabela 15. Dados obtidos nos testes de resistência realizado nos corpos de prova para o Clínquer novo, a escória de AF e Cimento Portland II puros e suas misturas.

| Dias de cura | Força (kN) aplicada nos corpos de prova de 1x2 cm | | | | | | |
|--------------|---|---------|---------------------------|---------|---------------------|------------|---------------|
| | Misturas | | | | Puros | | |
| | % Escória AF + cimento | | % Novo clínquer + cimento | | Cimento Portland II | Escória AF | Novo Clínquer |
| | 50% AF | 25% AF | 50% NC | 25% NC | | | |
| 1 | 0,11441 | 0,16671 | 0,06538 | 0,13076 | 0,20921 | 0,00752 | 0,00915 |
| 7 | 0,26151 | 0,36611 | 0,17325 | 0,34977 | 0,36285 | 0,00883 | 0,01569 |
| 18 | 0,52956 | 0,54263 | 0,49033 | 0,57205 | 0,50668 | 0,00654 | 0,03694 |
| 28 | 0,55571 | 0,58840 | 0,52302 | 0,59494 | 0,64071 | 0,00686 | 0,03694 |

A Figura 30 a seguir apresenta o gráfico construído a partir dos valores de força aplicada e dias de cura da Tabela 7.

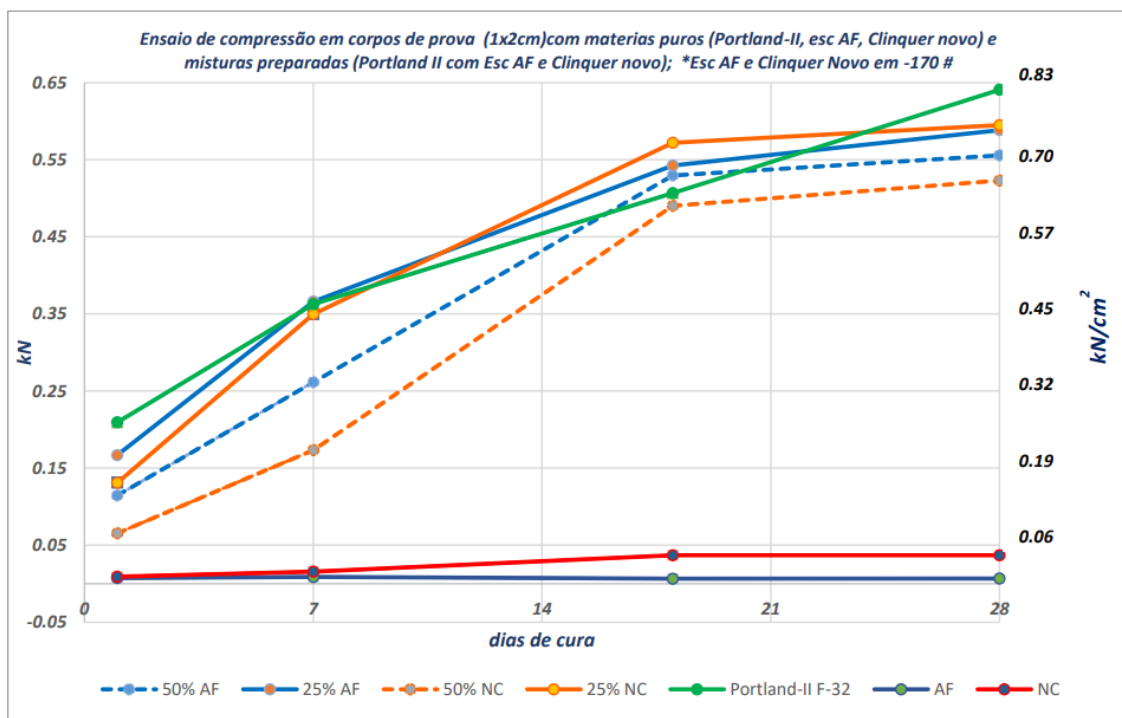


Figura 30. Curvas de resultados dos testes mecânicos para os corpos de prova 1x2 cm para todas composições e tempos de cura.

Analisando os dados apresentados no gráfico da Figura 38 observa-se uma tendência das misturas com 25% de novo clínquer com cimento e com 25% de escória de alto forno com o cimento, de apresentarem resistências superiores a do Cimento Portland II F-32 puro. Esse comportamento é observado até o dia 18. Para

o tempo de cura de 28 dias, o cimento apresenta maior resistência, isso pode estar relacionado ao tempo completo de cura do cimento.

Para as misturas com 50 % tanto de novo clínquer quanto de escória de alto forno, as resistências praticamente se equivalem a do Cimento Portland II F-32 puro, com uma ligeira vantagem para a mistura 50% de escória AF, porém sem significância estatística, para o dia 18. Para tempos de cura menores as resistências das misturas de 50% são significantemente menores, assim como para o dia 28.

No caso das resistências das substâncias nos seus estados puros, é expressiva a superioridade do Cimento Portland II F-32 quando comparado ao novo clínquer e a escória de alto forno, estes dois se equivalendo num nível baixo de resistência. Uma análise mineralógica nos ajudaria a entender o motivo dessa superioridade, uma vez que as fases mineralógicas presentes no cimento podem não estar presentes na escória de alto forno ou no novo clínquer.

A partir da análise de correlação apresentada anteriormente, se obteve os valores de um fator de correlação para força aplicada, para corpos de prova com 24 horas de cura sendo de 34,7 e para corpos de prova de 7 dias de cura sendo 25. Para os corpos de prova de 18 e 28 dias de cura, assumiu-se a mesma relação para 7 dias. Com isso é possível calcular os valores de força aplicada considerando os corpos de prova 5x10 cm. O fator de correlação então nos permite estimar qual seria a força aplicada nos corpos de prova maiores para as misturas propostas assim como compostos puros.

Os resultados dos cálculos que estima os valores de força aplicada para os corpos de prova 5x10 cm, são apresentados na Tabela 16 a seguir:

Tabela 16. Dados de resistência calculados a partir da correlação nos corpos de prova 5x10 cm, para o Clínquer novo, a escória de AF e Cimento Portland II puros e suas misturas.

| | Força (kN) aplicada nos corpos de prova de 5x10 cm | | | | | | |
|--------------|--|---------|---------------------------|---------|---------------------|------------|---------------|
| | Misturas | | | | Puros | | |
| | % Escória AF + cimento | | % Novo clínquer + cimento | | Cimento Portland II | Escória AF | Novo Clínquer |
| Dias de cura | 50% AF | 25% AF | 50% NC | 25% NC | | | |
| 1 | 3,9694 | 5,7839 | 2,2682 | 4,5364 | 7,2584 | 0,2608 | 0,3176 |
| 7 | 6,5273 | 9,1382 | 4,3243 | 8,7303 | 9,0568 | 0,2203 | 0,3916 |
| 18 | 13,2178 | 13,5442 | 12,2387 | 14,2785 | 12,6469 | 0,1632 | 0,9220 |
| 28 | 13,8705 | 14,6864 | 13,0546 | 14,8496 | 15,9922 | 0,1713 | 0,9220 |

O gráfico apresentado na Figura 31 a seguir, foi construído a partir dos valores de força aplicada e dias de cura da tabela 8 com os valores calculados para os corpos de prova de 5x10 cm.

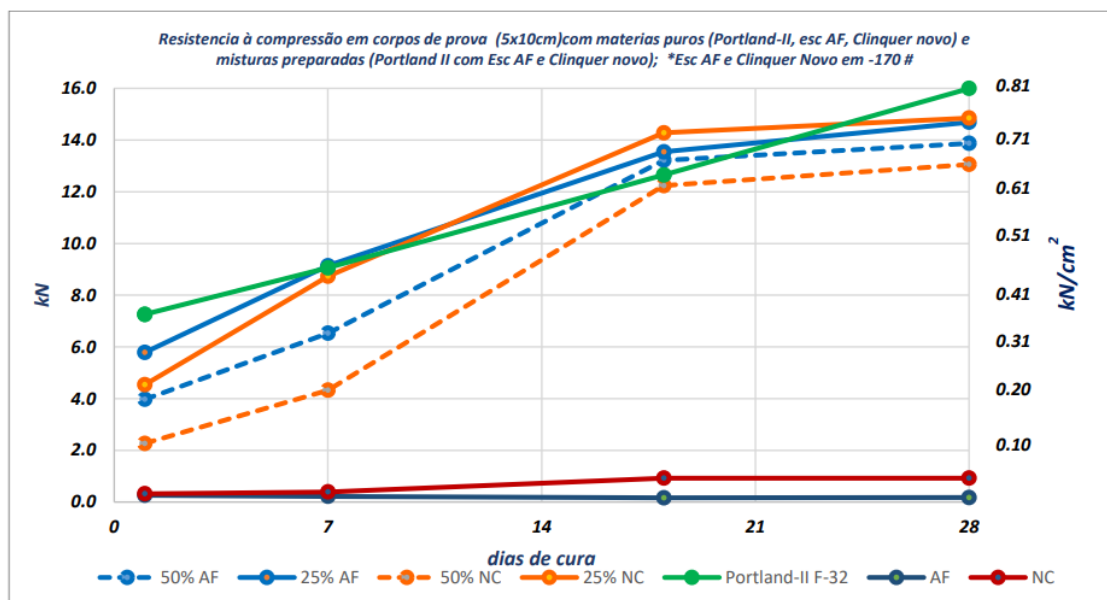


Figura 31. Curvas de resultados dos testes mecânicos calculados pelo fator de correlação, para os corpos de prova 5x10 cm para todas composições e tempos de cura.

Adicionalmente, se faz necessário atender à norma NBR 7215, expressando os valores de resistência à compressão em MPa. A Tabela 17 apresenta os dados das resistências em MPa calculados para os corpos de prova de 5x10 cm. Para esse cálculo considera-se os valores obtidos pela máquina Kg-F multiplicado por 10 (conversão em MPa) e multiplicado pelo fator de correlação (1.4 para 24 horas de cura e 1 para os demais tempos de cura). O produto dessa multiplicação dividimos pela área do corpo de prova de 5x10 cm e então obtemos a tensão em Mpa.

Na Tabela 17 observam-se os limites estabelecidos pela norma técnica NBR 16697, das exigências mecânicas para os diferentes tipos de cimento Portland II utilizados em nossos testes para os períodos de 7 e 28 dias de cura.

Desta forma o gráfico da Figura 32 foi construído utilizando os valores de resistência à compressão para todos os corpos de prova e dias de cura. Além disso, estão indicados no gráfico os limites estabelecidos pela norma NBR 16697, para que pudéssemos comparar os nossos valores obtidos com o estabelecido. E assim então avaliar os valores da mistura no novo clínquer e compará-los com os valores

da mistura com escória de alto forno e com o cimento puro. Por fim, avaliar o potencial em utilização das nossas misturas com o novo clínquer e a possibilidade então da escória LD ser utilizada como material cimentício suplementar após o tratamento térmico proposto.

Tabela 17. Dados de resistência compressão calculados para os corpos de prova 5x10 cm em Mpa e desvios padrões amostrais indicados.

| | Dia de cura | Tensão (Mpa) | Desvio Padrão |
|---------------------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| Cimento puro | 1 | 15,69 | 4,30 |
| | 7 | 18,34 | 2,33 |
| | 18 | 24,45 | 3,24 |
| | 28 | 32,60 | 3,11 |
| Escória AF pura | 1 | 0,50 | 0,08 |
| | 7 | 0,46 | 0,05 |
| | 18 | 0,36 | 0,08 |
| | 28 | 0,36 | 0,10 |
| Novo Clínquer puro | 1 | 0,64 | 0,04 |
| | 7 | 0,71 | 0,27 |
| | 18 | 2,04 | 0,35 |
| | 28 | 1,94 | 0,08 |
| 50% escAF | 1 | 8,56 | 1,09 |
| | 7 | 13,24 | 1,06 |
| | 18 | 28,53 | 1,76 |
| | 28 | 29,55 | 1,64 |
| 25% escAF | 1 | 11,41 | 1,89 |
| | 7 | 18,85 | 1,28 |
| | 18 | 28,53 | 3,58 |
| | 28 | 30,06 | 2,33 |
| 50% NC | 1 | 4,99 | 1,09 |
| | 7 | 9,17 | 0,78 |
| | 18 | 25,47 | 1,02 |
| | 28 | 27,00 | 0,29 |
| 25% NC | 1 | 9,27 | 1,79 |
| | 7 | 17,83 | 1,06 |
| | 18 | 28,53 | 2,06 |
| | 28 | 30,56 | 0,59 |

Tabela 18.Limites de resistência à compressão para cimento Portland II. Fonte: (NBR 16697).

| Tipo de cimento | Resistência à compressão (MPa) | |
|------------------------------|--------------------------------|-----------|
| | 7 dias | 28 dias |
| Portland II tipo E Classe 25 | ≥ 15 | ≥ 25 |
| Portland II tipo Z Classe 32 | ≥ 20 | ≥ 32 |
| Portland II Tipo F Classe 40 | ≥ 25 | ≥ 40 |

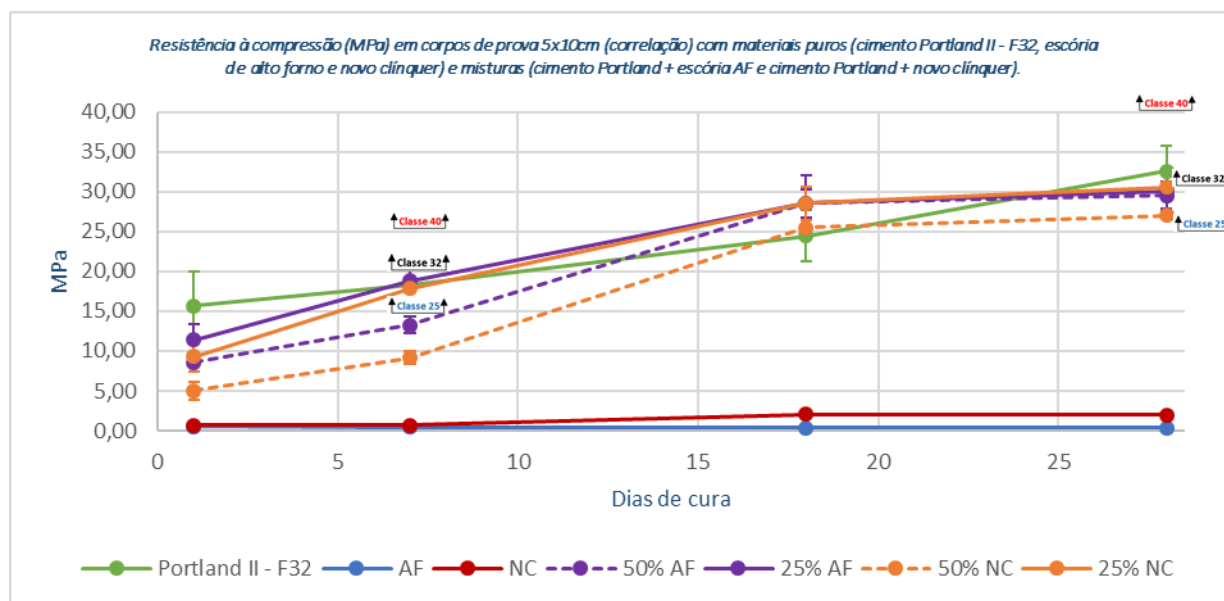


Figura 32. Curvas de resistências à compressão dos diferentes tipos de corpos de prova 5x10cm em MPa, puros e em misturas, decorridos 24 horas, 7, 18 e 28 dias de cura. Indicação dos "Níveis mínimos admissíveis" conforme a norma 16697.

Analisando o gráfico da Figura 32 podemos observar que as mistura com 25 % de escória de alto forno e 25% do novo clínquer com cimento Portland II F-32(75%), para o teste após os 7 dias de cura, satisfazem a condição para do valor mínimo estabelecido pela norma para Cimentos do Tipo II E correspondente a Classe 25 (cimento Portland II com mistura de escória), porém se encontra abaixo da resistência mínima dos tipos Z classes 32 (mistura com pozolâna) e do tipo F classe 40 (mistura com fíler). No entanto, quando observamos o desvio padrão indicado vemos que a mistura com 25% de escória AF poderia também satisfazer a condição da classe 32. Isso sugere uma repetição de testes com o mesmo valor de incorporação assim como a tentativa de valores um pouco menores que 25%.

Para o dia de cura 28, observa-se que todas as misturas tanto com 25% e 50% dos materiais testados, satisfazem a condição de resistência para o cimento Portland

Tipo II E Classe 25. Isso demonstra um potencial do novo clínquer em ser utilizado como material cimentício suplementar para a fabricação desse cimento especificamente. Uma análise mais detalhada para se entender as semelhanças não só químicas, que conferem ao novo clínquer essa capacidade, pode ser alcançada com uma análise mineralógica para se analisar as fases presentes e se são semelhantes.

Esses dados corroboram com o estudo desenvolvido por Reddy et. al. apresentado na revisão, onde o a escória LD também foi submetida a tratamento em alta temperatura e resfriamento rápido. Em seu trabalho Reddy também verificou que a escória tratada nessas condições demonstrou resistência mecânica compatível a do cimento após 28 dias de cura, assim como o nosso. Em seu trabalho ele também constatou a presença de fases cimentícias C3S, o que pode estar relacionado com o comportamento mecânico semelhante à do cimento Portland alcançada.

Arrivebane et. al. também alcançou após 28 dias, um valor de resistência à compressão que atende ao estabelecido pela norma para cimento Portland Classe 32, tanto com a mistura de cimento com escória LD pura tanto para a que teve adição do resíduo rico em sílica. O estudo também constatou a presença de fases com propriedades cimentícias, o que reforça ainda mais a possibilidade de também termos alcançados essas fases, mesmo que ainda precisemos de confirmação.

Por fim, comparando os resultados deste trabalho com o trabalho de Neto et. al., observa-se uma metodologia similar, no sentido de modificar a escória LD adicionando componentes ricos em alumina e sílica, e submetendo a um tratamento em altas temperaturas. A grande diferença está no processo de resfriamento. Em relação aos resultados, a diminuição de CaO livre que ele obteve corrobora com os nossos resultados, assim como o aumento na resistência mecânica após 28 dias de cura.

No caso do cimento Portland tipos Z classes 32, observa-se que a mistura com 25% de novo clínquer está abaixo do limite estabelecido, porém quando consideramos os desvios padrões indicados para ambas as misturas de escória AF e a mistura de 25% de novo clínquer, o limite da classe 32 é satisfeito. Uma opção para confirmar a possibilidade da satisfação desse requisito, seria propor uma repetição dos testes ou uma nova mistura com incorporação menor que 25% de novo clínquer, por exemplo 15%, e avaliar qual seria o aumento na resistência.

Uma vez provado tecnicamente a viabilidade de se produzir um material cimentício suplementar a partir da escória LD pelo processo utilizado neste estudo, sua operacionalização teria uma vantagem positiva. Considerando que a escória LD deixa o processo com uma temperatura de 1550°C, aproveitar toda essa energia para realizar as adições e permitir que as devidas reações aconteçam para a formação do novo clínquer e somente após isso realizar o resfriamento, garantiria um aproveitamento energético e a viabilização de uma matéria prima sustentável para o cimento.

6 Conclusão

De acordo com os resultados obtidos é possível sugerir que os resultados das correlações seriam apropriados para as condições dos testes de compressão realizados com os corpos de prova de dimensões 1x2 cm, com estimativa satisfatória dos valores para os corpos de prova 5x10 cm estabelecidos pela norma.

Comparativamente ambas as misturas [75% Cimento Portland II F-32 + 25 % escória AF] e [75% Cimento Portland II F-32 + 25% “Novo Clínquer”], satisfizeram a condição de resistência da norma NBR 7215 exigida para os Cimentos Tipo E Classe 25 (Cimento Portland II com mistura de escória AF), tanto no 7º como no 28º dia de cura.

Adicionalmente foi também possível constatar que ambas as misturas estão próximas de atender ao valor mínimo de resistência à compressão exigido pelo Cimento Portland Tipo Z Classe 32, mas somente após o 28º dia de cura. Uma nova mistura com uma incorporação menor de novo clínquer poderia ser proposta, para avaliar a possibilidade de se satisfazer esse limite.

Considerou-se de grande relevância ser possível concluir que tanto a mistura 50-50 como a 25-75, formadas pelo “Novo Clínquer” e o Cimento Portland II F-32, atenderam plenamente o limite mínimo admissível de resistência à compressão especificada pela norma para o cimento Portland II classe E (cimento + escória AF), decorridos 28 dias de cura.

O presente estudo sugere então, ser tecnicamente viável a produção de um cimento tipo Portland a partir de escória gerada em conversores LD, no mesmo nível de resistência à compressão dos atuais cimentos Portland Tipo E Classe 25.

Para futuros trabalhos há algumas necessidades que poderiam ser melhor exploradas, como: uma análise mineralógica por difração de raios-X para confirmar a presença de fases amorfas com propriedades cimentícias no novo clínquer; um estudo estatístico na realização dos testes para maior confiabilidade dos resultados; novas propostas de incorporações de novo clínquer, para obtenção de um valor ótimo e possivelmente satisfazer outros limites resistência; e por fim um método de redução maior do ferro no produto final.

7 Referências Bibliográficas

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Resíduos Sólidos - Classificação**, NBR 10004, 2004.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 16697 **Cimento Portland - Requisitos**. Rio de Janeiro, 2018.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7215 **Cimento Portland -Determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro, 1996.
- AITCIN, P. C. **High performance concrete**. São Paulo: PINI, 2000.
- ALMEIDA, M. L. B.; MELO, G. C. B. **Alternativas de usos e aplicações dos resíduos sólidos das indústrias independentes de produção de ferro-gusa do estado de Minas Gerais**. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001, João Pessoa. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro: ABES, 2001.
- ARRIVABENE, L.F.; PINTO, L.A.B.; OLIVEIRA, J.R.; TENORIO, J.A.S.; ESPINOSA, D.C.R. **Viabilidade técnica da fabricação de cimento com mistura de escória de aciaria LD e resíduo de granito**. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 65(2), (2012) 241-246.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Uma breve história do cimento Portland**. 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5732 - **Cimento Portland comum**. Rio de Janeiro, 1991.
- BATTAGIN, A. F. **As adições como substitutos do clínquer, no contexto do Project Cement Technology Roadmap 2050**. 7.º Congresso Brasileiro de Cimento. Palestra, Rio de Janeiro, 2016.
- CAO, L.; SHEN, W.; HUANG, J.; YANG, Y.; ZHANG, D.; HUANG, X.; LV, Z.; & JI, X. (2019). **Process to utilize crushed steel slag in cement industry directly: Multi-phased clinker sintering technology**. Journal of Cleaner Production, 217, 520–529. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.260>;
- CARVALHO, J. M. F. et al. **More eco-efficient concrete: an approach on optimization and use of waste-based supplementary cementing materials**. Construction and Building Materials, v. 206, p. 397-409, 2019.
- CENTURIONE, S. L. **Influência das características das matérias-primas no processo de sinterização do clínquer Portland**. Dissertação (Mestrado em

Mineralogia e Petrologia) – Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1993.

CUNHA, A. F.; MOL, M. P. G.; MARTINS, M. E.; ASSIS, P. S. **Caracterização, beneficiamento e reciclagem de carepas geradas em processos siderúrgicos.** Revista Escola de Minas, Ouro Preto, v. 59, n. 1, p. 111-116, jan./mar. 2008.

DE PAULA, G. M. **Privatização e estrutura de mercado na indústria siderúrgica mundial.** Rio de Janeiro, Instituto de Economia, Universidade Federal do Rio de Janeiro (Tese de Doutorado), 1998.

DINIZ, D. H. et al. **Blast Oxygen Furnace Slag as Chemical Soil Stabilizer for Use in Roads.** Journal of Materials in Civil Engineering, v. 29, 2017.

FERNANDES, D. P.; COSME, J.; FERNANDES, G. **Analysis of carbonation and hydration of BOF steel slag for application as railway ballast.** REM, International Engineering Journal. 2020; 73(4): 477-485.

GAO, Tianming, TAO DAI, Lei Shen, e LI JIANG. **"Benefits of Using Steel Slag in Cement Clinker Production for Environmental Conservation and Economic Revenue Generation."** Journal of Cleaner Production 282 (2021): 124538. Web.

GUMIERI, A. **Estudo da Viabilidade Técnica da Utilização de Escórias de Aciaria do Processo LD como Adição em Cimentos.** UFRGS, Porto Alegre: Tese de Doutorado, 2002.

IAB. Processo siderúrgico. **Instituto Aço Brasil - IAB**, 2018. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site2015/processo.html>>. Acesso em: 17 Maio 2019.

IABR. Sustentabilidade. **Instituto Aço Brasil**, 2020. Disponível em: <https://acobrasil.org.br/relatoriodesustentabilidade/index.html>

JIANG, Y., LING, T.-C., SHI, C., PAN, S. **Characteristics of steel slags and their use in cement and concrete-A review.** Resources, Conservation & Recycling 136 (2018) 187–197.

JUENGER, M. C. G.; SIDDIQUE, R. **Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete.** Cement and Concrete Reserch, Austin, v. 78, p. 71-80, 2015.

LOBATO, N. C. C. **Gerenciamento de resíduos sólidos da indústria siderúrgica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, de Materiais e Minas). Universidade Federal de Minas Gerais, 2014

LOPES, H. J. O. **Incorporação de pó de carepa proveniente da laminação a quente em cerâmica vermelha.** Campos dos Goytacazes, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2016.

MACHADO, A. **Estudo comparativo dos métodos de ensaio para avaliação da expansibilidade das escórias de aciarias.** São Paulo: Tese de Doutorado, 2000.

MANSO, J. M. et al. **Durability of concrete made with EAF slag as aggregate.** Cement Concrete Composites, v. 28, p. 528-534, 2006.

MASUERO, A. B. **Estabilização das escórias de aciaria elétrica com vistas a sua utilização como substituição ao cimento.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: Tese de doutorado, 2001.

MASUERO, A. B.; VILELA, A. C.; DAL MOLIN, D. **Use of electric arc furnace slags as addition.** In: National seminar in solid waste reuse/recycling. São Paulo: [s.n.], 2000.

METHA, P. K; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Estrutura, propriedades e materiais.** São Paulo: Pini, 1994.

NETO, J.B.; FREDERICCI, C.; FARIA, J.M.G.; CHOTOLI, F.F.; RIBEIRO, T.R.; QUARCIONI, V.A. **Modificação de escória de aciaria fundida para aplicação em cimento.** ABM Week. 71º Congresso Anual (2016). ISSN 1516-392X.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto.** São Paulo: Bookman, 2015.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto.** Trad. Salvador E. Giammusso. 2. ed. São Paulo: Pini, 1982.

OJHA, P. N., ABHISHEK SINGH, Brijesh Singh, SUBHADRA SEN, Ritesh Kumar, and BISWAJIT M. Patra. **"Studies on Portland Slag Cement Made Using Blast-Furnace and Linz-Donawitz Slag."** ACI Materials Journal 120.1 (2023): 143-54. Web.

PEIXOTO, R. A. F. et al. **Viability study for production of concrete using recycled siderurgy residue.** ACI Materials Journal, v. 1, p. 145-155, 2008.

PELISSER, F.; VIEIRA, A.; BERNARDIN, A. M. **Efficient self-compacting concrete with low cement consumption.** Journal of Cleaner Production, Santa Catarina, v. 175, p. 324-332, Dezembro 2017.

QIANG, W. et al. **Influence of steel slag on mechanical properties and durability of concrete.** Construction and Building Materials, v. 47, p. 1414 - 1420, 2013.

QIANG, W. et al. **Influence of steel slag on mechanical properties and durability of concrete.** Construction and Building Materials, v. 47, p. 1414 - 1420, 2013.

QIANG, W.; PEIYU, Y. **Hydration properties of basic oxygen furnace steel slag.** Construction and Building Materials, v. 24, p. 1134-1140, 2010.

RAMACHANDRAN, V.S. **Applications of differential thermal analysis in cement chemistry.** New York: Chemical Publishing Company, 1969. 308 p.

RAVIRAJ, A. **Investigation of the reaction between mould slag inclusions and high aluminium steels in the continuous caster.** University of Warwick: Tese de Doutorado, 2021.

REBMANN, M. S. **Durabilidade de concretos com baixo consumo de cimento Portland e alta resistência.** Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 2011.

REDDY, A.S.; PRADHAN, R.K.; CHANDRA, S. **Utilization of Basic Oxygen Furnace (BOF) slag in the production of a hydraulic cement binder.** Int. J. Miner. Process. 79 (2006) 98–105.

RIBEIRO, M.M. **Material particulado da planta de sinterização de usina siderúrgica integrada em composição de massa de cerâmica vermelha.** Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2010.

SANTAMARÍA, A. et al. **A study on the durability of structural concrete incorporating electric steelmaking slags.** Construction and Building Materials, p. 94 - 111, 2018.

SANTOS, M. B.; BRITO, J. D. **Susceptibilidade dos agregados reciclados no desenvolvimento da reacção álcalis-sílica: o que pode mudar?** Revista de Engenharia Civil, Lisboa, v. 55, p. 36-46, fev. 2017.

SHI, Y. et al. **Preliminary investigation on the pozzolanic activity of superfine steel slag.** Construction and Building Materials, v. 82, p. 227-234, 2017.

SILVA, M. J. et al. **Feasibility Study of Steel Slag Aggregates in Precast Concrete Pavers.** ACI Materials Journal, v. 113, p. 439-446, 2016.

TOFFOLO, R. V. **Pavimentos sustentáveis.** Ouro Preto: Dissertação de Mestrado, 2015.

WANG, Q.; YANG, J.; YAN, P. **Cementitious properties of super-fine steel slag.** Powder Technology, v. 245, p. 35-39, 2013.

WSA. **Steel Statistical Yearbook** (vários anos). Brussels: World Steel Association, 2018a.

YOUSUFA, S.; SANCHEZB, L. F. M.; SHAMMEH, S. A. **The use of particle packing models (PPMs) to design structural low cement concrete as an alternative for construction industry**. Journal of Building Engineering, Canada, n. 25, 2019.

ZHANG, T. et al. **Preparation of high-performance blended cements and reclamation of iron concentrate from basic oxygen furnace steel slag**. Resources, Conservation and Recycling, v. 56, p. 48-55, 2011.