



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**“ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE ESCÓRIAS DE ALTO-FORNO A
CARVÃO VEGETAL PRODUZIDAS A PARTIR DE ATIVAÇÃO À QUENTE”**

Autor: Dilermando Salvador de Souza Júnior

Orientador: Prof. Doutor Abdias Magalhães Gomes

Belo Horizonte

2007



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

ESCOLA DE ENGENHARIA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**“ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE ESCÓRIAS DE ALTO-FORNO A
CARVÃO VEGETAL PRODUZIDAS A PARTIR DE ATIVAÇÃO À QUENTE”**

Dilermando Salvador de Souza Júnior

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Belo Horizonte

2007

**“ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE ESCÓRIAS DE ALTO-FORNO A
CARVÃO VEGETAL PRODUZIDAS A PARTIR DE ATIVAÇÃO À QUENTE”**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Construção Civil da Escola de Engenharia UFMG

Área de Concentração: Materiais de Construção Civil

Orientador: Prof. Abdias Magalhães Gomes

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Abdias Magalhães Gomes
DEMC/UFMG – (Orientador)

Prof. Dr. Adriano de Paula e Silva
DEMC/UFMG

Prof. Dr. Antônio Neves de Carvalho Júnior
DEMC/UFMG

Prof. Dr. Luiz Fernando Andrade de Castro
DEMET/UFMG

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2007

À Deus,

à minha família

e ao Prof. Abdias.

"Senhor, não precisas incomodar-te, porque eu não sou digno de que entres em minha casa; por isso também não me julguei digno de ir ter contigo; mas dize uma só palavra e o meu criado será salvo".

EVANGELHO: MT 8, 5-13

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me dado a oportunidade de realizar esta dissertação e a Nossa Senhora Aparecida por estar sempre ao meu.

Aos meus pais Sr. Dilermando Salvador de Souza e Sra. Enólha Ferreira de Souza, pelo seu apoio incondicional e por seus exemplos de coragem, amor, determinação, retidão e perseverança.

Agradeço com todo o amor, à minha amorosa esposa Glícia Maria Brasiel De Filippo e Souza que depositou toda sua perspectiva e energia em mim, sendo sempre um exemplo de persistência e luta.

Ao meu querido irmão Eduardo Francisco Ferreira de Souza, por mostrar-se sempre um companheiro em todas as dificuldades.

As minhas irmãs Kelen, Karina e Kátia por todo seu carinho, compreensão e respeito.

Ao meu orientador e amigo Professor Doutor Abdias, o qual em sua primeira aula ainda como graduando no curso de engenharia me mostrou os verdadeiros ideais de uma surpreendente carreira profissional.

Ao meu cunhado, Helbert Batista, pessoa que participou comigo em vários momentos difíceis que superamos com determinação, e por sempre ser um exemplo de pai, amigo e profissional.

Ao meu amigo, Leonardo Bento, pessoa que participou comigo em vários momentos importantes que superamos com determinação.

Aos amigos Paulo César de, José Lucio de e Camila.

Aos meus sogros Nicola De Filippo e Consuelo De Filippo, pessoas importantes no conjunto que cerca minha vida.

A professora Maria Tereza Paulino Aguiar, por seu apoio e inspiração no amadurecimento dos meus conhecimentos e conceitos que me levaram a

execução e conclusão desta monografia e acima de tudo uma professora no sentido profundo da palavra.

Aos professores e coordenadores do Colegiado, Adriano de Paula e Silva, Max de Castro Magalhães, pelo convívio, pelo apoio, pela compreensão e pela amizade.

Meus agradecimentos especiais aos professores:

Adriana Guerra Gumieri

Antônio Neves de Carvalho Júnior

Cícero Murta Diniz Starling

Eduardo Marques Arantes

Francisco Carlos Rodrigues

José Marcio Fonseca Calixto

Maria Carmen Couto Ribeiro

Paulo Roberto Cetlin

Paulo Roberto Pereira Andrey

Wander Luiz Vasconcelos

À secretária do colegiado, Ivonete dos Santos Magalhães pelo convívio e pelo apoio constantes.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para a concretização deste importante realização em minha vida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	XII
TABELAS.....	XV
LISTAS DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	XVII
RESUMO	19
ABSTRACT	20
1 INTRODUÇÃO.....	21
2 JUSTIFICATIVA.....	25
3 OBJETIVOS	28
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
4.1 História da produção de ferro-gusa no Brasil e geração de escórias.....	29
4.1.1 A Siderurgia no Brasil.....	29
4.2 Processo produtivo de Ferro-gusa a carvão vegetal.....	31
4.3 Descrição do Processo.....	32
4.4 As reações que ocorrem no interior do alto-forno.....	33
4.5 O reator e equipamentos auxiliares utilizados na fabricação do gusa.....	36
4.5.1 Ventaneiras.....	38
4.5.2 Os regeneradores de calor.....	38
4.5.3 Glendons.....	39
4.6 Sistemas de Carregamento e Tratamento das Matérias-Primas.....	39
4.6.1 Carregamento.....	39
4.6.2 Tratamento do Carvão Vegetal	40

4.6.3	Tratamento do minério de ferro	40
4.6.4	Vazamento e Lingotamento do Gusa	40
4.7	Matéria-prima empregada no processo de produção em alto-forno ...	42
4.7.1	Minério de ferro	42
4.7.2	Carvão Vegetal	43
4.7.3	Fundentes	46
4.8	A formação da escória de alto-forno a carvão vegetal	47
4.8.1	Reações de formação da escória	47
4.9	A escória e suas utilizações.....	53
4.10	O uso comercial do aglomerante escória de alto-forno	55
4.11	Histórico das pesquisas precedentes no Brasil	59
4.12	Tratamentos das escórias	60
4.13	A escória granulada de alto-forno.....	62
4.13.1	Características	62
4.14	A organização atômica	64
4.15	Ativação da escória	69
5	METODOLOGIA DE PESQUISA	73
5.1	Materiais utilizados	73
5.1.1.	Cimento Portland CP V ARI (Alta resistência inicial)	73
5.1.2	Água.....	74
5.1.3	Óxido de cálcio	74

5.1.4. Sal de cozinha (sal grosso)	76
5.1.5 Escórias de alto-forno	77
5.1.5.1. Coleta das escórias	77
5.1.5.2. Processo de estabilização das escórias de alto-forno CV	79
5.1.5.3 Separação magnética das escórias granuladas e moídas.....	88
5.2. Ensaios e testes realizados	88
5.2.1. Análise química	88
5.2.2. Fluorescência de raios x.....	88
5.2.3. Análise mineralógica de difração de raios X.....	89
5.2.4. Determinação da área específica ou Superfície específica Blaine	90
5.2.5. Determinação da atividade pozolânica	90
5.2.6 Grau de vitrificação e índice de refração	92
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
6.1 Caracterização das escórias granuladas de alto-forno natural (EP)	94
6.1.1 Caracterização visual e tátil.....	94
6.1.2 Caracterização química, perda ao fogo e resíduo insolúvel.....	95
6.1.3 Caracterização mineralógica	96
6.1.4 Grau de vitrificação e índice de refração.....	97
6.1.5 Avaliação da resistência à compressão na idade de 3 dias	98
6.1.6 Fluorescência de raios x.....	98
6.2 Caracterização da escória granulada com adição de Cal (EC)	104

6.2.1	Caracterização visual e táctil.....	104
6.2.2	Caracterização química, perda ao fogo e resíduo insolúvel.....	105
6.2.3	Caracterização mineralógica	106
6.2.4	Grau de vitrificação e índice de refração.....	107
6.2.5	Avaliação da resistência à compressão da escória com cal	107
6.2.6	Fluorescência de raios x.....	108
6.3	Caracterização da escória granulada com adição de cal e sal	111
6.3.1	Caracterização visual e táctil.....	111
6.3.2	Caracterização química, perda ao fogo e resíduo insolúvel.....	112
6.3.3	Caracterização mineralógica	113
6.3.4	Grau de vitrificação e índice de refração.....	113
6.3.5	Avaliação da resistência à compressão da escória com cal e sal ...	113
6.3.6	Fluorescência de raios x.....	114
7	CONCLUSÕES.....	121
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	122
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 – Vista do reflorestamento para a produção de carvão vegetal	21
Figura 2 – Pátio para estocagem da escória de alto-forno	24
Figura 3 – Pátio para estocagem da escória de alto-forno	24
Figura 4 – Carregamento da carreta de gusa líquido	35
Figura 5 - Temperaturas do Alto-forno	35
Figura 6 – Esquema de um alto-forno	37
Figura 7 - Esquema de Separação do gusa/escória	41
Figura 8 – Roda de Lingotamento SIMARA – Siderúrgica Marabá S/A	42
Figura 9 – Bateria de fornos para carvoejamento	45
Figura 10 – Vista de baterias de fornos	46
Figura 11– Princípio da determinação das proporções num diagrama triangular	49
Figura 12 – Possíveis composições de escória de alto-forno	50
Figura 13 – Sistema ternário cal - sílica - alumina	52
Figura 14 - Difratoograma de raios X (Cu α) da escória de alto-forno	63
Figura 15 – Configurações possíveis ligações moleculares nas escórias	67
Figura 16 – Detalhe do sal grosso utilizado	75
Figura 17 – Detalhe do sal grosso utilizado	75
Figura 18 – Vista do recipiente de captação de escória	78
Figura 19 – Sistema adotado na coleta de escória na bica	78
Figura 20 – Vista geral da bica de saída da escória em um alto-forno	79
Figura 21 – Detalhe da bica de saída da escória	80
Figura 22 – Detalhe da limpeza do furo de corrida	80
Figura 23 – Ponto final de escoamento da escória na bica	81
Figura 24 – Vista geral da descarga do alto-forno	81
Figura 25 – Identificação pontos de escoamento da escória líquida	82

Figura 26 – Detalhe da captação da escória líquida	82
Figura 27 – Detalhe da captação da escória líquida na bica	83
Figura 28 – Recipiente contendo o CaO adicionado na ativação	84
Figura 29 – Balança do laboratório da usina	84
Figura 30 – Detalhe da estufa do laboratório da usina	85
Figura 31 – Detalhe da balança de precisão	85
Figura 32 – Baldes plásticos utilizados na granulação das escórias	86
Figura 33 – Moinho de Bola	87
Figuras 34 – Fluorescência de raios X	88
Figura 35 – Corpos-de-prova moldados (somente cimento)	90
Figura 36 – Corpos-de-prova moldados com substituição de parte do cimento pelas escórias de alto-forno	91
Figura 37 – Argamassa de referência	92
Figura 38 – Argamassa com a substituição pelas escórias de alto-forno	92
Figura 39 – Estufa utilizada na cura dos corpos-de-prova de argamassa	93
Figura 40 – Escória bruta granulada	94
Figura 41 – Difratoograma escória EP	97
Figura 42 – Difratoograma escória EP+	97
Figura 43 - Análise química por fluorescência de raios-X da amostra EP	100
Figura 44 - Análise química por fluorescência de raios-X da amostra EP	101
Figura 45 - Análise química por fluorescência de raios-X da amostra EP+	102
Figura 46 - Análise química por fluorescência de raios-X da amostra EP+	103
Figura 47 – Escória granulada com adição de cal	104
Figura 48 – Difratoograma escória EC	107
Figura 49- Análise química por fluorescência de raios-X da amostra EC	109
Figura 50 - Análise química por fluorescência de raios-X da amostra EC	110
Figura 51 – Escória com cal e sal	111

Figura 52 – Difratoograma escória ES	113
Figura 53 - Análise química por fluorescência de raios-X da amostra ES	115
Figura 54 - Análise química por fluorescência de raios-X da amostra ES	116

TABELAS

Tabela 1 - Valores Médios da Composição do Minério de Ferro	43
Tabela 2 - O carvão vegetal varia entre os limites de análise	44
Tabela 3 - Temperaturas de Fusão dos Óxidos	48
Tabela 4 - Comparativo alto-forno a coque e CV	52
Tabela 5 - Propriedades Físicas e mecânicas cimento CP V ARI	74
Tabela 6 – Metodologias analíticas utilizadas na caracterização química da escória	89
Tabela 7 – Análise Química Escória Pura (EP)	95
Tabela 8 – Caracterização física escória EP	95
Tabela 9 – Caracterização física escória EP+	96
Tabela 10 – Resíduo Insolúvel	96
Tabela 11 – Resistência à compressão na idade de 3 dias	98
Tabela: 12 - A análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), da amostra EP	98
Tabela: 13 - A análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), da amostra EP+	99
Tabela 14 – Análise Química Escória granulada com cal (EC)	105
Tabela 15 – Caracterização física escória EC	105
Tabela 16 – Caracterização física escória com cal	106
Tabela 17 – Resíduo Insolúvel	106
Tabela 18 – Resistência à compressão na idade de 3 dias(EC)	108
Tabela: 19 - A análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX),	108
Tabela 20 – Caracterização física escória ES	112
Tabela 21 – Caracterização física escória com cal	112
Tabela 22 – Resíduo Insolúvel	112

Tabela 23 – Resistência à compressão na idade de 3 dias(ES)	114
Tabela: 24 - A análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX),	114
Tabela 25 – Medias dos índices retidos nas peneiras	117
Tabela 26 – Media das Cargas de Ruptura e Tensão de Ruptura	118
Tabela 27 – Media Índice Blaine das Escórias	119

LISTAS DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Sílica	SiO_2
Alumina	Al_2O_3
Cal	CaO
Magnésia	MgO
Titânia	TiO_2
Oxido de Manganês	MnO_2
Dissulfeto de Cálcio	CaS
Óxido de ferro	FeO
Óxido de zinco	ZnO
Óxido de Chumbo	PbO_2
Pentóxido de fósforo	P_2O_5
Fluorita	CaF_2
Gás de Alto-forno	GAF
Carvão Vegetal	CV
Alto-Forno	AF
Associação Brasileira de Cimento Portland	ABCP
Associação Brasileira de Normas Técnicas	ABNT
American Society for Testing and Materials (USA)	ASTM
Aluminato tricálcio	C_3A
Sulfato de Cálcio	CaSO_4

Conselho Nacional de Meio Ambiente	CONAMA
Corpo de prova	CP
Conselho Regional de Engenharia e Arquitetura	CREA
Difração de raios X	DRX
Análise termo diferencial	DTA
Diferencial da análise térmica	DTG
Energy Dispersive Spectrometer	EDS
Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo	IPT
Mega Pascal	MPa
Norma Brasileira Registrada	NBR

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE ESCÓRIAS DE ALTO-FORNO A CARVÃO VEGETAL PRODUZIDAS A PARTIR DE ATIVAÇÃO À QUENTE

RESUMO

O processo de geração de escória obtido a partir da produção de gusa através do combustível “carvão vegetal”, acaba por proporcionar escórias reativas e com potencial aglomerante na produção de concretos e argamassas. Entretanto, é desejável buscar soluções que possam incrementar este potencial de aglomeração através de ações localizadas na própria planta industrial, e mais especificamente na bica de saída das escórias dos altos fornos.

O trabalho propõe avaliar o comportamento das escórias de alto-forno a carvão vegetal após ativação à quente, realizada na planta industrial, mediante a injeção de cal aérea virgem (CaO) e sal grosso (NaCl) em percentuais reduzidos e economicamente viável. Há de se ressaltar que todas as escórias, ativadas ou não, sofreram processo de resfriamento brusco logo após a saída do alto-forno, denominado de granulação, e posteriormente foram submetidas a moagem objetivando se obter uma granulométrica mínima, compatível com a finura de um cimento comercial.

Os resultados mostraram um acréscimo na atividade pozolânica das escórias submetidas a ativação à quente, em detrimento àquelas tradicionalmente geradas na fabricação do gusa, fato que viabiliza a sua utilização como aglomerante e ligante na produção de concretos e argamassas, sobretudo na substituição de um maior percentual do tradicional cimento, quando da produção de argamassas e concretos e se comparada com as escórias não submetidas à ativação à quente.

The study of the slag`s behavior from blast furnace by vegetal charcoal by heating activation

ABSTRACT

The process of slag conception obtained from the production of pig iron by vegetal charcoal, ends up making reactive slags and with clustering potential for the production of concrete and mortar. However, it`s important that we find solutions that can increase this potential of clustering through actions made in the site (industrial plant) and more specifically in the blast furnace exit.

This work wishes to assess the behavior of the slag from blast furnace by vegetal charcoal after activation by heating made in the industrial plant by means of injection of raw lime (CaO) and solidium chloride in smaller quantities and economically viable. It`s important to say that every slag activated or not, suffered an abrupt process of cooling right after the exit from the blast furnace called granulation and afterwards were submitted to grinding in order to achieve minimum granulation possible compatible to the thinness of commercial cement.

The final results showed an increase in the pozzolanic activity of the slag that underwent the activation by heating compared to those traditional ones generated from the pig iron fabrication, fact that makes easier the use that like a clustering and sticking material in the production of concretes and mortar, particularly in the substitution of the traditional cement, when compared to the production of concretes and mortar and the slag that were not submitted to activation by heating.

1 INTRODUÇÃO

O Estado de Minas Gerais é o maior centro brasileiro de ferro-gusa em unidades independentes de produção. Num raio de aproximadamente 150 km da capital mineira, Belo Horizonte, está localizada a mais importante região de produção de ferro-gusa do planeta e um dos mais significativos modelos de auto-sustentabilidade industrial do mundo: a produção de tecnologia “limpa” da siderúrgica a carvão vegetal, a partir de biomassa cultivada.



Figura 1 – Vista do reflorestamento para produção de carvão vegetal

O parque industrial mineiro é formado por 62 indústrias com capacidade de produção instalada de 7,6 milhões de toneladas/ano de ferro-gusa, que produzem cerca de 6,1 milhões de toneladas/ano, cerca de 60 % de toda produção brasileira a carvão vegetal (SINDIFER 2006).

Deste total, 2,9 milhões de toneladas do produto são comercializados no mercado interno e 3,2 milhões de toneladas são exportadas para os diversos mercados consumidores, especialmente os Estados Unidos, Japão, Taiwan e União Européia (SINDIFER 2006).

O pólo guseiro em Minas Gerais mantém a liderança do mercado mundial em função da excelente qualidade dos seus produtos, do baixo teor de impurezas e de um competente sistema de transporte da produção para diversos mercados mundiais, através do porto de Paul, em Vitória, no Espírito Santo. O estado possui o mais importante maciço florestal do Brasil, mais de 1,7 milhões de hectares de florestas plantadas que produzem o carvão para as indústrias de ferro-gusa. As empresas faturam, em média, R\$ 3,9 bilhões, sendo R\$ 2 bilhões só com exportações (SINDIFER 2006).

Não há dúvida de que a economia do Estado é beneficiada por esse potencial de produção. Entretanto, a produção de ferro-gusa em altos fornos a carvão vegetal deve também resultar numa atividade onde os riscos ambientais sejam equacionados e minimizados, se não eliminados. Aquelas empresas são responsáveis pela geração de diversos resíduos sólidos que podem se constituir em fontes de poluição do solo, do ar e da água, caso não sejam dispostos de maneira adequada. Nas últimas décadas a questão ambiental vem sendo amplamente discutida em todo o mundo e o interesse pela reciclagem de resíduos industriais tem crescido cada vez mais. Este crescimento é impulsionado pela consciência ambiental da sociedade e pela legislação ambiental, cada vez mais exigente. Desta forma, as usinas siderúrgicas estão investindo na capacitação de técnicos e na instalação de novos equipamentos de forma a eliminar a cultura do desperdício e promover métodos adequados para a reciclagem dos resíduos gerados em seus processos produtivos.

Portanto, a reciclagem e o aproveitamento de resíduos apresentam várias vantagens sob o ponto de vista da sustentabilidade, podendo ser considerados como fatores positivos para o meio ambiente, possibilitando, desta forma, a redução de áreas degradadas pela disposição dos mesmos e a preservação dos recursos naturais.

A Secretaria de Minas e Metalúrgica (BRASIL, 1997) ressalta que:

“... o firme comprometimento com a qualidade de produtos e serviços e a preservação do meio ambiente são atualmente demandas da comunidade que exige dos agentes econômicos um esforço crescente. Espera-se

que o setor metalúrgico venha firmar sua imagem, cada vez mais, como a de um setor de referência para o desenvolvimento sustentável, produzindo, sem danos ao meio ambiente, bens, subprodutos e resíduos recicláveis.”

A preocupação ambiental conferida aos resíduos está associada não só à sua diversidade, mas também ao grande volume gerado. A escória de alto-forno, obtida pela reação entre as impurezas do minério e fundentes, possui elevados teores de sílica (SiO_2) e de óxido de cálcio (CaO), além de óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de magnésio (MgO) e óxido de ferro (FeO).

Quimicamente, a escória é uma mistura de cal, sílica e alumina, ou seja, os mesmos óxidos que constituem o cimento Portland, mas não nas mesmas proporções. Segundo Vanderley M. John (1995), a utilização da escória como aglomerante elimina a etapa de calcinação da matéria-prima, o que permite a redução do consumo de energia e do custo dos cimentos. Também segundo John, a redução do consumo de energia pode ocorrer porque os resíduos geralmente incorporam grande conteúdo energético. No caso das pozolanas e escórias, o nível de energia permite a produção de cimentos sem a necessidade de calcinação da matéria-prima, permitindo a redução do consumo energético de até 80%. De acordo com este autor, os produtores de matérias-primas podem introduzir alterações de processo de produção, de forma a viabilizar ou melhorar o comportamento dos materiais em determinado tipo de aplicação, como é o caso das escórias de alto-forno granuladas.

O Brasil é um grande produtor de escória de alto-forno, sendo que uma parcela das escórias básicas possui várias aplicações, principalmente para a indústria da construção civil, não só como matéria-prima básica necessária à fabricação de cimento Portland, de acordo com o IBS - INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA (1998). No Brasil, a produção de ferro-gusa gera 5,7 milhões de toneladas de escórias de alto-forno por ano, sendo que 5 milhões de toneladas são utilizadas na fabricação de cimento e também como adição na produção de concretos e argamassas. Mas, por outro lado, a quase totalidade das escórias ácidas, produzidas por altos fornos a carvão vegetal, ainda se constituem resíduo que se acumula nas usinas.

Sendo assim este trabalho terá como foco principal a escória de alto-forno a carvão vegetal. No entanto, é de grande importância que os novos materiais empregados apresentem características compatíveis aos materiais já consagrados. Assim, a utilização adequada de um resíduo está condicionada ao conhecimento de suas características, envolvendo aspectos físicos, químicos e ambientais, bem como a avaliação do desempenho dos mesmos quando empregados.



Figura 2 – Pátio para estocagem da escória de alto-forno



Figura 3 – Pátio para estocagem da escória de alto-forno

2 JUSTIFICATIVA

Poluição industrial é, na verdade, uma forma de desperdício e ineficiência dos processos produtivos. Resíduos industriais representam, na maioria dos casos, perdas de matérias-primas e insumos. A soma dos diferentes conceitos de poluição leva a crer que o problema ambiental gerado por um determinado processo deve ser evitado não na saída da indústria. O próprio processo industrial é que deve ser investigado por meio da detecção de ineficiências e falhas, de acordo com a metodologia da qualidade total, enquanto buscam-se novas aplicações para os materiais residuais gerados no processo.

O reaproveitamento de resíduos e o melhor aproveitamento das matérias-primas são vistos por especialistas como as únicas saídas para a continuidade do processo tecnológico já implementado, pois atuam em perfeita sintonia com as necessidades do terceiro milênio. Ao mesmo tempo, a reciclagem permite o reaproveitamento de recursos e contribui para diminuir as agressões ao meio ambiente.

Essa visão sustentável não é nova, mas somente há poucos anos passou a ser reconhecida como uma alternativa coerente à degradação ambiental. A realidade começa a mudar, a partir de algumas experiências em empresas, que provaram ser possível conciliar a excelência produtiva com a proteção ambiental.

A escória básica de alto-forno granulada, proveniente do resíduo da produção de ferro-gusa, tem sido empregada como adição na produção de cimentos Portland, em substituição do cimento, minimizando-se o custo referente à disposição da escória. Atualmente, a escória de alto-forno gerada no Brasil tem um grande mercado, sobretudo quando granulada, atendendo à indústria cimenteira e a grandes consumidores de agregados especiais. Entretanto, a situação das escórias ácidas é diferente, pois para a grande maioria dos produtores de ferro-gusa independentes a realidade é outra, uma vez que apenas uma pequena parcela da escória gerada é absorvida pelo mercado. Com o aprimoramento de estudos e trabalhos de pesquisa voltados para o melhor aproveitamento das escórias, incluindo a adoção de sistemas que viabilizassem, cada vez mais, o uso e o valor da escória gerada, esta poderia ter um novo destino. O aumento do

emprego da escória nos materiais de construção representa vantagens técnicas e ambientais, e o desenvolvimento de cimentos cujo único aglomerante é a escória implicaria no maior consumo deste resíduo. Além disso, o elevado volume de produção de escória no Brasil, aproximadamente 9 milhões de toneladas (IBS,2002), propicia a viabilidade econômica do desenvolvimento de um cimento de escória de alto-forno.


Para alguns autores a capacidade aglomerante da escória granulada de alto-forno já era conhecida antes que Aspdin registrasse sua patente do cimento Portland em 1824. MATHER (1957) afirma que em 1774 Lorient observava o poder aglomerante de escórias misturadas com cal hidratada. Para VENUAT (apud BATTAGIN & ESPER, 1988), em 1818, Vicat já considerava a possibilidade de produção de aglomerante a partir da escória.

Para outros, foi somente em 1862 ou 1863 que Emil Langen, diretor-chefe da Friedrich-Wilhelm Iron and Steelworks, em Troisdorf, Alemanha, produziu cimentos de escória pela primeira vez (GUTTMANN apud SCHRÚDER, 1969 - SMOLCZYK, 1980), adicionando cal hidratada à escória granulada. Já para CLÉRET DE LANGAVANT (1949) a capacidade aglomerante da escória somente foi descoberta em 1880. A verificação do poder aglomerante das escórias provavelmente esteve ligada à disponibilidade de escória vítrea, uma vez que, como será descrito posteriormente, as escórias cristalinas não possuem poder aglomerante.

O cimento de escória é composto de uma escória básica (ou ácida). A produção de um cimento de escória de alto-forno tem como vantagens sobre a produção do cimento Portland: economia de energia de produção, calor de hidratação, menor consumo de recursos naturais não renováveis e a redução do volume de resíduo siderúrgico acumulado. A reciclagem e a utilização de resíduos pela indústria da construção civil são consideradas uma linha de pesquisa de importância relevante na atualidade, testemunhada pela divulgação em publicações, seminários, workshops e congressos. Motiva este interesse a busca por um desenvolvimento sustentável e a preservação do meio ambiente. Em setores industriais, a falta de matéria-prima e a demanda pela aplicação de subprodutos e resíduos industriais resultam no surgimento de novas tecnologias e produtos. Existe um diferencial até

mesmo no aspecto conceitual, pois quando classificamos a escória como resíduo da produção do ferro-gusa estamos aplicando-a uma conotação perigosa, danosa para o meio ambiente, e quando buscamos a conotação subproduto estamos aplicando a ela uma conotação de valorização de seu potencial comercial.

O CaO, obtido de rochas carbonáticas, é o principal constituinte do clínquer. A transformação térmica do carbonato e a clínquerização consomem grande quantidade de combustível e de energia. Como o cimento Portland é um dos materiais mais fabricados no mundo, resulta em uma fonte que aumenta significativamente a quantidade de dióxido de carbono na atmosfera, em 2005 17 bilhões de toneladas de concreto foram produzidas no mundo. Para tal 2 bilhões de toneladas de CO₂ foram liberadas na atmosfera (IBRACON, 2007). O processo de produção de uma tonelada de cimento Portland gera uma tonelada de CO₂. Assim, a utilização de escória como um aglomerante é uma alternativa econômica e ambientalmente interessante. A falta de conhecimento sobre o material faz com que seu uso ainda seja bastante reduzido. Alguns autores já ressaltam os benefícios do uso do cimento de escória, tais como um menor custo por um produto de elevado desempenho e durabilidade. Alguns fatores que podem aumentar as oportunidades de uso do cimento de escória são: conhecimento substancial de suas propriedades e mecanismos de hidratação, bom desempenho em várias aplicações e menor impacto ambiental, se comparado ao cimento Portland comum.

Portanto este trabalho está engajado nas linhas de pesquisa que o  prioriza, dentre elas a busca por uma melhor aplicabilidade dos materiais.

3 OBJETIVOS

A retirada do ferro-gusa e da escória do alto-forno é uma etapa importante do processo. Nesse vazamento, a escória sai juntamente com o ferro-gusa e esses dois líquidos são separados em função da grande diferença de densidades (gusa da ordem de 7 kg/m³ e escória 3 kg/m³). A escória escoava no estado líquido a, aproximadamente, 1500°C. O ferro-gusa é por sua vez lingotado e comercializado para a fabricação de peças fundidas ou como matéria-prima para a fabricação do aço carbono. Por outro lado as escórias são estocadas sem um fim comercial definido. As escórias possuem composição química e estrutura que permitem, sem qualquer adição, a formação de aluminatos e silicatos de cálcio hidratados, ou seja, são verdadeiros cimentos. Partindo deste princípio, este projeto tem como objetivo desenvolver uma metodologia capaz de aperfeiçoar a composição desta escória, buscando aumentar significativamente suas propriedades cimentantes e aglomerantes a partir da ativação à quente mediante a injeção de óxido de cálcio (cal virgem ou CaO) e sal grosso (NaCl).

Neste sentido, foi adotada a seguinte linha de pesquisa e ação:

Caracterizar as escórias de alto-forno a carvão vegetal em seu estado sólido, com vista a definir as possíveis intervenções nesta, sendo que estas intervenções serão realizadas no leito de corrida onde esta escória se encontra no estado líquido com grande poder energético (1700 KJ/Kg) e a uma temperatura de aproximadamente 1500°C. Essa intervenção tem como intuito obter a formação de uma escória com poder aglomerante satisfatório, a partir da injeção sobre a bica extratora de escória de duas soluções: cal aérea virgem (CaO) e sal

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 História da produção de ferro-gusa no Brasil e geração de escórias

4.1.1 A Siderurgia no Brasil

No Brasil, a metalurgia do ferro foi iniciada logo após o descobrimento. O Padre Anchieta, já em 1554, relatava à Corte de Portugal as ocorrências de ferro e prata. A primeira industrialização do metal foi iniciada em 1587, por Afonso Sardinha, na Serra de Cubatão, no Rio Jeribatuba, afluente do Rio Pinheiros, na antiga freguesia de Santo Amaro, perto de São Paulo. Em Biraçoiaba ou Araçoiaba, lá pelos longínquos anos de 1589, foram construídos dois pequenos fornos para a produção de ferro com nosso minério. A exploração continuou em pequena escala, com a construção de várias forjas catalãs no Estado de São Paulo e em Minas Gerais, durante o fim do século XVI e todo o século XVII. Entre 1700 e 1756, nas missões jesuítas, em Santo Ângelo, Rio Grande do Sul, fundadas pelo padre austríaco Antonio Sepp, fabricaram-se cravos, ferraduras e utensílios. Em 5 de janeiro de 1785, um alvará de D. Maria I (a Louca) proibia, de modo terminante, a existência de fábricas na Colônia. Era a febre do ouro que tudo absorvia e exigia a dedicação de todos os recursos ao enriquecimento da Metrópole. Somente após a ascensão de D. João VI ao trono é que foi permitida a instalação de fábricas de ferro no Brasil. Datam de 1799 os trabalhos do erudito Sr. José Vieira Couto, antigo professor de Ciências Naturais em Coimbra e residente em Diamantina. Este homem de larga visão propugnava a criação de grandes usinas e pregava a utilização dos minérios do vale do Rio Doce, em relatórios enviados a D. Rodrigo de Souza Coutinho, Secretário de Estado dos Negócios da Marinha e Domínios Ultramarinos.

As mesmas idéias foram defendidas pelo intendente Manoel Ferreira da Câmara Bethencourt e Sá, o mesmo que tem hoje o seu nome ligado à Usina Siderúrgica de Ipatinga e que foi o realizador da fábrica instalada no Morro do Pilar, em 1809, onde construiu o primeiro forno realmente "alto" no País e que fundiu gusa líquido em dezembro de 1813.

Em São Paulo, a atividade siderúrgica reanimou-se com a iniciativa da fundação de uma fábrica de ferro, em Sorocaba, por força da Carta Régia de 4 de

dezembro de 1810. Foram construídos os fornos de Ipanema e do Morro do Pilar. Dois nomes surgiram nesta época e estão ligados à siderurgia brasileira. Referimo-nos a Esehwege e a Varnhagen, metalurgistas e geólogos a serviço da Real Corte que, tendo trabalhado sob as ordens de José Bonifácio de Andrada e Silva na fábrica de Foz d' Alge em Portugal, de 1803 a 1807, aqui chegaram em começos de 1810.

Wilhelm von Esehwege montou perto de Congonhas do Campo, na "Fábrica de Ferro" de propriedade da Sociedade Patriótica, organizada pelo Conde de Palma, então Governador de Minas Gerais, um baixo forno tipo Sueco e obteve aos 12 de dezembro de 1812, a primeira corrida de gusa no Brasil. Esta fábrica chegou a contar com 8 fornos com 1,5 m de altura, produzindo "ferro coado" (hoje denominado ferro-gusa).

Frederico Luiz Guilherme de Varnhagen veio prestar sua colaboração na então denominada "Real Fábrica de Ferro de São João de Ipanema", em Sorocaba, Estado de São Paulo, assumindo a direção da Fábrica, em 21 de fevereiro de 1815 e obtendo a primeira corrida em 1º de novembro de 1818. As dificuldades enfrentadas eram primordialmente do minério de Araçoiaba, rico em fósforo e titânio.

O engenheiro francês, Jean Antoine Felix de Monlevade, montou nesse mesmo ano, um baixo forno em Caeté e em 1825, uma forja do tipo catalão, na fábrica de ferro de S. Miguel de Piracicaba, no local que hoje tem seu nome e onde funciona a maior usina a carvão vegetal do país.

Com a volta de Varnhagen para a Europa (em 1821), logo seguida da de Esehwege, (em Maio de 1822), após a declaração da Independência, os fornos da Fazenda da Fábrica, do Morro do Pilar e de Ipanema, paulatinamente, foram-se extinguindo, deixando de funcionar definitivamente em 1860.

Exceção brilhante constituiu a criação, em outubro de 1848, dos Estaleiros da Ponta de Areia, pelo Barão de Mauá (Irineu Evangelista de Souza), que chegou a fundir ferro, bronze e construir 72 navios a vapor e a vela, além de engenhos de cana. Durante a guerra do Paraguai, os fornos de Ipanema foram reacesos e deram sua contribuição às armas do Império, sob a administração do Capitão

Joaquim Mursa. Em 1895, foi fechado definitivamente o estabelecimento. Devido à política econômica dos governos Rio Branco e Conselheiro Saraiva, de 1874 a 1884, as indústrias metalúrgicas e mecânicas regrediam, não podendo lutar contra a concorrência dos produtos importados. Os pequenos fornos se apagavam e as forjas primitivas silenciavam; seus produtos não podiam competir em qualidade e em preço com o estrangeiro.

Em 1888, foi fundada a Usina Esperança por Amaro da Silveira, Carlos Wigg e Joseph Gerspacher, perto de Itabira do Campo, sendo instalado um alto-forno para 6 toneladas em 24 horas. Logo a seguir, em Burnier, no entroncamento da linha do Centro da E.F.C.B. com o ramal de Ouro Preto, os fundadores do primeiro forno de Esperança, construíram outro pequeno alto-forno (15 t por dia), que mais tarde passou à propriedade da Companhia do Dr. J. J. Queiroz Jr. Em 1892, a Cia. Forjas e Estaleiros adquiriu a fábrica de Monlevade e a completou com martelos pilões, produzindo, em poucos anos, de 3 a 5 t de ferro por dia. Em 1905, Pandiá Calógeras faz um balanço da situação siderúrgica: 2 altos fornos, dos quais, somente um em atividade, produzindo 2.100 toneladas anuais de gusa e, cerca de 100 forjas, produzindo 2.000 toneladas anuais de ferro em barras.

Somente entre 1917 e 1930 é que se iniciou novo surto industrial. Em Sabará, foi criada a Cia. Siderúrgica Brasileira, pelos engenheiros Christiano Guimarães, Amaro Lanari e Gil Guatemosincom: um alto-forno moderno e que, mais tarde (1922), com a cooperação da ARBED, transformou-se na Companhia Siderúrgica Belgo-Mineira, instalando um forno Siemens-Martin e laminadores para pequenos perfilados e arame.

4.2 Processo produtivo de Ferro-gusa a carvão vegetal

“Nenhuma dessas fábricas tem feito grandes progresso e no entanto contam com os mesmos elementos de Monlevade. É que Monlevade tinha a seu favor um maior grau de ilustração que lhe fazia superar as dificuldades materiais.

Não julgo, que para ser fabricante de ferro, haja necessidade de um título de engenheiro, mas o certo que a cópia de conhecimentos, de certos fabricantes de ferro, não estão a par de sua profissão, que eles não conhecem muitas vezes mesmo a marcha de uma operação a ponto de dizer se é boa ou má”

Barão Esehwege, Pluto Brasiliensis – 1831

A obtenção do ferro a partir de seus óxidos (Fe_2O_3) é um processo antigo, tratando-se, basicamente, da mistura do óxido com o carbono e um sopro de ar.

A reação do carbono com o oxigênio proveniente do ar gera energia e gás redutor (CO) suficiente para a redução de Fe_2O_3 .

O produto metálico do processo de redução é o gusa líquido, constituído de ferro (aproximadamente 94%), carbono (em torno de 4%) e outros elementos como silício, manganês, fósforo e enxofre. Estes valores podem variar de acordo com a utilização do ferro-gusa (valores médios). Nesse processo, obtém-se ainda um outro (sub) produto líquido conhecido como escória. Ela é formada, principalmente, pela ganga do minério (SiO_2 , Al_2O_3) e também pelos fundentes (CaO, MgO) e pelas cinzas do carvão vegetal. Estes dois produtos possuem densidades bem diferentes, com isto é possível realizar a separação por um processo físico bem simples.

4.3 Descrição do Processo

No processo de produção no alto-forno, podem ser utilizados dois tipos de combustíveis, responsáveis também pelo papel de redutores: carvão vegetal ou coque, sendo que a utilização de carvão vegetal se encontra mais em alto-fornos de pequeno ou médio porte enquanto que a utilização de coque se dá em alto-fornos de maior capacidade instalada. No caso do alto-forno a carvão vegetal, durante o processo de redução, os materiais carregados - minério de ferro, carvão vegetal e fundentes (quartzo, calcário, dolomita, etc.) transformam-se nos produtos: gusa líquido, escória, gás de alto-forno e poeira, sendo que hoje todos estes podem ser considerados produtos. A redução dos óxidos de ferro se processa à medida em que a carga desce no interior do forno e os gases, resultantes da queima do carvão vegetal, sobem em contra corrente pela coluna de carga. O aquecimento dos materiais ocorre enquanto sua composição da carga é alterada.

O oxigênio que estava combinado com o ferro do minério é retirado deste no processo de redução e combinado ao carbono formando os óxidos de carbono, que por sua vez constituem parte dos gases de alto-forno (GAF). Outras reações

químicas e a fusão da ganga e dos fundentes acompanham o processo, entre estas a de formação da escória.

4.4 As reações que ocorrem no interior do alto-forno

As primeiras reações de redução têm lugar a 470°C; uma parte da hematita (tipo de minério de ferro Fe₂O₃) é reduzida, depositando Carbono:



A ± 550° C, uma parte do sesquióxido é reduzido a Fe₃O₄ (Magnetita):



A cerca de 620° C, uma fração de Fe₃O₄ será reduzida a óxido ferroso:



No intervalo de temperatura entre 620° e 800°C, têm lugar as reações:



A ± 870° C, boa parte do CO₂ é reduzida pelo Carbono:



A 900° C, a água combinada ainda restante reage com o Carbono e decompõe-se:



A partir de 970° C e até a temperatura da zona das ventaneiras, o calcário é calcinado:





Acima de 1070° C, a redução dos óxidos e ferro é concluída pelo Carbono:



A partir de 1200° C inicia-se a redução dos óxidos de manganês, de silício e de fósforo, reagindo com o carbono:



Acima de 1260° C, os óxidos de cálcio, de alumínio e de silício, unem-se para formar a escória.

Além de 1350° C, tem início a fusão de todos os compostos da carga, menos o carvão vegetal.

A 1550° C, começa a zona de combustão: o oxigênio e o vapor de água do ar soprado combinam-se com o C do carvão vegetal para formar hidrogênio e óxido de carbono:



A 2000° C, quase todo o sulfeto de ferro é transformado em sulfeto de cálcio.



O Setor Independente de Produção de Gusa tem como opção para a venda do produto a solidificação do ferro-gusa, em lingotes, ou pode comercializar este

gusa de forma líquida, transportado por carretas (Figura 4), condicionado em painéis e usado por empresas situadas perto do alto-forno (entre 10 e 20 km).



Figura 4 –Carregamento da carreta de gusa liquido

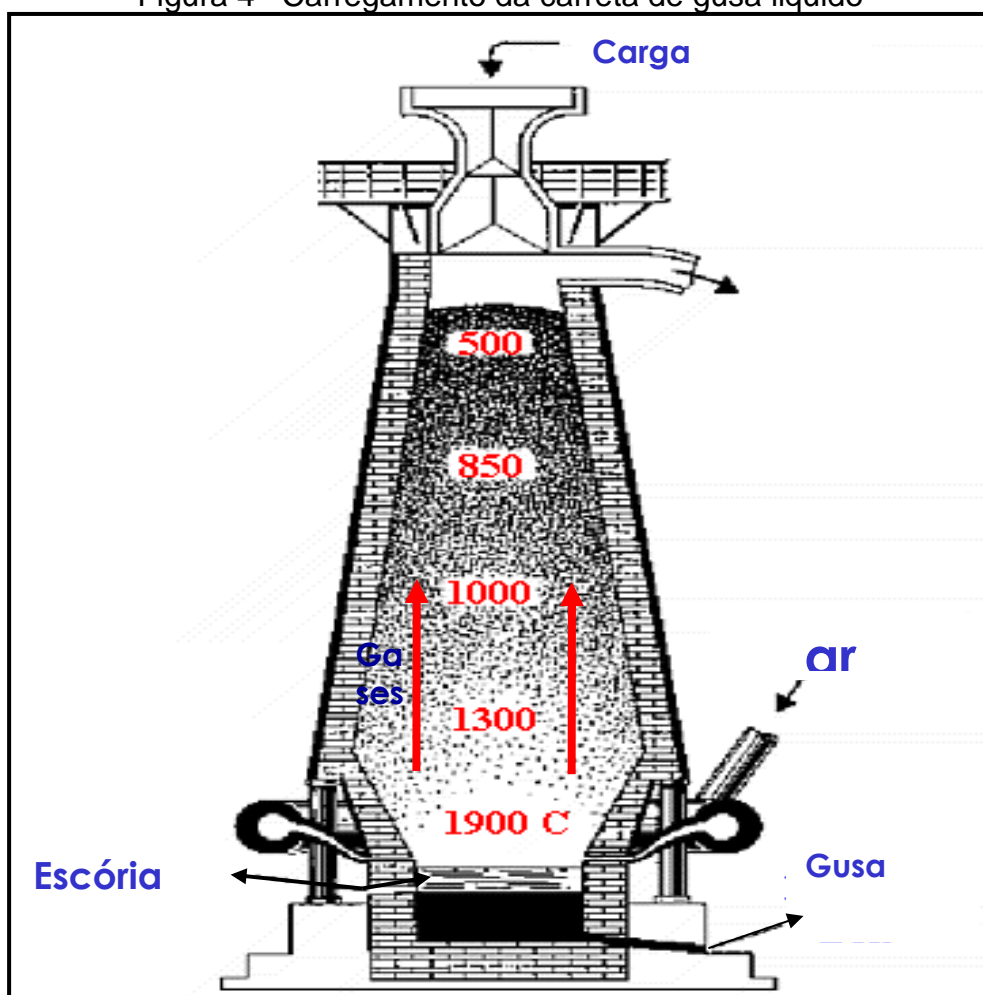


Figura 5 –Temperaturas do Alto-forno

4.5 O reator e equipamentos auxiliares utilizados na fabricação do gusa

O reator é dividido nas seguintes partes (vide Figura 6):

- (a) Cadinho: região do forno desde a sola até o eixo das ventaneiras;
- (b) Rampa: parte cônica alargando-se para cima, desde o eixo das ventaneiras até o começo do ventre;
- (c) Ventre: parte vertical que divide a rampa da cuba (alguns altos-fornos não têm essa parte);
- (d) Cuba: parte cônica, estreitando para cima, até a parte superior cilíndrica;
- (e) Goela: parte superior cilíndrica;
- (f) Topo: parte superior do forno onde se localizam os dispositivos de carregamento e de saída de gases.

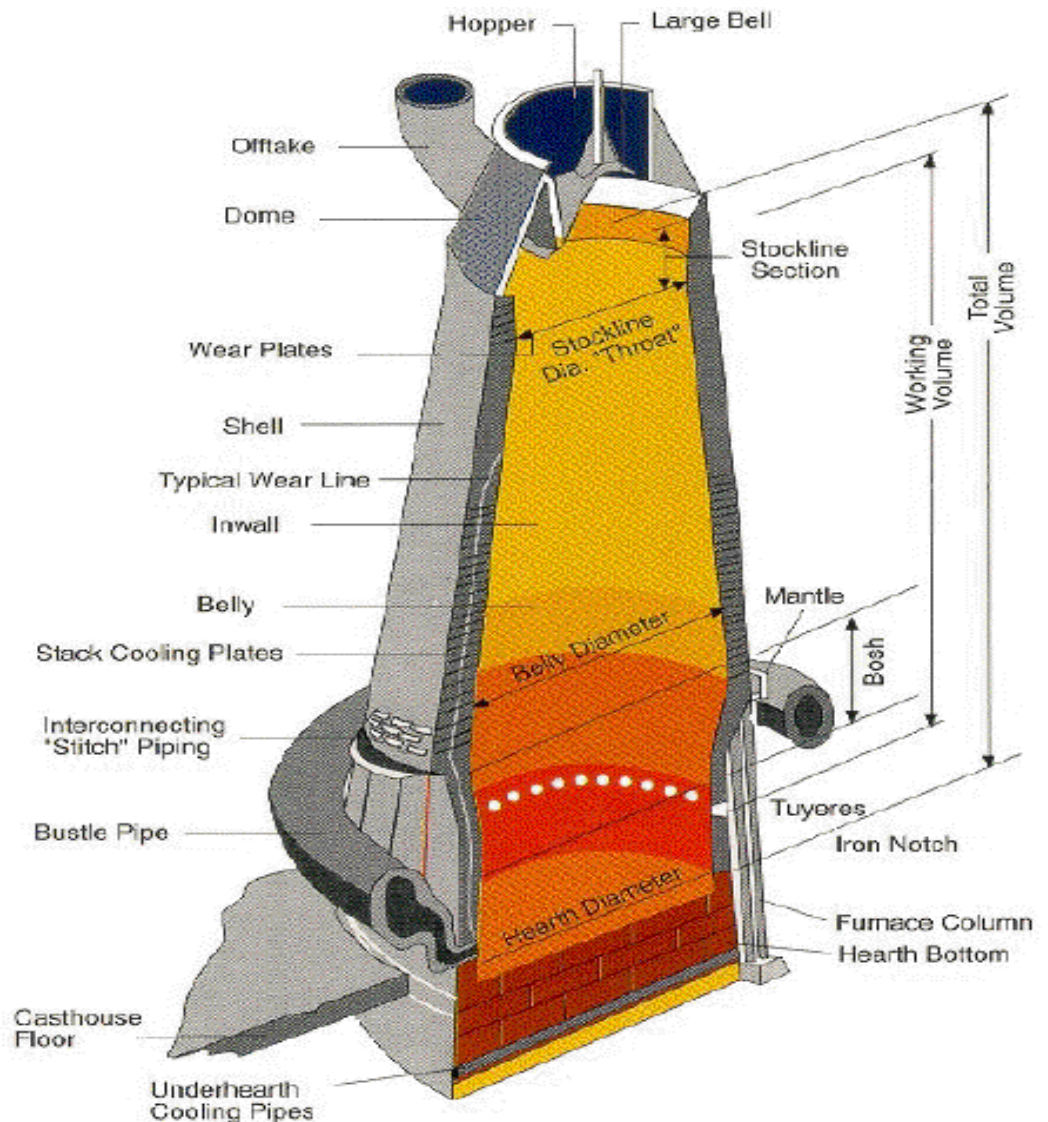


Figura 6 – Esquema de um alto-forno

Os tamanhos das partes e os ângulos de inclinação da rampa e da cuba têm uma variação muito grande em função de diversos projetos, puramente empíricos. O volume total dos altos-fornos a carvão vegetal pode variar entre 33 m³ até 250 m³.

Os altos-fornos a carvão vegetal de pequeno porte têm uma chaparia de aço externa e, internamente, um revestimento. Para a maior durabilidade desse revestimento é usado um sistema de refrigeração que consiste em chuveiros externos. Um filme contínuo de água é gerado por chuveiros dispostos na parte superior das chapas do cadinho e da rampa.

Em alguns casos, os chuveiros estão presentes também na parte superior da cuba. O revestimento refratário está disposto da goela até o cadinho. Parte das

empresas utiliza antracito na camada do cadinho em contato com o interior do forno. A durabilidade desses refratários é variável e depende de diversos fatores. Antigamente estes refratários tinham apenas como parâmetro o seu tempo de campanha, onde se tinha como intervalo mais comum de troca do refratário o prazo de 4 em 4 anos. Hoje em dia, o parâmetro mais utilizado para calcular a vida útil de um refratário de alto-forno a CV é a produção, mas existem diversos fatores que implicam nesta durabilidade como: a prática operacional adotada no alto-forno, os materiais empregados, etc.

4.5.1 Ventaneiras

No terço superior do cadinho do alto-forno, a cerca de 3 m do fundo está a zona das ventaneiras, cujo número depende do tamanho do forno. Para um alto-forno a carvão vegetal de 3 m de diâmetro de cadinho têm-se 6 a 12 ventaneiras, ressaltando-se que a sua quantidade deve ser a maior possível, para que se obtenha um recobrimento das zonas individuais de combustão.

Através das ventaneiras, o ar pré-aquecido é soprado no interior do forno. A ventaneira, propriamente dita, é de cobre eletrolítico, de formato cônico e refrigerada a água recirculada, ajustando-se firmemente no bocal do anel suporte avançando alguns centímetros no interior do forno.

O ar pré-aquecido é introduzido através do tubo de ligação que une a ventaneira ao anel de vento. Essa ligação é constituída de três peças: o algarariz, o cotovelo e o tubo superior de ligação.

O cotovelo e o tubo superior são revestidos de material refratário. O anel de vento circula o forno e é suportado pela carcaça do mesmo. É construído em chapa metálica e revestido internamente de refratário.

4.5.2 Os regeneradores de calor

Se o ar necessário à combustão fosse introduzido pelas ventaneiras do alto-forno à temperatura ambiente, uma maior quantidade de combustível, neste caso carvão vegetal, seria gasta para gerar o calor necessário para que estes gases atingissem a temperatura da região de queima. Utilizando-se uma parte dos gases de topo do alto-forno para aquecer o ar, antes de soprá-lo pelas

ventaneiras, obtém-se uma considerável economia de combustível sólido (carvão vegetal).

O ar proveniente dos turbo sopradores é pré-aquecido nos regeneradores a temperaturas da ordem de 500 a 1200°C e, então, introduzido no alto-forno pelas ventaneiras.

Os regeneradores de calor utilizados são os "Cowpers" e os "Glendons". Os "Glendons" são regeneradores de calor de menor eficiência, mas com um investimento também inferior. A temperatura do ar soprado chega a 1200°C quando se utiliza "Cowpers" e varia de 500 a 850°C quando os trocadores de calor são os "Glendons". Os altos-fornos a CV quase sempre utilizam os "Glendons", mas pode-se utilizar um ou outro trocador de calor, dependendo da usina.

4.5.3 Glendons

Ele é constituído, basicamente, de fileiras de garrafas de ferro fundido, interligadas por canais, ou de tubulações de aço inox. Na parte externa das garrafas de ferro fundido ou das tubulações de aço inox, o gás de alto-forno é queimado com ar, aquecendo as mesmas. O ar frio é soprado e passa por dentro dessas garrafas ou tubulações, aquecendo-se.

Comumente hoje se utiliza três glendons para o pré-aquecimento do ar frio onde se obtém uma temperatura de coroa na ordem de 850° C.

4.6 Sistemas de Carregamento e Tratamento das Matérias-Primas

A produção de ferro-gusa utiliza como matéria-prima dois componentes principais: minério de ferro e carvão vegetal.

4.6.1 Carregamento

Os materiais são levados ao topo do alto-forno através de skips ou correia transportadora. Os skips são constituídos de caçambas puxadas por cabos de aço e movem-se sobre linhas paralelas e inclinadas em relação à horizontal. As caçambas podem ser de fundo móvel ou basculante.

Os dois sistemas são utilizados de maneira indistinta para altos-fornos a carvão vegetal. O sistema de correia transportadora tem sido preferido para os novos projetos.

4.6.2 Tratamento do Carvão Vegetal

O carvão vegetal é transportado até as empresas através de caminhões e pode ser acondicionado em sacos (sacaria) ou direto na carroceria dos caminhões (gaiola). As usinas independentes de produção de gusa em Minas Gerais recebem o carvão vegetal por sacaria em maior proporção do que por gaiola.

Antes da medida em volume, visando o acerto da quantidade comprada, o carvão vegetal passa por uma peneira fixa de 3/8". O carvão vegetal granulado é estocado em silos fechados ou vai direto para o sistema de carregamento do alto-forno. Essa última prática, chamada de descarga direta de carvão, depende muito da estratégia da empresa com relação ao estoque do material nos silos e, tecnicamente, diminui a geração de finos de carvão vegetal em função de um menor manuseio.

4.6.3 Tratamento do minério de ferro

Antes de ser enornado, o minério de ferro é peneirado e pesado, e em algumas usinas este minério utiliza os "fumos" do glendons, que nada mais são do que os restos da queima do GAF para a secagem do minério, diminuindo assim consideravelmente a umidade do minério de ferro. Como no caso do carvão vegetal, o tamanho dos silos de abastecimento varia muito de acordo com a produção do alto-forno e com a estratégia de estocagem da empresa.

4.6.4 Vazamento e Lingotamento do Gusa

A retirada do ferro-gusa e da escória do alto-forno é uma etapa importante do processo. Procura-se não reter muito líquido no cadinho para não prejudicar a permeabilidade do forno. O vazamento do ferro-gusa pode ser intermitente ou contínuo.

O vazamento intermitente consiste em abrir o alto-forno, através do furo de corrida, num intervalo de tempo que varia de acordo com a prática operacional da

empresa. Esse intervalo é de 1,5 horas ou de 2 horas na maioria dos casos. Nesse vazamento, a escória sai junto com o gusa e esses dois líquidos são separados em função da grande diferença de densidades (gusa - 7 kg/m^3 e escória - 3 kg/m^3). A Figura 7 mostra esquematicamente como é feita a separação da escória e do gusa. O vazamento contínuo utiliza o princípio de vasos comunicantes.

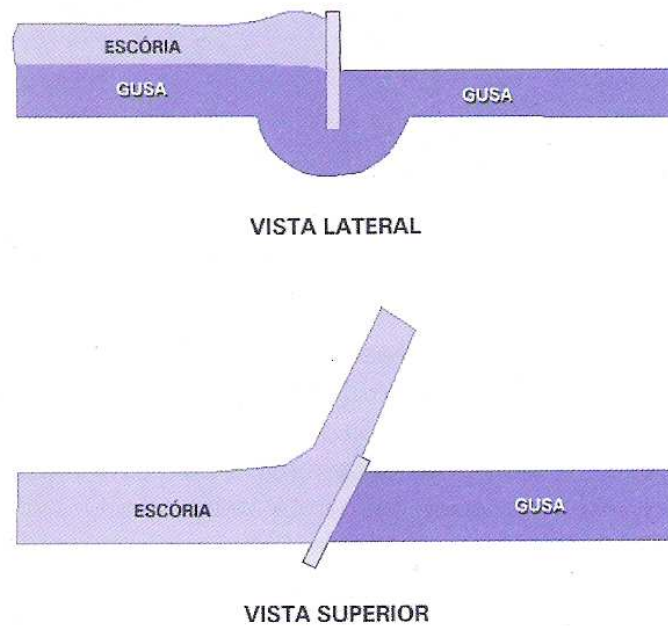


Figura 7 - Esquema de Separação do gusa/escória.

O cadinho do alto-forno é ligado por um canal a um poço retangular de acúmulo de gusa e o nível de gusa desse poço acompanha o nível dentro do alto-forno. O gusa, nesse caso, sai continuamente, e a escória continua sendo retirada de maneira intermitente, através do furo de escória. O vazamento contínuo é o mais utilizado nos altos-fornos de produtores independentes de gusa. Do total de fornos, praticamente 80% utilizam esse vazamento e 20% praticam o vazamento intermitente. Com relação ao lingotamento do gusa, todas as empresas têm a roda de lingotamento, que consiste de lingoteiras colocadas lado a lado formando um círculo, conforme demonstrado pela figura 8. À medida que as lingoteiras são preenchidas pelo gusa líquido, a roda gira e, no lado oposto do preenchimento, o lingote de gusa é retirado manualmente pelo basculamento da lingoteira. A

capacidade de lingotamento varia de 5 t/hora até 29 t/hora, sendo que a maioria das rodas de lingotamento tem uma capacidade de 10 t/hora.

O lingote formado tem dimensões e pesos não padronizados. Ele possui uma variação muito grande de acordo com a empresa. O peso mais praticado é de 4 kg (aproximadamente um terço da produção) e as dimensões mais encontradas são: comprimento = 12 cm, largura = 12 cm e altura = 6cm.



Figura 8 – Roda de Lingotamento SIMARA – Siderúrgica Marabá S/A

4.7 Matéria-prima empregada no processo de produção em alto-forno

4.7.1 Minério de ferro

Usa-se minério bitolado para a carga dos altos fornos.

O tamanho ideal seria entre 12 a 25 mm. A composição típica de um minério de boa qualidade é:

TABELA 1: Valores Médios da Composição do Minério de Ferro

Elemento	%
Fe	65-68
SiO ₂	1,5-2,5
Al ₂ O ₃	1,0-2,0
P	<0,10

A "Chapinha", minério lamelar contendo 62 a 65% de Fe, com dimensões entre 6 e 19 mm, é preferida pela sua porosidade (e redutibilidade).

4.7.2 Carvão Vegetal

A umidade do carvão influi fortemente sobre a operação: um carvão com 17% de água reduz a produção em 10%.

Um bom carvão deve:

- Ser inodoro;
- Ser duro;
- Apresentar ruído metálico ao ser quebrado;
- Ser resistência à abrasão, não se transformando em finos de carvão vegetal;
- A superfície de quebra deve ser curva, lisa, mostrar a estrutura da madeira e não deixar aderências;
- Queimar sem desprendimento de fumaça, cheiro ou fagulhas;
- Estar isento de tiços, pedras, terra, cinzas e outras impurezas.

Tabela 2: O carvão vegetal varia entre os limites de análise

PROPRIEDADES DO CARVÃO VEGETAL	
Carbono fixo	68 - 75 %
Matérias Voláteis	14 - 16%
Cinzas	3 - 5 %
Umidade média (varia entre 10 e 30 %)	10%
Densidade aparente: (base seca)	150 - 300 kg/m ³
Poder calorífico inferior	28.469 - 30.144 kJ/kg (6.800 - 7.200 kcal/kg)
Resistência à compressão	30 - 40 kg/cm ²
Temperatura de ignição	240 - 250°C
Porosidade	70 - 75 %
Tamanho médio	43 mm

Fonte: Manual de Siderurgia



Figura 9 – Bateria de fornos para carvoejamento

Sua resistência à compressão é da ordem de 30 kg/cm^2 e sua resistência à abrasão é baixa, o que limita a altura útil dos altos-fornos, que não deve ser superior a 15 metros.

O consumo varia entre 3,0 e $4,2 \text{ m}^3/\text{t}$ de gusa, dependendo do forno, do carbono fixo do carvão e da qualidade do gusa produzido (se de aciaria ou de fundição).

Não se deve enforar carvão vegetal com mais de 12% de umidade no alto-forno. Muito importante para a produção do carvão vegetal é a espécie da madeira, quando mais densa melhor. O que importa no carvão para o Alto-forno é o peso de carbono por m^3 .

Segundo BATISTA a reatividade do carvão vegetal a CO_2 é uma medida relativa da capacidade de um carvão em reagir com o CO_2 resultando um gás CO. E a capacidade que o carvão vegetal tem de regenerar o poder redutor do gás. E quanto mais alta a temperatura de carbonização maior será reatividade do carvão vegetal.



Figura 10 – Vista de baterias de fornos

4.7.3 Fundentes

São materiais cuja composição química seja tal que, quando adicionados à carga de um aparelho metalúrgico, reagem com seus constituintes indesejáveis, formando compostos estáveis que, no próprio aparelho ou em processo subsequente, se separam do banho metálico, para constituírem a escória do processo em questão.

As partes indesejáveis no caso da redução de minérios de ferro estão contidas na própria carga metálica ou nas cinzas dos combustíveis e são, fundamentalmente, sílica, alumina, fósforo e enxofre. A adição no processo de materiais à base de óxidos básicos (CaO, MgO) facilitará a formação de uma escória de baixo ponto de fusão e fluida tornando possível a sua separação do banho metálico e a sua remoção do reator. (BATISTA)

Os fundentes são classificados como (Batista TPG, 1995):

(a) Ácidos: São a base de sílica (SiO_2);

(b) Básicos: São a base de CaO e/ou de MgO;

(c) Neutro: base CaF₂ (fluorita)

Dentre os mais importantes destacam-se:

- *Calcário*: comumente encontrado próximo a região onde o forno encontra-se instalado e é comumente bitolado entre 20 - 30 mm e 30 - 45 mm. A granulométrica ideal é de 15 - 25 mm e 15 - 40 mm. O consumo médio registrado é de 105 kg/t de gusa produzido;

- *Minério de manganês*: o teor de manganês varia entre 30 e 40 %, sendo o consumo da ordem de 13 kg/t de gusa. O tamanho ideal é entre 19 e 38 mm.

- *Quartzito*: nas mesmas dimensões do manganês, isto é, de 19 a 38 mm. A análise química deve indicar teor de SiO₂ e superior a 94% e de Al₂O₃ inferior a 24%. O consumo médio é de 67 kg/t de gusa produzido.

4.8 A formação da escória de alto-forno a carvão vegetal

4.8.1 Reações de formação da escória

Os óxidos ainda não reduzidos, ao atingirem a rampa do alto-forno, a uma temperatura acima de 1200° C, reagem entre si; com aumento de temperatura, passam ao estado líquido, formando a escória. Os principais componentes são:

(a) *Provenientes do minério de ferro*: Sílica (SiO₂), Alumina (Al₂O₃), Titânia (TiO₂), Óxido de Manganês (MnO₂), Dissulfeto de Cálcio (CaS), Óxido de ferro (FeO), Óxido de zinco (ZnO), Óxido de Chumbo (PbO₂);

(b) *Provenientes do carvão*: Sílica (SiO₂), Cal (CaO), Magnésia ou óxido de magnésio (MgO), Pentóxido de fósforo (P₂O₅), óxido de potássio (K₂O) , óxido de sódio (Na₂O);

(c) *Provenientes dos fundentes*: Cal (CaO), Magnésia (MgO), Sulfeto de Cálcio (CaS).

A escória de alto-forno a carvão vegetal (CV) é resultado da fusão do material inerte do minério de ferro conhecido como ganga, dos fundentes e das cinzas

presentes no CV que, chegando às zonas mais quentes do AF, região das ventaneiras, sem serem reduzidas, reagem entre si e formam, principalmente:

- Silicatos: $(\text{CaO}.\text{SiO}_2; 2\text{CaO}.\text{SiO}_2(\text{C}_2\text{S}); \text{FeO}.\text{SiO}_2; \text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ ou,
- Aluminatos: $(\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3; \text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_2; \text{etc})$

Ao se atingir uma temperatura entre o começo do amolecimento dos materiais sólidos e a fase líquida. Esta faixa de temperatura dependerá da composição da escória usada. Assim uma mistura com 60% de sílica, 15% de Alumina e 23% de Cal começa a fundir a 1160°C , porém, mesmo com um superaquecimento de 400° ou 500°C , ainda permanece viscosa.

Por outro lado, uma mistura com 47% de Sílica, 18% de Alumina e 35% de Cal inicia a sua fusão a 1295°C e está inteiramente líquida a 1400°C .

Para obter os melhores resultados, a formação da escória deveria ocorrer depois da redução dos óxidos de ferro. Na prática, entretanto, esta seqüência não ocorre, assim, os óxidos de ferro tomam parte da formação da escória. Tal fenômeno aumenta a redução direta nos níveis inferiores da coluna de carga, pela reação da escória contendo óxidos de ferro com o CV incandescente.

Os óxidos de silício, de alumínio e de cálcio, isoladamente, fundem em temperaturas elevadas tal como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Temperaturas de Fusão dos Óxidos

Óxido	Temperatura
SiO_2	1710°C
CaO	2760°C
Al_2O_3	2050°C
MgO	2800°C

A combinação destes para a formação de silicatos ou aluminatos resulta em compostos que tem um ponto de fusão muito mais baixo, da ordem de 1200° - 1400° C. A sua formação quase sempre requer a adição à carga do AF de fundentes contendo CaO para se obter determinada composição da escória.

Sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃: a representação do sistema cal-silica-alumina é feita com um diagrama baseado na propriedade do triangulo equilátero de que se a soma das distancias de um ponto qualquer dentro do mesmo, nas direções paralelas aos lados, é igual a uma das faces.

As percentagens dos três componentes são registradas crescendo no sentido anti-horário. Assim, se os vértices indicarem 100% de SiO₂, CaO e Al₂O₃, a composição correspondente a um ponto qualquer "b" é definida como demonstra a Figura 11.

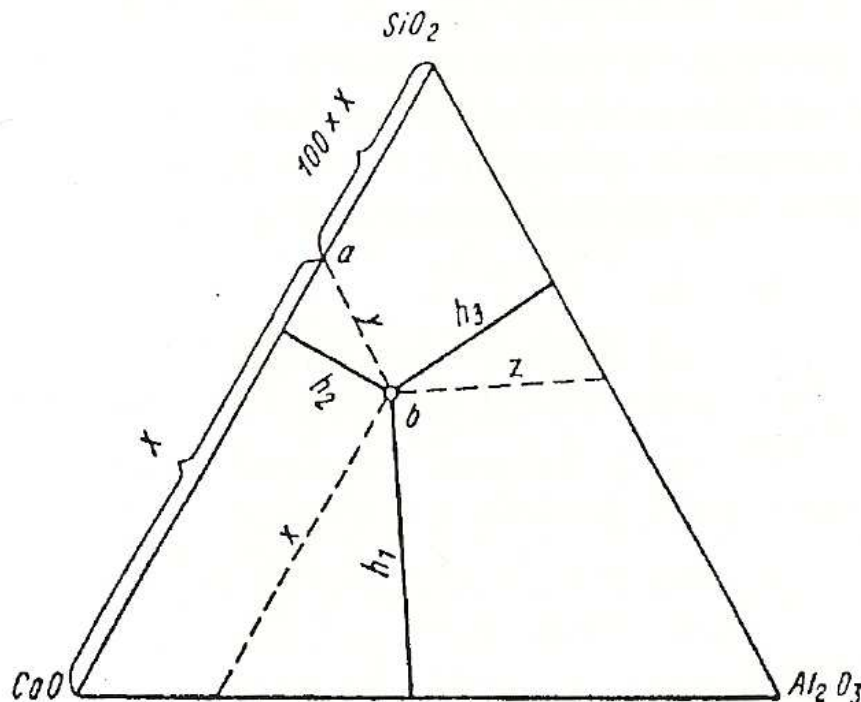


Figura 11 – Princípio da determinação das proporções num diagrama triangular

Ou seja:

- O teor de Sílica é determinado pelo comprimento da paralela ao lado SiO₂-CaO =x;

- O teor de Alumina, pela medida eqüidistante à face $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 = Y$;
- O teor de CaO , pela extensão da paralela ao lado $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3 = Z$.

Conseqüentemente, as linhas paralelas ao lado oposto ao vértice marcado SiO_2 , representam teores iguais de sílica. Do mesmo modo, as linhas eqüidistantes do lado em oposição ao vértice marcado Al_2O_3 (ou CaO), correspondem a teores iguais de alumina (ou de cal).

A Figura 12 representa uma parte do diagrama da escória mostrando a relação entre o calor de fusão e a composição na região das escórias de alto-forno comumente usadas.

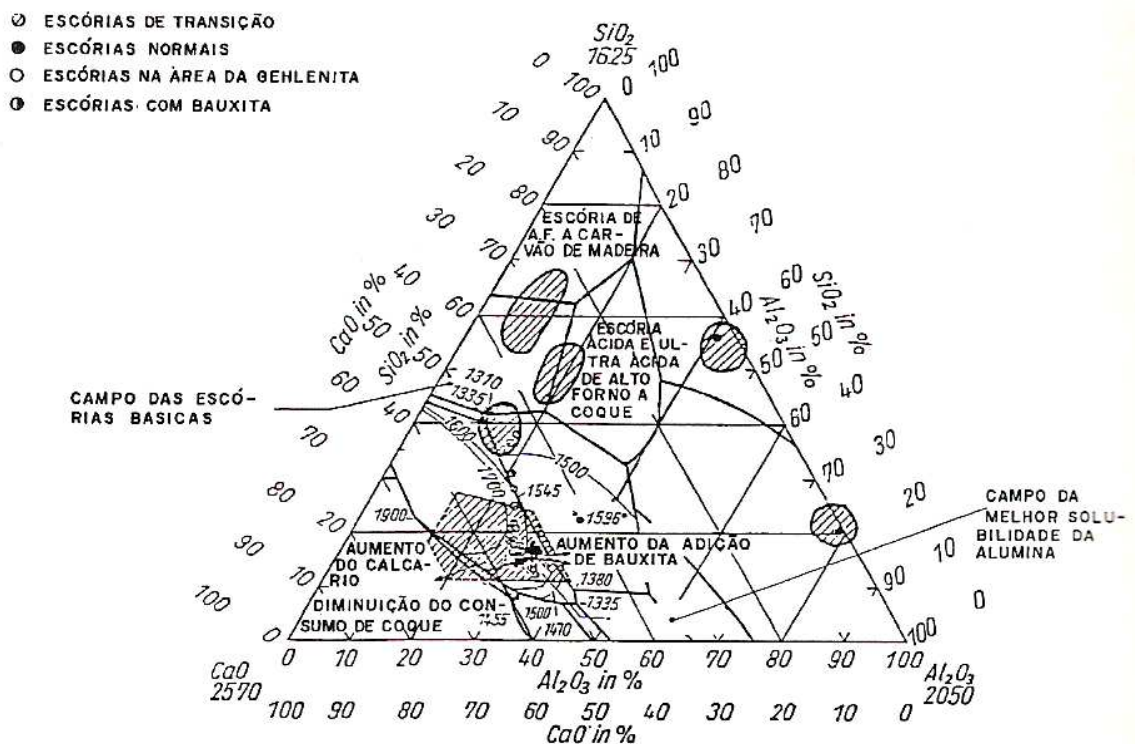


Figura 12 – Possíveis composições de escória de alto-forno

Para o estudo do ponto de fusão de uma escória utiliza-se o diagrama triangular, onde estão traçadas as linhas isotérmicas e os limites de cristalização dos seus vários componentes. Entretanto, deve-se observar que o diagrama refere-se aos três componentes principais e que a presença de MnO e FeO abaixa o ponto de fusão da mesma.

Uma das propriedades mais importantes de uma escória é a sua fluidez. Uma escória espessa, muito viscosa, dificulta a operação do alto-forno, agarra-se ao revestimento, escorre lentamente e pode, eventualmente, colar-se ao CV na rampa, dificultando a normal distribuição da corrente gasosa.

A viscosidade da escória depende de sua composição química e da temperatura. Com o desenvolvimento de muitos anos de operação, conseguiu-se verificar que a viscosidade da escória de alto-forno depende da relação entre o teor de CaO + MgO e a soma SiO₂ + Al₂O₃.

Uma escória, na qual a relação:

$$\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (4.22)$$

Aproxima-se da unidade, é fluida quando no estado de fusão e solidifica rapidamente numa massa petrificada com fratura opaca. Aumentando-se ainda mais o teor de cal, a escória perde sua fluidez, torna-se espessa e não forma mais fios, e ao resfriar, ela se desfaz em pó. Esta basicidade mais alta torna a escória mais dessulfurante, porém mais viscosa.

Ao substituir-se uma parte da cal pela magnésia (isto é, ao usar-se dolomita como fundente no alto-forno), a escória torna-se mais fluida, o que aumenta ainda mais, à medida que crescerem os teores de óxidos de manganês e de ferro dissolvidos.

A viscosidade tende a aumentar com os teores crescentes de alumina. Quando o incremento desta última é compensado por uma correspondente diminuição do teor de sílica, a viscosidade é reduzida.

Nos altos fornos a carvão de madeira, a maior viscosidade permissível é de 25 Poise a 1500^oC e, com escórias ácidas contendo 60 a 70% de SiO₂+ Al₂O₃.

A proporção da cal tem importância especial para a remoção do enxofre. No trabalho em altos-fornos a carvão de vegetal, esta circunstância tem importância secundária, pois aquele combustível contém quase nenhum enxofre. O teor elevado deste elemento no coque exige uma maior quantidade de cal e, por isso,

a escória de altos-fornos básicos possui uma temperatura de fluidez mais elevada que as escórias ácidas dos altos fornos a carvão de madeira.

A Tabela 4 compara as escórias básicas dos altos-fornos a coque com as ácidas dos fornos a carvão vegetal.

Tabela 4: Comparativo alto-forno a coque e CV

Composição química	A.F. a coque %	A.F. a CV%
CaO	35 – 45	30 – 40
SiO ₂	30 – 35	50 – 65
Al ₂ O ₃	10 – 15	10 – 20
MgO	5 – 15	-

A Figura 13 mostra as regiões das escórias ácidas e básicas normalmente usadas e que correspondem ao mais baixo ponto de fusão e maior fluidez em cada caso.

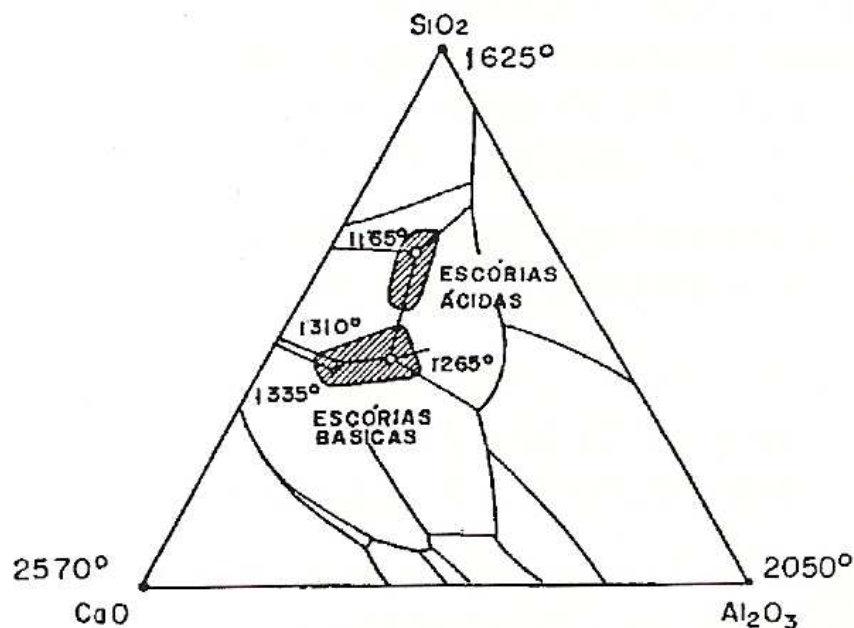


Figura 13 – Sistema ternário cal-sílica -alumina.

Além da composição química (da qual resultam a basicidade, ponto de fusão e viscosidade), é de importância o volume de escória por tonelada de gusa produzido, o qual depende, principalmente, da quantidade e das propriedades da ganga do minério e das cinzas do coque.

É óbvio que uma tonelagem excessiva de escória representa um maior gasto de combustível, além de diminuir a utilização do alto-forno. A quantidade mínima para se obter uma boa dessulfuração é determinada sob a condição do teor de enxofre na escória de gusa destinados às aciarias não ultrapassar 2,7%. Usando-se coque o limite inferior é, portanto, de 200 a 400 kg de escória por tonelada de gusa. Na obtenção de gusa de carvão vegetal trabalha-se com 150-300 kg de escória por tonelada.

Por conseguinte, temperaturas altas nas zonas de combustão tendem a elevar o silício no gusa e baixar o enxofre. Uma basicidade elevada tende a diminuir tanto o silício como o enxofre no ferro-gusa.

Além da fluidez, (para que seja retirada facilmente do forno), a escória deve ter condições para deter o máximo de enxofre. No sistema quaternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ pode-se encontrar uma região de baixo ponto de fusão entre 10 e 13% MgO. Para uma boa dessulfuração, teores mais elevados de CaO e MgO são mais favoráveis devido à maior tendência destes cátions para ligar-se ao S.

4.9 A escória e suas utilizações

Escória é um subproduto, co-produto, e, para alguns, resíduo da produção de ferro-gusa, a partir da combinação, em elevadas temperaturas, da ganga dos minérios, fundentes e cinzas de carvão vegetal. Entretanto, a escória do alto-forno não é apenas responsável pela eliminação dos elementos indesejáveis de carga sólida enforada.

Pode-se definir a escória final de alto-forno como um líquido homogêneo (1300°C a 1450 °C) constituído de vários óxidos e compostos químicos, que se separa do ferro-gusa por ser insolúvel e de menor densidade.

As escórias são utilizadas em diversos países para os mais variados fins, principalmente para a indústria da construção civil, não só como matéria-prima

básica necessária à fabricação de cimento, mas também como adição na produção de concretos e argamassas, obras civis, viárias e marinhas.

A primeira referência sobre o valor hidráulico da escória foi feita por Lorient em 1774, mas apenas em 1862 Emil Langen granulou-a, resfriando-a rapidamente, e percebeu que o produto obtido, depois de moído e misturado com a cal, endurecia na presença de água,

Assim, em 1865 era lançado na Alemanha um ligante hidráulico constituído por uma mistura de cal e escória, sendo que em 1882 iniciou-se, neste país, a fabricação industrial de cimento Portland adicionado de escória.

Foi apenas na década de 1880-1890 que foi conhecida satisfatoriamente propriedades deste novo produto, e, no início do século XX, uma associação alemã de fabricantes de cimento de escória generalizou a sua utilização, cujo uso foi incrementado após a Primeira Grande Guerra Mundial. Motivado especialmente pela crise do carvão, Alguns autores afirmam que, apesar de grande variedade de aglomerantes e ativadores empregados nas décadas de 30 e 40, já em 1939 se observava o crescente domínio do cimento Portland, Em 1941, Ary Torres apresentou proposta de Norma à ABNT que incluía três categorias de cimentos de escória com cal hidratada:

São encontrados registros de fábricas de cimento em Bilbao (Espanha) em 1913 e no Alabama (EUA) em 1937.

- a) Aglomerado de escória com cal, para misturas com mais de 70% de cal;
- b) Cal metalúrgica, para teores menores que 70%;
- c) Cimento metalúrgico sulfatado com escória, sulfato de cálcio, cal hidratada ou clínquer de cimento Portland.

A verificação do poder aglomerante das escórias provavelmente esteve ligada à disponibilidade de escória vítrea, uma vez que, as escórias cristalinas não possuem poder aglomerante. (SILVA , V.M.)

4.10 O uso comercial do aglomerante escória de alto-forno

O primeiro registro de utilização comercial da capacidade aglomerante da escória é de 1865 (KERSTEN, 1921). Operavam na Alemanha fábricas capazes de produzir diariamente até 70 mil blocos de alvenaria, confeccionados com escória granulada moída e cal hidratada.

A norma Suíça de materiais para a fabricação de argamassas, elaborada por TETMAJER em 1900, e aprovada em agosto de 1901 pela Associação dos Fabricantes de Cal e Cimentos e pela Sociedade Suíça de Engenheiros e Arquitetos (LEDUC & CHENU, 1912), inclui os cimentos de escória obtidos da mistura desta com cal hidratada ou hidráulica. Esta norma recomendava a aplicação destes cimentos em obras expostas à água ou à umidade e em concretagens submersas, desde que não fosse necessária uma resistência mecânica elevada. Exigia que os cimentos de escória possuíssem finura inferior a 1% de retido na peneira de 900 malhas por cm^2 , mais elevada do que os 5% exigidos para o cimento Portland. Estabelecia também uma resistência à compressão mínima, aos 28 dias, de RO%da especificada para os cimentos Portland.

LEDUC & CHENU (1912), também apresentam os cimentos de escórias obtidos pela mistura de cal aérea ou hidráulica com escória de alto-forno básica e rica em alumínio. Consideram assim que a escória é um tipo de pozolana artificial especial.

SECO DE LA GARZA (1913) apresentava aos leitores de seu manual de cálculo do concreto armado os cimentos de escória ao lado dos cimentos Portland e romano. Segundo este autor, a escória básica moída recebia a adição de 15% a 30% de cal.

MALETTE (1924) cita que uma Comissão francesa de normalização, criada em 1918, elaborou as "Condições gerais aplicáveis ao mercado de fornecimento de aglomerantes hidráulicos". Embora o autor não classifique as escórias como pozolanas, neste documento específico, os cimentos de escória são considerados um dos tipos de cimento pozolânico. A finura é uma característica considerada crítica para o desempenho destes cimentos.

PULVER (1922) apresenta os cimentos de escória e cal hidratada como de pega lenta e de emprego limitado a partes não importantes e não expostas das obras.

FOERSTER (1923) descreve os cimentos de escória como produtos de uma mistura de cal hidráulica e escória granulada de alto-forno com proporção cal escória de 1:2, os cimentos podiam ser de pega rápida (10 min.) ou normal (30 min). Recomendava-se que estes cimentos não fossem aplicados durante o inverno, devido ao risco de congelamento, nem sob fluxo intenso de água, embora fossem adequados a obras hidráulicas. A resistência do cimento de pega normal era similar à do cimento Portland.

WITHEY & ASTON (1939), na oitava edição revisada de um compêndio sobre materiais de construção, editado desde 1897, relatam que em 1937 operavam no Alabama duas fabricas de cimento pozolânico [sic] tendo como matérias-primas cal hidratada e escória, além de uma pequena quantidade de hidróxido de sódio para acelerar a pega. No entanto, o efeito acelerador do hidróxido de sódio desaparecia com o envelhecimento dos cimentos. Segundo estes autores, a resistência mecânica era menor do que a do cimento Portland, possuíam baixa resistência ao atrito e o United States Army Engineers não recomendava este tipo de cimento para superfícies expostas permanentemente ao ar porque a oxidação dos sulfetos levava a uma destruição da superfície. Por outro lado, acreditava-se que apresentava maior resistência à água do mar, porque tinha "maior conteúdo de silício", opinião contrária àquela expressa por SECO DE LA GARZA (1913).

FÉRET (1939), em revisão ampla sobre o emprego de escória, afirma que os cimentos de escória misturada com clínquer Portland vinham tomando de maneira crescente o mercado dos cimentos de cal e escória. Na opinião do autor, este fato ocorria porque os primeiros apresentavam maior resistência química e mecânica. Na época, era prática corrente a adição de carbonato de sódio, cloreto de sódio, sulfato de sódio ou sulfato de cálcio para acelerar o ganho de resistência dos cimentos de escória e cal. A quantidade de informações apresentadas sobre os cimentos de escória ativadas com cal leva a crer que o seu emprego chegou a ser importante. Conforme este autor, o teor e a natureza da cal empregada influenciam a resistência mecânica e química dos produtos hidratados, e a

resistência química máxima é obtida pela adição de um teor de cal hidratada levemente inferior ao necessário para a obtenção da resistência máxima.

ROGERS & BLAINE apud WITHEY & ASTON (1939) estudaram, em 1934, 41 cimentos de alvenaria existentes no mercado norte-americano dos quais 6 continham grande quantidade de escória.

PURDON (1940), ao apresentar a tecnologia de ativação de escórias de alto-forno com álcalis, comenta que, na época, era comum o emprego de cal hidratada, cimento Portland e mistura de anidrita e cimento Portland para a ativação da escória. Considera que a escória ativada com cal hidratada (de 10% a 30%) apresenta emprego limitado pela sua velocidade de ganho de resistência excepcionalmente baixa, sendo empregada naturalmente em fundações.

No livro de KLEINLOGEL (1950) editado em 1941, o verbete "cimento de escória" identifica os cimentos obtidos por mistura de cimento Portland e escória de alto-forno. Nenhuma menção aos cimentos de escória sem clínquer é apresentada.

CLÉRET DE LANGAVANT (1949) afirma que as dificuldades de emprego estavam levando ao abandono da utilização dos cimentos de escória em diversos países, mas que a Alemanha e a França, grandes produtores de escória, utilizavam aproximadamente 1 milhão de toneladas anuais de cimentos com escória. Na Alemanha, segundo o autor, empregavam-se normalmente os cimentos Portland com adição de escória, enquanto que na França, os cimentos de escória "propriamente ditos", possivelmente sem clínquer.

Já no XX Congresso Internacional de Química do Cimento (Londres, 1952), em abrangente revisão do estado-da-arte dos cimentos de escória, KIEL (1952) afirma que os cimentos de escória ativada com cal hidratada, chamados na Alemanha de Mischbinder ou Schlackenbinder ou de ciment de laitier à la chaux na França, surgem apenas em períodos de carência de aglomerantes ou têm apenas "importância local". Devido à carbonatação da cal utilizada como ativador durante a estocagem do cimento, era usual adicionar um excesso de cal nos cimentos comercializados, com prejuízo da resistência mecânica inicial.

Na Alemanha, os cimentos de escória ativados com cal não podiam ser designados como "cimentos", porque apresentavam resistência mecânica inferior ao mínimo exigido.

No mesmo trabalho, o autor identifica o crescimento na produção de cimentos de escória devido ao interesse em: (1) redução do consumo de carvão; (2) redução do calor de hidratação em concreto massa, embora apresentassem baixa resistência inicial e, conseqüentemente, sensibilidade a baixas temperaturas; e (3) alta resistência a águas sulfatadas, como a água do mar. KIEL ainda registra no mesmo trabalho o descobrimento da ativação da escória por sulfatos, feita por KÜHL, em 1908, o que levou ao desenvolvimento dos cimentos supersulfatados - uma mistura de escória, anidrita e pequena porcentagem de clínquer Portland - especialmente em países onde a escória continha alto teor de alumina, como Bélgica, Alemanha e França.

Ary Torres propôs em 1941 (TORRES, 1955), em texto que visava contribuir para as discussões futuras no âmbito da ABNT, três categorias de aglomerantes obtidos pela mistura de escória com cal hidratada (sem clínquer): (1) "aglomerante de escória com cal" para misturas com mais de 70% de cal; (2) "cal metalúrgica" para teores de escória menores do que 70%; e, (3) cimento metalúrgico sulfatado que deveriam conter escória, sulfato de cálcio, cal ou cimento Portland. No entanto, não existe qualquer registro da produção comercial de qualquer destes tipos de cimentos no Brasil (PIANCA, 1955; BATTAGIN & ESPER, 1988; PETRUCCI, 1978).

Em 1960, no momento em que no ocidente os cimentos de escória sem clínquer virtualmente desapareciam, começa-se a produzir na ex-URSS em uma planta piloto um cimento de escória ativada com compostos alcalinos, provavelmente o silicato de sódio. Quatro anos depois começa a produção em escala industrial (GLUKHOVSKY, ROSTOVSKAJA & RUMYNA, 1980). Segundo estes autores, em 1974, esta tecnologia já era empregada na Polônia; entre 1977 e 1979 foram confeccionadas as normas GOST para estes cimentos, e em 1980, já existiam fábricas produzindo cimentos com resistências variando entre 100 e 125 MPa nas cidades de Perm, Tula, Krivoj Rog, Alma-Ata e Tashkent. Conforme VOINOVITCH, RAVERDY & DRON (1981) a possibilidade de ativação de escória

por silicato de sódio foi descoberta acidentalmente por A.I. JILIN, o qual observou que ao adicionar como "carga" a escória granulada ao silicato de sódio, este último endurecia mais rapidamente, tendo sido as primeiras pesquisas desenvolvidas pelos russos OSOUTKIN e POUJANOV entre 1955 e 1960.

SCHRÓDER (1969) ainda detecta a produção de cimentos de escória ativada com cal hidratada em um pequeno número de países e em quantidades muito pequenas. Como exemplo, cita a França, onde seria produzido o "ciment de laillier au Portlaruf (sic). Para LEA (1970) no final dos anos sessenta a utilização dos cimentos de escória ativados com cal hidratada estava praticamente abandonada embora em alguns países, como a Bélgica, a França e os Estados Unidos continuassem a constar da normalização técnica de cimentos de alvenaria.

SMOLCZVK (1980), em ampla e consistente revisão, não faz qualquer menção a cimentos de escória sem clínquer. REGOURD (1980) discute várias formas de ativação da escória, sem no entanto citar qualquer aplicação comercial dos produtos sem clínquer. Em datas posteriores nenhuma citação de emprego comercial de um cimento de escória tampouco foi citada.

Com estes dados disponíveis, é possível afirmar que, com exceção dos cimentos ativados com álcalis produzidos no Leste Europeu, não se observa produção significativa de cimento de escória sem clínquer no resto do mundo, a partir dos anos 50.

4.11 Histórico das pesquisas precedentes no Brasil

Estudos sobre a ativação da escória no Brasil foram iniciados no IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo no início da década de 80, cujos resultados estão relatados no boletim 65 (CINCOTTO et al. 1992). Nesse estudo, a escória de alto-forno moída foi ativada com hidróxido de sódio ou com cal hidratada.

A pesquisa sobre escória avançou em duas frentes:

- a) O uso da escória como aglomerante, comandada pelo IPT, sem clínquer;

- b) O uso da escória como adição ao cimento portland, comandada pela Associação Brasileira de Cimento Portland. ABCP (BATTAGIN; ESPER, 1988)

As pesquisas realizadas no IPT entre o ano de 1984 e início dos anos 90, (CINCOTTO et al., 1986; CINCOTTO; JOHN, 1990) concentraram-se na ativação de escória com cal e gipsita, objetivando a produção de matriz cimentícia com baixa alcalinidade, ao contrário do cimento portland, para viabilizar a reciclagem de fibras vegetais residuais, como as de coco e de sisal, na produção de materiais compósitos.

Além do IPT, a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) realizou pesquisas sistemáticas na área, visando especialmente o seu emprego como adição aos cimentos Portland. BATTAGIN & ESPER (1988) apresentam uma panorâmica deste emprego.

BATTAGIN (1986) apresenta metodologia rápida para análise da basicidade das escórias.

SOARES (1982) investiga as possibilidades de utilização das escórias ácidas como adição ao cimento. TANGO, SILVA & JOHN (1991) apresentam um resumo dos trabalhos realizados no IPT, CINCOTTO & BATTAGIN (1992) resumem os resultados das pesquisas no Brasil.

4.12 Tratamentos das escórias

O grande desenvolvimento dos chamados “cimentos de escória”, tem conduzido predominantemente às instalações de granulação em muitos países. Para este resfriamento da escória líquida existem algumas técnicas:

- Esfriada com água ou granulada

Macroscopicamente tem um aspecto de uma areia grossa, porosa, de fratura vítrea observada com lupa, com um tamanho máximo de 5 mm, de cor branca amarelada a marrom. A escória bem granulada é essencialmente amorfa;

- Resfriada com água ou granulada

Quando a escória líquida é resfriada bruscamente por meio de jorros de água com potencial elevado ocorre a alta formação de cristais. Nestas condições, a escória se solidifica, originando-se um material vítreo, o qual possui uma capacidade hidráulica latente, a exemplo da cal e do cimento Portland, motivo pelo qual é utilizado vantajosamente na fabricação de cimentos.

- Pelotizada ou Expandida

Trata-se de um procedimento puramente físico (processo Galex) que combina a expansão e porização da escória, facilitada por meio da injeção de água e a dispersão da escória é superficial, as partículas tomam uma forma mais ou menos esférica, e como se deslocam em um meio que contém gotículas de água, os glóbulos se esfriam com suficiente rapidez para adquirir na superfície uma estrutura vítrea. Ao contrário, o interior cuja velocidade de esfriamento é mais lenta, adquire uma estrutura cristalina e alveolar.

- Esfriamento ao ar ou cristalizada

Finalizada a corrida, a escória líquida acondicionada em capas de não mais que 15 cm de espessura. Esfriando-se lentamente ao ar. Quando sua temperatura for inferior a 600 °C. Executa-se um aceleração final no esfriamento mediante trocadores de calor de água. A extração se realiza fragmentando essa massa que contém elementos cristalinos, cujos fragmentos são posteriormente triturados e classificados em instalação convencional;

Por seu processo de formação, as escórias resfriadas ao ar pertencem mineralogicamente ao grupo natural do basalto, com cristais de tamanhos macroscópicos de até 3 mm. A escória graúda comercial resfriada ao ar é reconhecida, especialmente, pela presença de cavidades internas em sua superfície. A escória resfriada ao ar se fratura em peças angulares e sua superfície pode variar em um amplo campo de rugosidade. A natureza

vesicular e áspera, lhe dá uma maior superfície específica em relação aos outros agregados mais lisos.

Outras propriedades de interesse da escória graúda são: sua boa resistência à desintegração frente às condições climáticas, a líquidos corrosivos e a mudanças bruscas de temperatura.

Sua dureza e resistência à abrasão lhe permitem competir, com outros agregados, em múltiplos usos.

4.13 A escória granulada de alto-forno

4.13.1 Características

A escória de alto-forno granulada é um material vítreo formado quando a escória de alto-forno fundida é rapidamente esfriada, processo denominado granulação. A reatividade da escória depende de algumas características, tais como: finura, em geral, a escória é utilizada com uma finura entre 250 m²/kg e 700 m²/kg (TALLING; BRANDSTETR, 1989); composição química, constituída, em sua maioria, de SiO₂, CaO, MgO e Al₂O₃ e com índice de basicidade binária na faixa compreendida entre 0,70 a 0,95, este termo basicidade é bastante utilizado na prática operacional de produção de gusa em altos-fornos. Em geral expressa a razão entre os óxidos "básicos" e "ácidos" da escória. Usualmente se emprega o termo "basicidade binária" na operação dos pequenos altos-fornos a carvão vegetal e de forma menos freqüente o termo "basicidade ternária e quaternária".

Define-se "basicidade binária" como sendo:

$$B = \frac{\%CaO}{\%SiO_2} \quad (4.23)$$

"basicidade ternária" como sendo:

$$B = \frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2} \quad (4.24)$$

e a "basicidade quaternária" como sendo:

$$B = \frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3} \quad (4.25)$$

(CaO e MgO são considerados óxidos básicos e SiO₂ e Al₂O₃ são considerados óxidos ácidos).

O conceito de basicidade de escória é totalmente empírico e arbitrário. A noção de ácido e básico surgiu das observações que escórias ricas em sílica atacam refratários dolomíticos ou magnesianos e da mesma forma, escória ricas em CaO ou MgO atacam refratários silicosos. (BATISTA)

O teor de fase vítrea comanda a reatividade da escória de alto-forno. Esta fase pode ser estimada por contagem da fração cristalina por microscopia óptica ou por difração de raios X, onde este material apresenta um halo vítreo na proximidade de 30° (2θ), conforme a Figura 14.

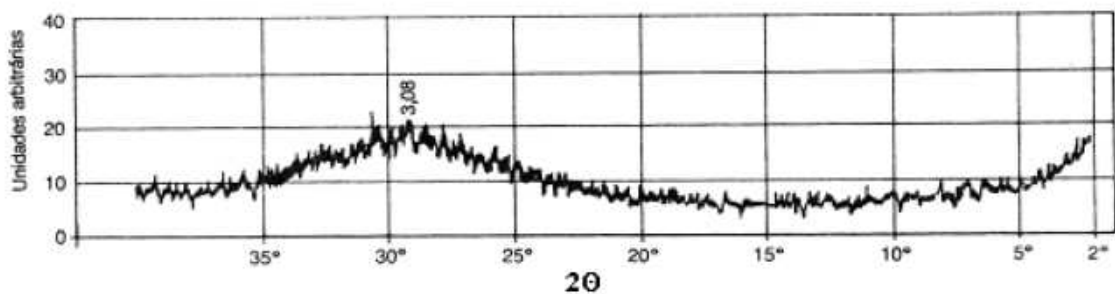


Figura 14 - Difratograma de raios X (Cuα) da escória de alto-forno (CINCOTTO et al.,1992)

O esfriamento brusco impede a organização de uma estrutura cristalina, retendo energia na estrutura atômica da fase vítrea. Quando a escória é esfriada lentamente é em grande parte cristalina e quase não apresenta propriedade aglomerante (SMOLCZYK, 1980).

Outro parâmetro para avaliação do comportamento da escória como aglomerante é o módulo ou índice de hidraulicidade, ou ainda módulo de basicidade. Alguns autores observaram correlação entre este índice e as propriedades mecânicas, porém restritas ao cimento e à escória empregados no estudo. ZACHARIESEN apud JOHN (1995) estabelece que o módulo de hidraulicidade seja a relação

entre elementos modificadores de cadeia e formadores de cadeia, no qual o módulo mais elementar é o que relaciona a quantidade de CaO e SiO₂.

A perda de reatividade da escória é um grande problema para as indústrias de cimento no Brasil. Existe um grande acúmulo de escória por parte das indústrias cimenteira e como elas compram mais escória do que usam, acaba ocorrendo um armazenamento por períodos longos, podendo afetar o comportamento da escória, através da perda de reatividade (PECCHIO, BATTAGIN, 1999). Esta influência é mais sentida nos casos em que a escória é utilizada como adição ao cimento Portland.

No uso da escória como aglomerante, sem clínquer, um período de armazenamento longo afeta menos o comportamento do cimento resultante (TALLING; BRANDSTETR, 1989). Portanto, a possibilidade de um armazenamento longo, quando comparado ao cimento Portland comum, torna-se uma importante característica do cimento de escória ativada, pois a perda de estabilidade ou de reatividade afetará pouco o seu desempenho se comparado ao que ocorre com o cimento Portland.

4.14 A organização atômica

A importância da organização atômica da escória é determinante porque se cristalizada ela não apresenta propriedades aglomerantes enquanto que no estado vítreo possui capacidade aglomerante.

A escória sai do alto-forno na forma de um líquido viscoso com temperatura entre 1350°C e 1500°C. Nesta situação, a escória possui a proximadamente 1700 kJ/kg de energia térmica. Se a escória for resfriada lentamente até atingir temperaturas inferiores a 800°C ou 900°C ela começa a cristalizar-se, formando uma solução sólida de cristais de merwinita, meliita entre outros (SMOLCZIK, 1980, REGOURD, J986). Na forma cristalina a escória não possui capacidade aglomerante. Porém, se a temperatura da escória for diminuída em velocidade suficientemente elevada, não havendo tempo hábil para que os íons se organizem em forma cristalina, é formada uma estrutura vítrea, sem a periodicidade e a simetria que caracterizam os sólidos cristalinos. Este fato ocorre porque a redução da temperatura de um líquido provoca uma diminuição da mobilidade dos

seus íons, impedindo desta forma que eles atinjam uma organização cristalina. Existem evidências empíricas (DRON, 1986) que demonstram que a estrutura atômica dos vidros é "uma imagem da configuração instantânea do líquido" que lhe dá origem. No caso da escória, o processo que provoca a redução rápida da temperatura é conhecido como granulação porque também reduz a escória a grãos similares aos da areia natural.

A estrutura vítrea retém a energia de cristalização, sendo no caso das escórias de alto-forno granuladas de aproximadamente 200 kJ/kg (SMOLCZIK, 1980). Portanto, possuem nível de energia superior à dos cristais. Este nível de energia maior do que o da escória cristalizada explica termodinamicamente o poder aglomerante da escória, uma vez que os compostos hidratados têm menor nível de energia, sendo por isso mais estáveis.

Embora KEIL (1952) afirme que já em 1901 a reatividade da escória, entendida como uma, medida da solubilidade da escória em água e da capacidade de precipitação de compostos hidratados insolúveis, era associada à sua estrutura vítrea, é improvável que antes do "desenvolvimento da difração de raios X por Von Laue e W.L. Bragg, em 1912, tenha sido possível analisar o arranjo atômico de um sólido, principalmente constituído de vários elementos químicos. Por esta razão, é mais provável que o poder aglomerante das escória tivesse sido relacionado apenas ao resfriamento brusco da escória "ainda na temperatura do vermelho esbranquiçado" (LEDUC & CHENU, 1912 p.134-135).

Uma teoria consistente para descrever o arranjo atômico nos vidros somente foi elaborada por ZACHARIESEN, em 1932, a partir de inúmeros resultados experimentais disponíveis, especialmente de difração de raios X. Segundo esta teoria, em um vidro, os átomos estão organizados em redes aleatórias (random network structure), sem simetria e periodicidade, observando-se, contudo o balanço de cargas. A afirmação de que os átomos estão distribuídos de maneira estatisticamente homogênea somente foi comprovada diretamente com a microsonda (REGOURO, 1986), embora já tivesse sido justificada pela constatação de isotropia dos vidros e pela inexistência de um ponto de fusão.

No entanto, no Simpósio de Química de Cimento, de 1938 as idéias de ZACHARIASEN ainda não estavam consolidadas. Para FORSEN (1938) as escórias com poder aglomerante são compostas de silicatos de cálcio, e aluminatos de cálcio, na forma vítrea. TRAVERS (1938) discutindo o artigo de FORSEN no mesmo evento, e FERET (1939) afirmam que as escórias resfriadas rapidamente são formadas primordialmente por $\beta\text{C}_2\text{S}$, enquanto que se resfriadas lentamente contêm $\gamma\text{C}_2\text{S}$, composto que, hoje se sabe, dificilmente reage com água (TAYLOR, 1990). No entanto, do ponto de vista termodinâmico, havia concordância entre os pesquisadores. Segundo FÉRET (1939) LE CHATELIER explicava a "energia química" da escória resfriada bruscamente pelo fato de reter ela o calor de cristalização, hipótese confirmada por PROST, através do calor de dissolução de escórias vítreas ou cristalinas em ácido clorídrico e por difração de raios X. CLÉRET DE LANGAVANT (1949) não incorpora estes conhecimentos, preferindo considerar as escórias compostas de uma fase cristalizável, contendo C^{12} , M, F e da maior parte de S que começa a cristalizar durante o resfriamento, e de uma parte vítrea, constituída de uma rede predominantemente de S e baixo conteúdo dos demais.

Hoje a teoria de Zachariessen é a mais aceita (DRON, 1984. e SMOLCZYK, 1980). Segundo ela, os vidros são constituídos por uma rede tridimensional randômica de óxidos (random-network structure), caracterizados por baixo raio iônico e por valências normalmente superiores a 4 (ZACHARIASEN, 1932; WARREN, 1941; SMOLCZYK, 1980). Esta estrutura fundamental é alterada pela presença de cátions, por isso são denominados modificadores de cadeia.

No caso das escórias, a cadeia é formada por átomos de silício concentrados através de ligações covalentes a quatro átomos de oxigênio (SiO_2^{4-}), formando um tetraedro. Nesta estrutura, cada oxigênio está ligado a no máximo 2 átomos de silício. Assim, as configurações possíveis são apresentadas na Figura 15.

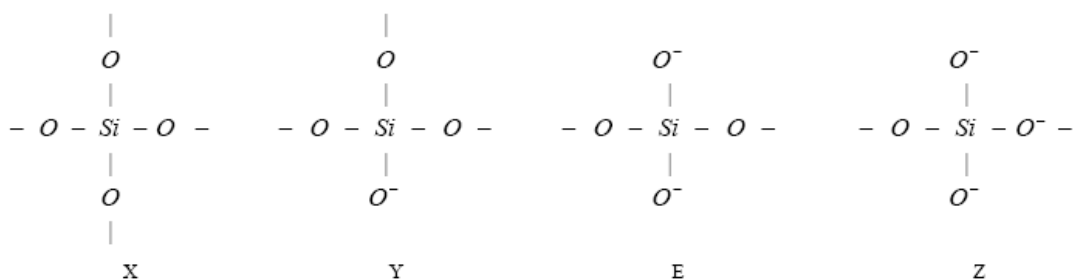


Figura 15 – Configurações possíveis ligações moleculares nas escórias

A configuração "X" corresponde a um cruzamento de duas cadeias. A "y" uma bifurcação. A "E" um grupo de cadeia linear e a "Z" um final de cadeias. Combinando estes grupos funcionais formam-se polímeros com dimensões variadas. Em todos os grupos apresentados existem entre um ("X") e três ("Z") átomos de oxigênio que estão ligados somente a um átomo de silício.

Em oposição ao Si, considerado formador de cadeia, os outros elementos presentes na forma de cátions, denominados modificadores de cadeia, que equilibram as valências dos oxigênios, estão ligados somente a um átomo de silício (grupos funcionais Y, E e Z). Na escória, o íon Ca^{++} com número de coordenação 6, é o modificador de cadeia mais típico. Os modificadores estão ligados ionicamente à rede covalente de silício. A quantidade e as características dos cátions modificadores, como raio iônico e carga, afetam de maneira notável do comportamento dos vidros, como a solubilidade, por exemplo, uma vez que a água atual nos pontos de ligação iônica.

De uma maneira geral, um aumento na quantidade de cátions modificadores em um vidro diminui também o ponto de fusão, por exemplo (WELDES & LANGE, 1969), devido à variação do grau de polimerização da cadeia de silicatos (DRON, 1986, SMOLCZYK, 1980). UCHIKAWA (1986) apresenta vários resultados experimentais que confirmam a diminuição no grau de polimerização dos silicatos com o aumento no teor de modificadores no vidro. Dados de KONDO (apud DAIMON, 1986) mostram que vidros com mais de 50% de CaO é menos de 20% de SiO_2 hidratam-se sem a presença de ativadores, o que evidencia o efeito dos modificadores na velocidade de dissolução, isto é, na reatividade. De fato

GOVOROV (1980) apresenta evidências empíricas de que o aumento da relação C/S aumenta a solubilidade das escórias.

A função dos outros dois principais componentes da escória de alto-forno, o alumínio e o magnésio foi objeto de longa investigação.

Por ocasião do Congresso de Washington, SMOLCZYK (1962), afirma que a opinião dominante é a de que uma parcela destes elementos é formadora da cadeia enquanto a parcela restante cumpre papel de modificadores de cadeia. O alumínio e o magnésio, quando com o número de coordenação igual a quatro substituem átomos de silício na formação da cadeia.

Neste mesmo Congresso, KRMfER (1962) faz uma aplicação dos estudos da influência do alumínio e magnésio na viscosidade da escória fundida, partindo da hipótese de que a viscosidade cresce com o grau de polimerização dos silicatos fundidos. Observa que uma vez que tanto o magnésio como o alumínio abaixam o ponto de fusão e diminuem a viscosidade ($\text{AlO}_3 < 20\%$) das escórias básicas ($\text{C/S} > 1$) eles devem ser considerados modificadores de cadeia. Ressalva, no entanto, que a função do alumínio parece depender também de sua quantidade, porque teores de alumínio em torno de 25 a 28% aumentam a viscosidade. KONDO (1962) no mesmo Congresso, apresenta conclusões contrárias às de KRAMER.

CHOPRA & TANEIA (1969) estudaram vidros sintéticos ($\text{C/S}=1,17$) e concluem que o magnésio e o alumínio estão presentes nos vidros com número de coordenação igual a quatro, sendo, portanto, formadores de cadeia.

CHERON & LARDINOIS (1969) estudaram vidros com C/S variável e concluíram que o número de coordenação do alumínio depende fundamentalmente da relação C/S. À medida que cresce a relação C/S o alumínio passa de maneira crescente de modificador (número de coordenação seis) para formador de cadeia (número de coordenação quatro).

LOU, XU, YANG & SHENG (1986) estudaram vidros ($\text{C/S} < 1$) e também concluíram que o Al_2O_3 é o menos estável de seus componentes.

Os dados experimentais apresentados por RUNZHANG, confirmam a influencia da composição química na função do alumínio. Neste estudo, quando a relação C/S sobe de 0,5 para 0,95 a proporção Al_2O_3 cai de 0,75 para 0,25. Significativamente, a equação obtida por regressão linear, com os dados de RUNZHANG, WIONGYNING & SHIxr (1988) prevê que para relações C/S > 1,14 o alumínio estará presente somente com número de coordenação igual a quatro, sendo formador de cadeia. Esta estimativa é aderente com estudos como o de CHOPRA & TANEIA (1969).

Outros elementos químicos, presentes em baixos teores nas escória.,cumprem, via de regra, papel de modificadores de cadeia. No entanto, alguns destes cátions possuem elevada carga elétrica e pequeno raio atômico. Estão ligados fortemente à cadeia de silícios que, embora diminuam o grau de polimerização, dificultam a dissolução da escória. CHOPRA & TANEIA (1969) observaram que o manganês está presente com o número de coordenação igual a seis. O TiO_2 , em teores abaixo de 4 % é modificador de cadeia enquanto que acima de 4% passa a ser formador.

4.15 Ativação da escória

A ativação dá escória consiste na aceleração do processo de dissolução das escórias seguido pela precipitação dos produtos hidratados.

Este termo é provavelmente empregado em analogia aos complexos ativados, substâncias formadas transitoriamente durante uma reação química (QUAGLIANO & VALARINO, 1973 p.586) e que não estão presentes no produto final da reação. Conforme VOINOVITCH & ORON (1976) o termo expressa uma "noção tecnológica Intuitiva...", e "...abrange, do ponto de vista químico, uma combinação de fenômenos relativamente complexos...". De maneira geral, os ativadores não podem ser considerados catalisadores uma vez que participam das reações de hidratação.

FÉRET (1939) emprega o termo ativador para designar as substâncias que propiciavam uma "excitação" da escória. Embora durante o Congresso de Londres, o termo já tenha uso generalizado, no Congresso de Washington

KONDO (1962) ainda emprega o termo "excitas" para designar os ativadores, a mesma expressão utilizada por TRAVERS (1938).

PURDON (1938) utiliza o termo acelerador para designar os compostos ativadores. Hoje o termo consagrado é ativador.

REGOURD (1986) classifica a ativação em química, mecânica ou térmica. A ativação mecânica é obtida pela moagem de escória de maneira a atingir superfícies específicas elevadas. Isto ocorre porque a velocidade de dissolução depende da área de contato com a solução (DRON; 1984; QUAGLIANO & VALARINO, 1973). SATO et al (1986) apresentam resultados de estudo que avaliam o impacto da área específica na hidratação das escórias. REGOURD (1986) cita trabalho de DIMITRIEV et al. onde a escória é moída a finuras tais que a cadeia de silício é destruída, ativando-se, os íons oxigênio a ela ligados.

Trata-se, aparentemente, de utilizar a energia da superfície formada.

Segundo REGOURD (1980), a ativação ainda pode ser obtida através do aumento de temperatura, denominada ativação térmica. Apesar de ser assim designada, não ocorre uma ativação térmica propriamente dita, mas sim aceleração da cinética da reação de hidratação. A ativação térmica é obtida pela elevação da temperatura da solução escória e água. ILLER (1979) apresenta vários resultados experimentais que mostram que a solubilidade de vidros de sílica cresce com aumento da temperatura até pelo menos esta atingir 200°C. SATARIN & SYKRIN' (1969) e, TRAVERS(1938) apresentam estudo da hidratação de escórias a diferentes temperaturas.

Isoladamente, estas duas formas de ativação têm limitadas possibilidades de aplicação. São, no entanto, frequentemente empregadas em combinação com a ativação química. GOVOROV (1980) apresentou resultados de ativação térmica de escórias e mistura de escórias com cal hidratada, atestando sua eficiência para diversas relações C/S. SATO (1986) estudou a influência da finura da escória na velocidade de hidratação, demonstrando que a quantidade de escória hidratada depende da sua área específica.

No caso da ativação química de maior interesse prático, a aceleração do processo de hidratação das escórias se dá pela combinação de dois fatores:

- a) Elevação da velocidade de dissolução através da elevação do pH;
- b) Antecipação do início de precipitação dos compostos hidratados devido ao aumento da concentração de íons há solução já no início, do processo de dissolução ou pela alteração da solubilidade dos compostos da escória.

A ativação química da escória é a mais usual, empregando-se quantidades relativamente pequenas de espécies químicas, em massa.

Os principais tipos de ativação química, geralmente nomeados segundo as espécies químicas empregadas, são:

Ativação por álcalis: utilizam-se hidróxidos alcalinos (ROH), sais não silicosos de ácidos fracos (R_2CO_3 , R_2S , RF) ou sais silicosos do tipo $R_2O \cdot (n)SiO_2$, onde R é um metal alcalino (Na, K ou Li). O hidróxido de sódio (NaOH), o silicato de sódio ($Na_2O \cdot xSiO_2 \cdot nH_2O$) são os compostos químicos mais utilizados na ativação alcalina da escória. REGOURD (1980) inclui neste tipo de ativação, a ativação com cal hidratada ($Ca(OH)_2$), denominada ativação calcica por JOHN et al (1994).

Ativação por sulfatos alcalinos: os sulfatos alcalinos também têm a propriedade de ativar a escória de alto-forno, pois propiciam a elevação do pH do meio. Como exemplo de um sulfato alcalino utilizado, tem-se o sulfato de sódio (CHATTERJEE, 1986). Os sulfatos de cálcio são utilizados como espécie química complementar para a ativação da escória, pois não eleva o pH significativamente.

Ativação mista: muitos dos ativadores citados são utilizados em conjunto, sendo esta combinação denominada de ativação mista por REGOURD (1980). Em geral, a espécie química mais utilizada quando da ativação com cal hidratada é o sulfato de cálcio, provavelmente com o intuito de acelerar o início da pega do cimento de escória ativada. Outra combinação seria a ativação da escória com silicato de sódio junto com a cal hidratada que neste caso teria o papel de retardar o início de pega, que é rápido neste tipo de cimento. Outras espécies químicas também utilizadas essencialmente junto com outros tipos de ativadores são: a gipsita

($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), o fosfogesso, o hemidrato ($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) e a anidrita (Ca_2SO_4) (REGOURD, 1980).

5 METODOLOGIA DE PESQUISA

O programa experimental desta pesquisa foi desenvolvido de forma a avaliar o comportamento de escórias de alto-forno produzidas a partir de ativação à quente, utilizando para esta ativação a Cal virgem (CaO) e o sal grosso (NaCl).

Na primeira parte desta pesquisa foram realizados ensaios de caracterização das escórias, levando-se em consideração os aspectos físicos, químicos como: perda ao fogo, resistência a compressão, entre outros. Os experimentos realizados nesta primeira etapa foram realizados na UFMG e no Laboratório da ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland. As amostras foram obtidas em uma siderúrgica brasileira, localizada no estado de Minas Gerais.

Na segunda etapa da pesquisa foram realizados os processos de ativação da escória com a utilização de CaO e Sal (NaCl), logo em seguida a granulação por resfriamento brusco. Esta etapa de ativação da escória e granulação foram desenvolvidas em uma usina siderúrgica de ferro-gusa, localizada em Minas Gerais. Os estudos de caracterização das propriedades físicas e químicas e seu comportamento devido a ativação da escória foram realizados nos laboratórios da UFMG, de forma a comprovar a melhoria da escória ativada à quente.

Os materiais empregados e toda metodologia de análise aplicada neste estudo estão descritos nos itens abaixo.

5.1 Materiais utilizados

5.1.1. Cimento Portland CP V ARI (Alta resistência inicial)

O cimento Portland de alta resistência inicial tem alta reatividade em baixas idades em função do grau de moagem a que é submetido. O clínquer é o mesmo utilizado para a fabricação de um cimento convencional, mas é submetido a uma queima diferenciada e por esta razão propicia resistências elevadas nas idades iniciais (24 hs e até 3 dias). É largamente utilizado em produção industrial de artefatos, onde se exige desforma rápida, concreto convencional e protendido, pisos industriais e em argamassa armada. Devido ao alto calor de hidratação, não é indicado para concreto massa. Contém adição de até 5% de fíler calcário. A ausência de pozolanas não o torna indicado para concreto com agregados

potencialmente reativos e delétereis. As propriedades típicas deste cimento encontram-se descritas na Tabela 5.

Tabela 5: Propriedades Físicas e mecânicas cimento CP V ARI

CP V-ARI Valores médios Itambé/2005	Especificações ABNT		
ENSAIOS FÍSICOS			
Blaine (cm ² /g)	4457	≥ 2600	NBR NM 76
Tempo de início de pega (h:min)	02:11	≥ 60	NBR NM 65
Tempo de fim de pega (h:min)	03:00	≥ 600	NBR NM 65
Finura na peneira # 200 (%)	0,12	≤ 12,0	NBR 11579
Finura na peneira # 325 (%)	1,19	-	NBR 9202
Expansibilidade a quente (mm)	0,64	≤ 5,0	NBR 11582
Consistência normal (%)	29,33	-	NBR NM 43
Resistência à compressão 1 dia (MPa)	24,7	-	NBR 7215
Resistência à compressão 3 dias (MPa)	35,7	≥ 10,0	NBR 7215
Resistência à compressão 7 dias (MPa)	41,5	≥ 20,0	NBR 7215
Resistência à compressão 28 dias (MPa)	49,7	≥ 32,0	NBR 7215
ENSAIOS QUÍMICOS			
Perda ao fogo (%)	3,41	≤ 6,5	NM 18
Resíduo insolúvel (%)	0,82	≤ 2,5	NBR NM 15
Trióxido de enxofre - SO ₃ (%)	3,22	≤ 4,0	NBR 14656
Óxido de cálcio livre - CaO Livre (%)	1,41	-	NBR NM 12
Óxido de magnésio - MgO (%)	5,07	≤ 6,5	NBR 14656
Óxido de alumínio - Al ₂ O ₃ (%)	4,35	-	NBR 14656
Óxido de silício - SiO ₂ (%)	18,93	-	NBR 14656
Óxido de ferro - Fe ₂ O ₃ (%)	2,57	-	NBR 14656
Óxido de cálcio - CaO (%)	60,25	-	NBR 14656
Equivalente alcalino (%)	0,59	-	NBR 14656

5.1.2 Água

A água empregada foi proveniente de abastecimento local, fornecida pela concessionária local (COPASA) e que é potável.

5.1.3 Óxido de cálcio

Também chamado de cal viva ou virgem, é um composto sólido branco.

A cal (óxido de cálcio, CaO) é preparada pela calcinação do carbonato de cálcio e é usada em argamassas, em cerâmicas, na indústria farmacêutica, na desodorização de óleos.

O cálcio tem importantes aplicações como constituinte de ligas de chumbo e de alumínio, como agente redutor na obtenção de outros metais a partir dos seus óxidos, como desoxidante para o ferro, aço, cobre e suas ligas. Por aquecimento dá a cal viva, que reage com a água formando a cal hidratada (Ca(OH)₂); esta, misturada com água e areia, forma a argamassa.

Por aquecimento em forno elétrico de óxido de cálcio com coque, forma-se carboneto de cálcio, vulgarmente chamado de "carbite"; este, por sua vez, reagindo com água produz acetileno, um dos mais importantes compostos da química orgânica.

O óxido de Cálcio é uma das substâncias mais importantes para a indústria, sendo obtida por decomposição térmica de calcário (900°C), segundo a transformação representada pela equação química:



O óxido de cálcio é usado para produzir hidróxido de cálcio, como base barata para o tratamento de solos ácidos, e na metalurgia extrativa para produzir escória contendo as impurezas (especialmente areia) presentes nos minérios de metais.

São propriedades:

- ponto de fusão: 2570° C;
- ponto de ebulição: 2850 °C;
- massa específica real: 3,32 g/cm³.

5.1.4. Sal de cozinha (sal grosso)



Figura 16 – Detalhe do sal grosso utilizado



Figura 17 – Detalhe do sal grosso utilizado

O sal de cozinha ou sal comum é formado principalmente por cloreto de sódio (NaCl).

Historicamente a exploração de sal se realizava em salinas das zonas costeiras e dos mananciais de água salgada (que atravessam depósitos de sal no subsolo). Mais modernamente, os depósitos subterrâneos passaram a ser explorados através de minas, com isto as salinas de manancial foram perdendo importância e sendo abandonadas durante o século XX.

Existem também enormes quantidades de cloreto de sódio em antigos mares ou lagos salgados que sofreram evaporação. Um exemplo disso é o Salar de Uyuni, na Bolívia, uma imensa planície branca devido ao sal cristalizado, e que foi um dia o fundo de um mar que secou. No Brasil, os principais estados produtores são o Rio Grande do Norte e o Rio de Janeiro, na chamada Região dos Lagos. Nestes estados o sal marinho é obtido através do bombeamento da água do mar para salinas formadas por tanques de evaporação a céu aberto. Depois que a água evapora, o sal que resta no fundo é raspado, empilhado e conduzido às refinarias.

Na Espanha, por exemplo, também existem numerosas salinas costeiras em exploração, além de poucas salinas de manancial (a maioria das que existiram já foi abandonada), sendo as mais importantes as Salinas de lava em lava, declaradas monumento histórico do país. O sal pode ser fluoretado e iodado, como formas mais éticas e baratas de combater a cárie e o bócio.

5.1.5 Escórias de alto-forno

5.1.5.1. Coleta das escórias

As escórias utilizadas no estudo foram obtidas a partir da bica de descarga junto ao alto-forno, submetidas ou não ao processo de ativação à quente com o uso de cal e sal grosso.

A captação das escórias foi realizada através de um recipiente de aço carbono, de diâmetro igual 1580 mm e altura de 150 mm, possuindo portanto um volume de 2941 cm³. Pode-se observar nas Figuras 18 e 19 o recipiente utilizado.



Figura 18 – Vista do recipiente de captação de escória



Figura 19 – Sistema adotado na coleta de escória na bica

Este sistema é adequado para a realização da coleta da escória, pois se adapta bem ao espaço disponível no “canal de corrida”, bem como resiste as elevadas temperaturas do material (aproximadamente de 1400 °C).

5.1.5.2. Processo de estabilização das escórias de alto-forno CV

O processo de granulação por resfriamento brusco das escórias de alto-forno a carvão vegetal foi realizado por meio do lançamento da escória líquida em um recipiente contendo água a temperatura ambiente nestas condições, a escória se solidifica, originando-se um material vítreo, o qual manifesta suas propriedades hidráulicas latentes, motivo pelo qual é utilizado na fabricação de cimentos.

Nas Figuras de 20 a 25 pode-se visualizar os passos adotados na planta industrial de um alto-forno para a captação da escória líquida (com e sem ativação à quente).



Figura 20 – Vista geral da bica de saída da escória em um alto-forno



Figura 21 – Detalhe da bica de saída da escória



Figura 22 – Detalhe da limpeza do furo de corrida



Figura 23 – Ponto final de escoamento da escória na bica



Figura 24 – Vista geral da descarga do alto-forno

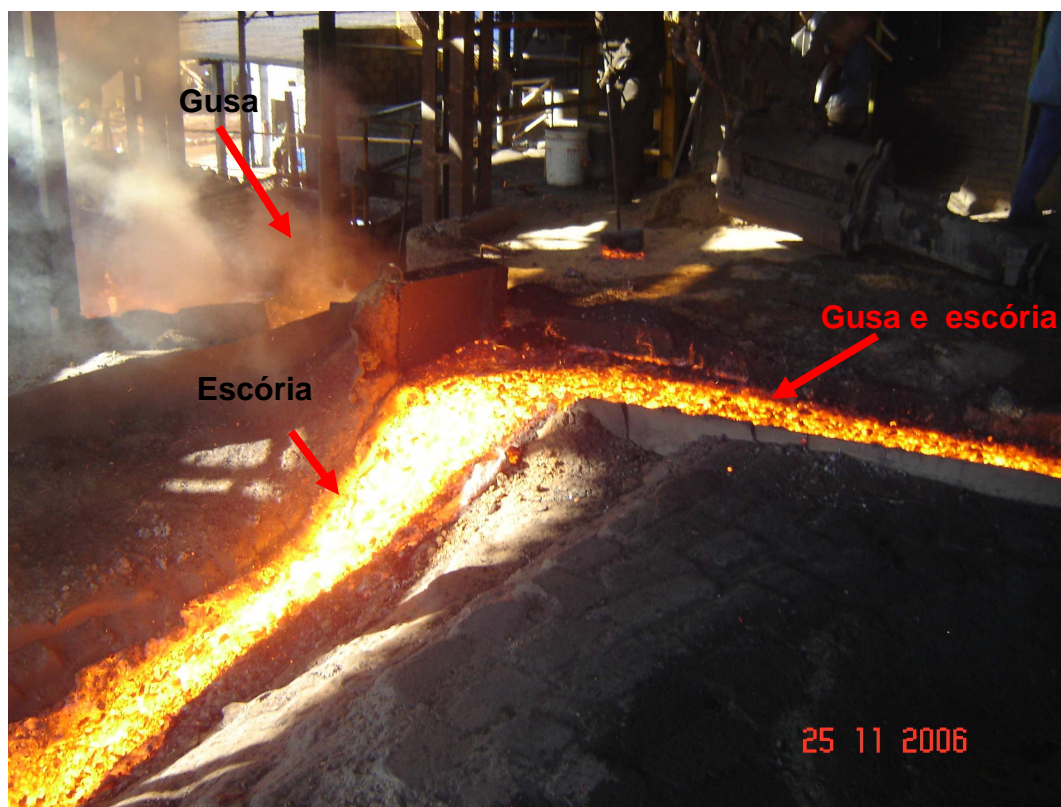


Figura 25 – Identificação dos pontos de escoamento da escória líquida



Figura 26 – Detalhe da captação da escória líquida



Figura 27 – Detalhe da captação da escória líquida na bica

A amostra de escória granulada retirada no experimento foi denominada de escória pura EP.

No tocante a ativação à quente realizada, preliminarmente foram estabelecidas as quantidades exatas de material a ser adicionado na escória líquida extraída da bica.

Considerando a densidade da escória líquida de $3,0 \text{ t/m}^3$ o recipiente uma vez cheio conterá aproximadamente 8,82 kg deste material, e objetivando impedir o resfriamento do conjunto (recipiente + escória líquida) foi estabelecido uma adição de 16% de óxido de cálcio (CaO), o que representou um acréscimo de 1,41 kg, previamente pesado em balança de precisão 0,1g e colocado em um béquer com capacidade de 600 ml (vide Figura 28).



Figura 28 – Recipiente contendo o CaO e CaO com sal adicionado na ativação



Figura 29 – Balança do laboratório da usina



Figura 30 – Detalhe da estufa do laboratório da usina



Figura 31 – Detalhe da balança de precisão

Em seguida a cal foi colocada no fundo do recipiente utilizado para a coleta da escória, e a escória foi captada junto a bica, tal como mostrado na Figura 27.

Logo a seguir o material (escória + cal) foi lançado em um recipiente plástico com água que se encontrava a temperatura ambiente, objetivando realizar a granulação.

Posteriormente, após resfriada totalmente, toda a escória foi retirada do recipiente plástico e foi submetida a processo de secagem em estufa até constância em peso. Esta amostra foi identificada como EC.

No caso da ativação a partir do sal grosso, foi estabelecida uma proporção de 16% de cal (1,41 kg de CaO) e 2% de sal grosso (0,1764 kg), e foram repetidos todos os passos descritos no caso da escória EC. Esta amostra foi denominada escória pura ES.



Figura 32 – Baldes plásticos utilizados na granulação das escórias

Após secagem completa, como referenciado no parágrafo anterior, todas as escórias foram submetidas a processo de moagem objetivando alcançar uma finura que possibilitasse o seu uso como aglomerante, em substituição ao cimento tradicionalmente utilizado na construção civil. Este trabalho foi realizado em um moinho de bola tal como mostrado na Figura 33, até que se alcançasse uma finura, expressa em termos de Blaine, da ordem de, no mínimo $200 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Para tanto foi padronizado a carga de bola no moinho bem como o tempo de moagem submetido às amostras, no caso 4 horas. Esta ação foi referenciada como *1ª Etapa*.

Numa denominada *2ª Etapa* as amostras foram moídas até que se alcançasse uma superfície específica Blaine próxima de $350 \text{ cm}^2/\text{g}$ que é, em média, a finura que comumente deve apresentar uma escória apta à utilização como substitutivo do clínquer na produção de argamassas e concretos.



Figura 33 – Moinho de Bola

5.1.5.3 Separação magnética das escórias granuladas e moídas

Mesmo considerando bem baixa a taxa de partículas magnéticas das escórias de alto-forno a carvão vegetal, procedeu a separação magnética desta por meio de um imã metálico.

5.2. Ensaios e testes realizados

5.2.1. Análise química

Estão listadas as metodologias utilizadas nas análises das amostras de escórias no estado natural (sem moagem), com ou sem a ativação química, na Tabela 6.

5.2.2. Fluorescência de raios x

As escórias após serem submetidas ao processo de moagem tiveram a sua composição química avaliada pela fluorescência de raio-X foi realizada nas amostras de escória em pó (passante na peneira ABNT 0,075 mm), utilizando um espectrômetro de raios-X Philips, modelo PW-2500 (Figura 34). Esta técnica permite a análise química semi-quantitativa e qualitativa da amostra e foi realizada pelo Departamento de Engenharia de Minas da UFMG.



Figuras 34 – Fluorescência de raios X

Tabela 6 – Metodologias analíticas utilizadas na caracterização química da escória.

Elementos	Metodologia
Si	Gravimetria, Desidratação com ácido perclórico
Al	Digestão por fusão alcalina, determinação por Espectrometria de Absorção Atômica
Fe	Digestão por fusão alcalina, determinação por Espectrometria de Absorção Atômica
Ca	Digestão por fusão alcalina, determinação por Espectrometria de Absorção Atômica
Mg	Digestão por fusão alcalina, determinação por Espectrometria de Absorção Atômica
Ti	Digestão por fusão alcalina, determinação por Espectrometria de Absorção Atômica
Na	Digestão ácida, por microondas, determinação por Espectrometria de Absorção Atômica
K	Digestão ácida, por microondas, determinação por Espectrometria de Absorção Atômica

5.2.3. Análise mineralógica de difração de raios X

As análises das fases cristalinas presentes nas amostras de escória, serão obtidas por difração de raios X (DRX). Será utilizado um difratômetro da marca PHILIPS, modelo PW- 3710 (radiação $CuK\alpha$, corrente de 30 mA e voltagem de 40 kV, varredura com passo de 0,060 e tempo de coleta de 1,0 segundo por passo).

5.2.4. Determinação da área específica ou Superfície específica Blaine

Através da *NBR NM 76 – Cimento Portland e outros Materiais em Pó – Determinação da Área Específica*, foram avaliadas a superfície específica Blaine das escórias submetidas ao processo de moagem.

5.2.5. Determinação da atividade pozolânica

A atividade pozolânica da amostra no estado natural foi realizada de acordo com as recomendações da norma *NBR 5752 (1992) – Materiais pozolânicos – Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento*. Este ensaio teve como objetivo avaliar se as amostras de escória no estado natural encontravam-se de acordo com as exigências físicas da norma brasileira NBR 12653. Esta norma fixa condições para os materiais pozolânicos a serem empregados como adição na fabricação de concretos e argamassas. O cimento utilizado foi o cimento Portland CPV ARI, fabricação HOLCIM, por apresentar baixo teor de adição (5% de material carbonático). Os corpos-de-prova moldados com as escórias podem ser visualizados na Figura 35 e Figura 38.



Figura 35 – Corpos-de-prova moldados (somente cimento)



Figura 36 – Corpos-de-prova moldados com substituição pelas escórias de alto-forno

Após 24 horas da moldagem, os corpos-de-prova foram desmoldados (Figura 37) e acondicionados em estufa durante 27 dias, na temperatura $(38 \pm 2)^\circ\text{C}$. A água requerida foi de 105%. O valor de referência para o índice de atividade pozolânica (IAP) ser considerável como aceitável é $\text{IAP} \geq 75\%$. Na Figura 37 e Figura 38 observam-se os corpos-de-prova sendo curados em estufa. No presente trabalho o que se busca é comparar os resultados das escórias naturais e àquelas submetidas ao processo de ativação com cal e sal.



Figura 37 – Argamassa de referência



Figura 38 – Argamassa com a substituição pelas escórias de alto-forno.

5.2.6 Grau de vitrificação e índice de refração

O grau de vitrificação foi determinado segundo o método “Mac Máster” com microscopia óptica de luz transmitida. A luminescência à luz polarizada indica a presença da fase cristalina. Quando mais escura a luminescência, menos será o grau de vitrificação e sua potencialidade hidráulica (CINCOTTO et al. 1992).

O índice de vitrificação foi determinado sob microscópio polarizador de luz transmitida. Este índice é uma propriedade intrínseca, estando relacionado à composição química do material analisado, e representa a relação entre a velocidade da luz no vácuo e no material analisado (KIRSCH, 1972).

Neste trabalho foi utilizado o método proposto pela ABCP referenciado pela identificação PO-GT-5051, que utiliza Microscopia de luz transmitida.



Figura 39 – Estufa utilizada na cura dos corpos-de-prova de argamassa

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos resultados obtidos nos dos testes e ensaios realizados e descritos na metodologia de pesquisa, observou-se:

6.1 Caracterização das escórias granuladas de alto-forno natural (EP)

6.1.1 Caracterização visual e táctil

Na Figura 40 pode-se observar o aspecto, a forma das partículas da escória EP gerada após a granulação. Observa-se que os grãos se apresentam aglomerados em forma de torrões, mesmo após o processo de granulação em que foram submetidas (resfriamento brusco em água).



Figura 40 – Escória bruta granulada

Foi possível observar que a escória EP apresentava um formato de grãos diferente daquelas submetidas ao processo de ativação.

6.1.2 Caracterização química, perda ao fogo e resíduo insolúvel.

A composição química, resíduo insolúvel e a perda ao fogo da amostra EP e amostra EP+ estão apresentados na Tabela 7, cujos testes foram realizados no Laboratório da ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland.

Tabela 7 – Análise Química Escória Pura (EP)

Parâmetro	Teor (% em massa)
Perda ao fogo	3,05
Dióxido de silício (SiO ₂)	34,83
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	11,83
Óxido de cálcio (CaO)	38,89
Óxido de Magnésio(MgO)	4,54
Sulfeto (S)	0,48
Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,12
Óxido de potássio (K ₂ O)	0,70
Óxido de manganês (MnO ₂)	0,95
Óxido de estrôncio (SrO)	0,35
Óxido de titânio (TiO)	0,63

Na Tabela 8 são apresentados os resultados da superfície específica Blaine bem como dos percentuais acumulados nas peneiras (#) Tyler n^o. 200 e 325, após terem sido submetidas à 1^a Etapa de moagem. Na Tabela 10 observa-se os resultados da caracterização na escória moída na 2^a Etapa.

Tabela 8 – Caracterização física escória EP

Referência	Identificação	Retido # 325 (%)	Retido # 200 (%)	Blaine (m²/kg)
		56,20	37,50	165
EP	Escória pura	57,10	38,90	170
		55,00	39,80	165

Tabela 9 – Caracterização física escória EP+
(submetida a processo de moagem adicional – 2ª Etapa)

Referência	Identificação	Retido # 325 (%)	Retido # 200 (%)	Blaine (m ² /kg)
		12,14	4,30	355
EP+	Escória pura	13,60	4,44	350
		14,10	4,48	361

Tabela 10 – Resíduo Insolúvel

Referência	Identificação	Resíduo Insolúvel (%)
		1,20
EP	Escória pura	1,20
		1,20

O resíduo insolúvel (média de 3 determinações) foi de 1,20 %.

A norma Brasileira NBR 5735/91 – Cimento Portland de Alto-forno sugere que para uma escória seja utilizada como matéria prima na produção de cimento ela terá que obedecer a seguinte relação:

$$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} \geq 1 \quad (6.1)$$

No presente caso a partir dos dados constantes da Tabela 7 a escória apresenta um módulo de 1,50, e por conclusão apta à utilização na produção de cimento.

6.1.3 Caracterização mineralógica

Na Figura 41 e Figura 42 é apresentado o difratograma da análise de difração de raios-X, correspondentes às frações metálicas e não metálicas das amostras EP e EP+.

6.1.4 Grau de vitrificação e índice de refração

O grau de vitrificação, que representa a porção vítrea presente na escória, apresentou um índice de refração de 1,62 e um grau de vitrificação da ordem de 63%, o que sinaliza para que a mesma possa ser classificada como uma escória de natureza ácida.

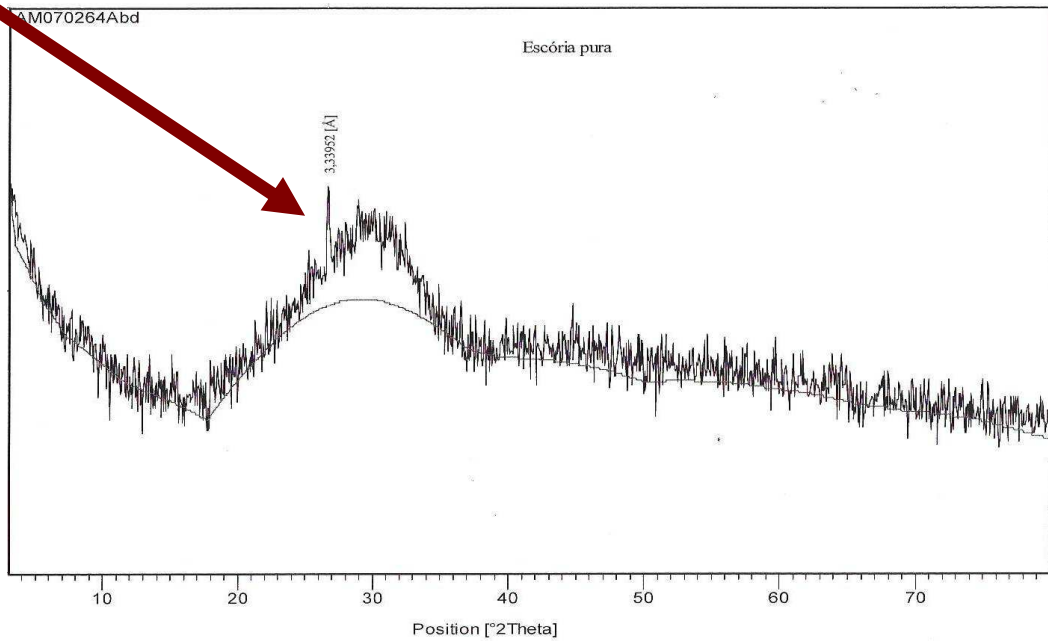


Figura 41 – Difratograma escória EP

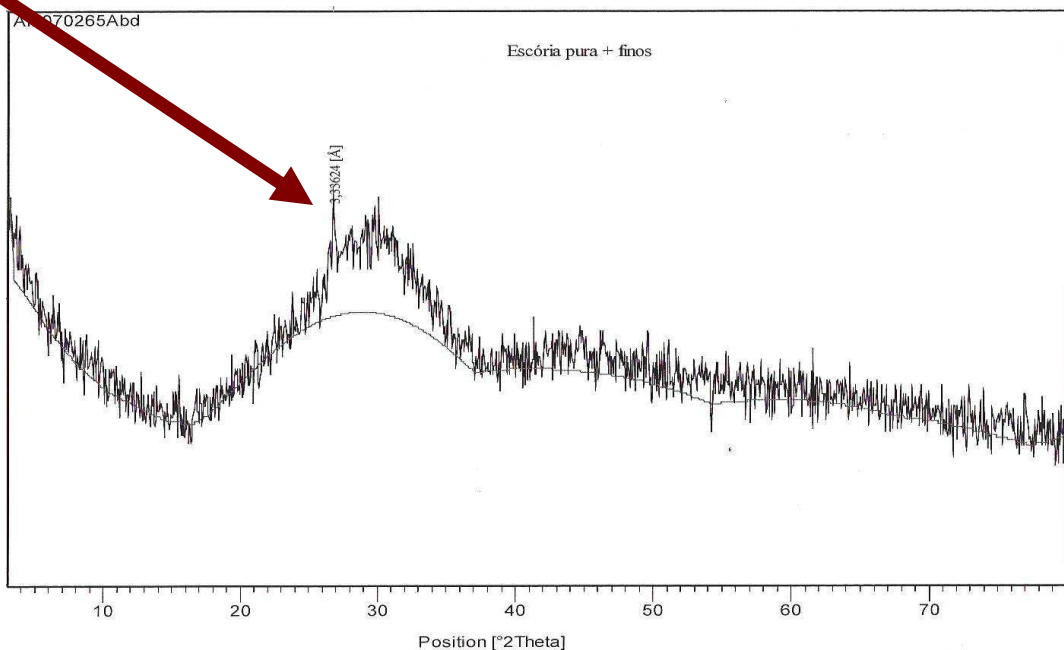


Figura 42 – Difratograma escória EP+

6.1.5 Avaliação da resistência à compressão na idade de 3 dias

Os resultados da resistência à compressão axial dos corpos-de-prova, confeccionadas com a escória padrão moída, na idade de 3 dias, encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11 – Resistência à compressão na idade de 3 dias

Referência	Identificação	Amostra	Carga ruptura (kN)	Tensão Ruptura (MPa)	Média (MPa)
EP	Escória pura (160)	1	35,28	17,97	23,18
		2	48,11	24,50	
		3	53,17	27,08	
EP+	Escória pura (355)	1	55,15	28,10	26,13
		2	51,34	26,15	
		3	47,40	24,14	

6.1.6 Fluorescência de raios x

A análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), figuras 43 a 46, revelou os seguintes elementos presentes:

Tabela: 12 - A análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), da amostra EP

Abundantes:	Ca, Si, Al, (O);
Médios:	Mg, Fe, K;
Baixos:	S, Cl, Mn, Ti, Sr;
Traços:	Na, Zr, Cr, P, Pb

Tabela: 13 - A análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), da amostra EP+

Abundantes:	Ca, Si, Al, (O);
Médios:	Mg, Fe, K;
Baixos:	S, Cl, Mn, Ti, Sr;
Traços:	Na, Zr, Cr, P, Pb

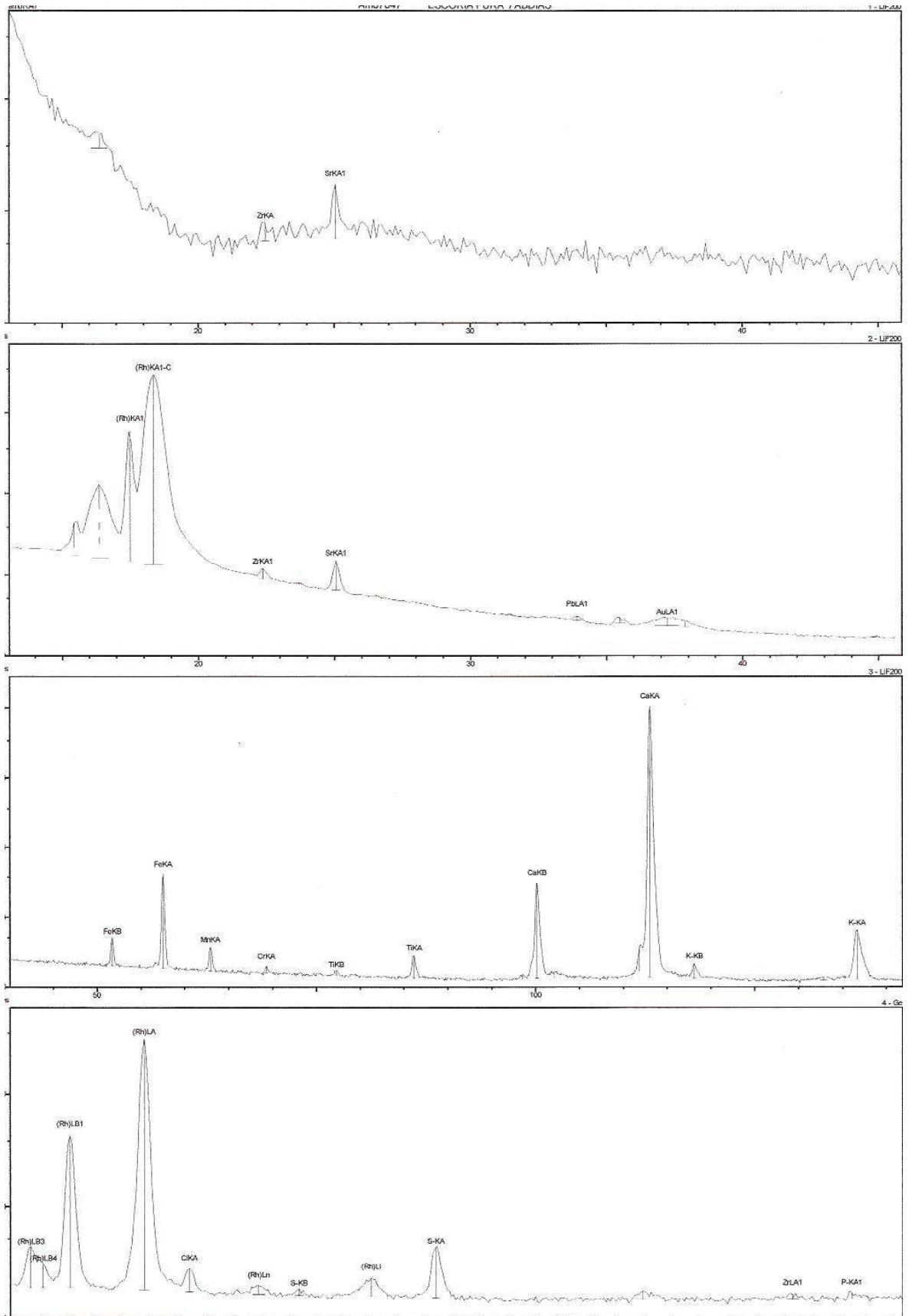


Figura 43 - Análise química por fluorescência de raios-X da amostra EP

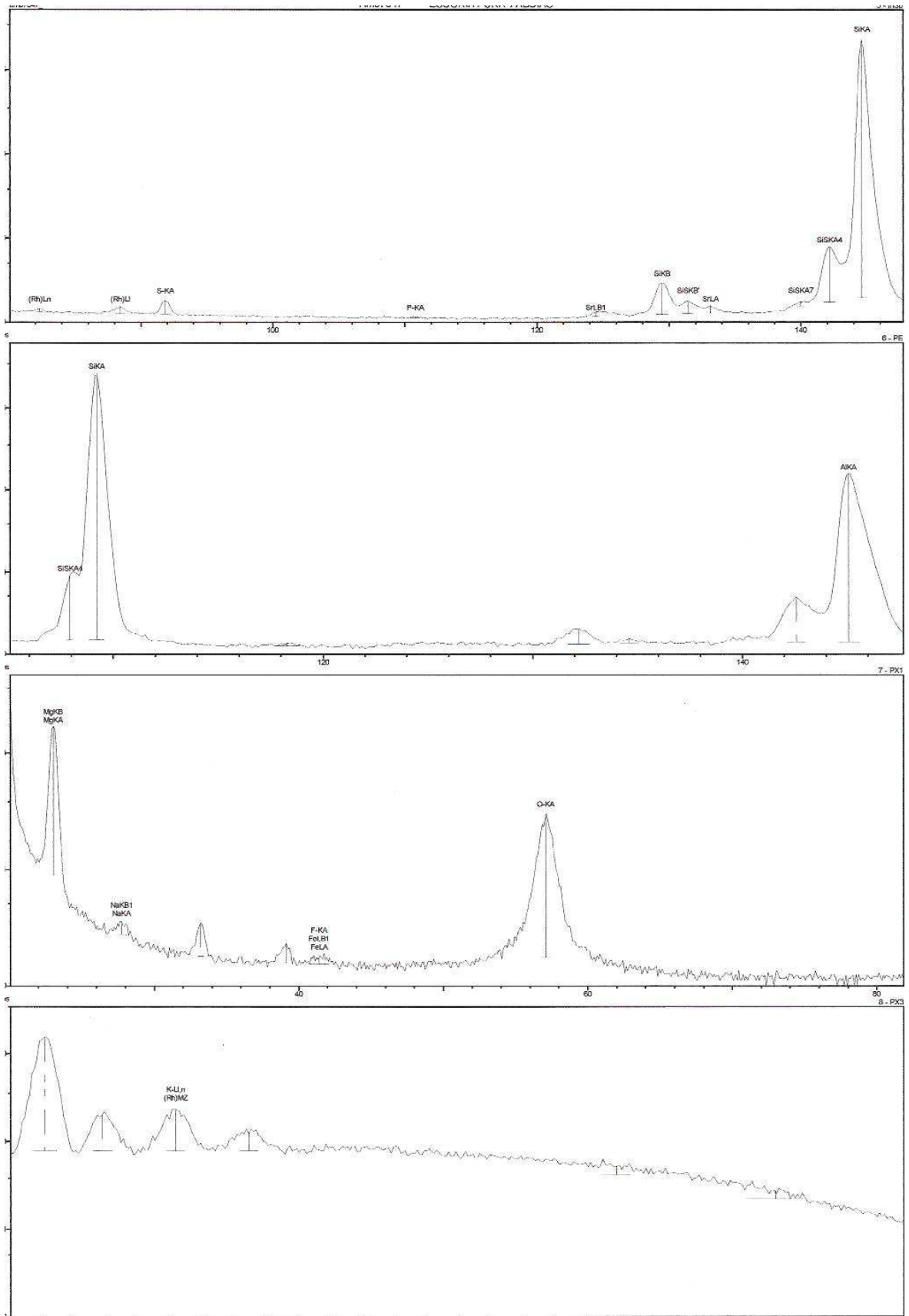


Figura 44 - Análise química por fluorescência de raios-X da amostra EP

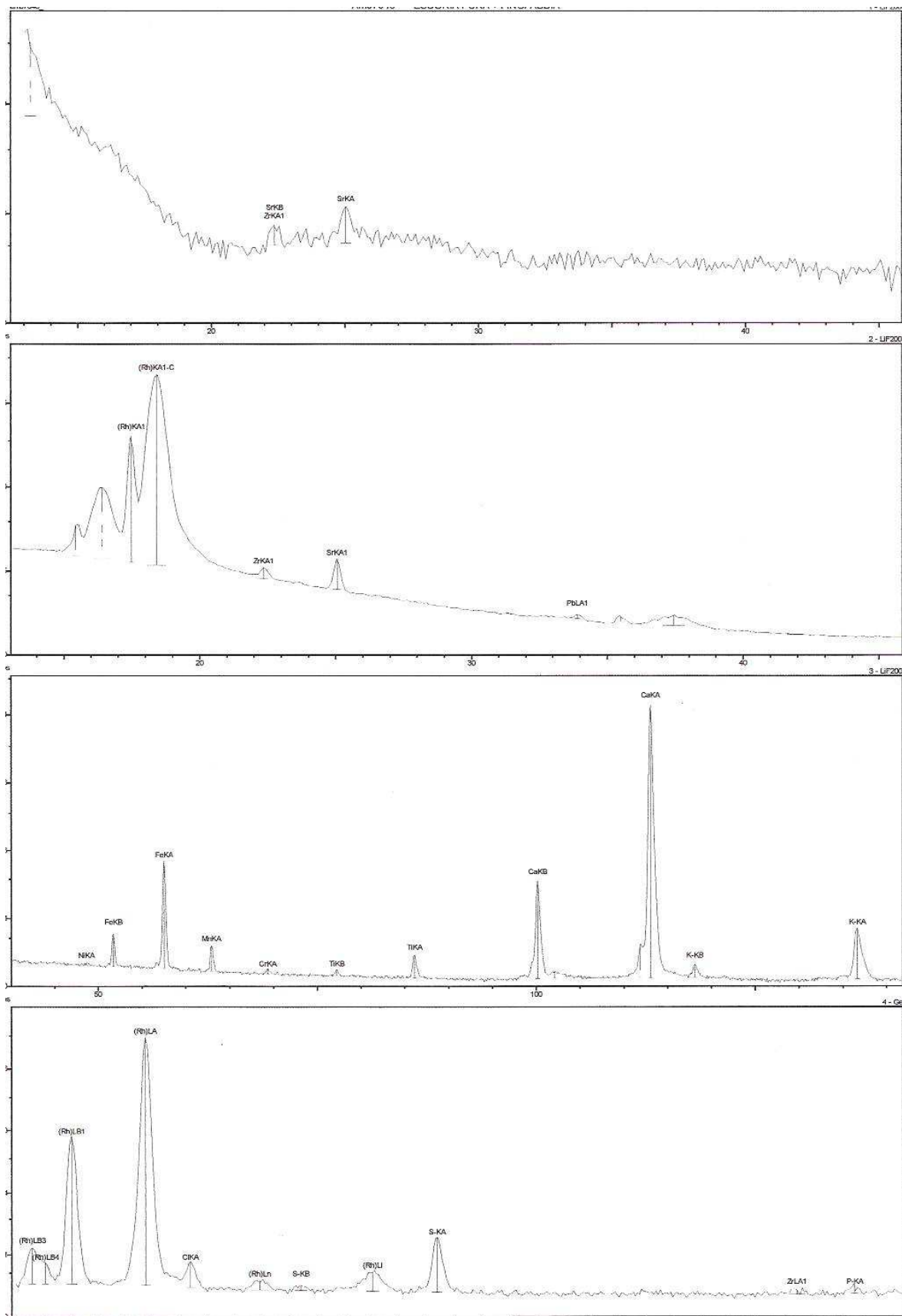


Figura 45 - Análise química por fluorescência de raios-X da amostra EP+

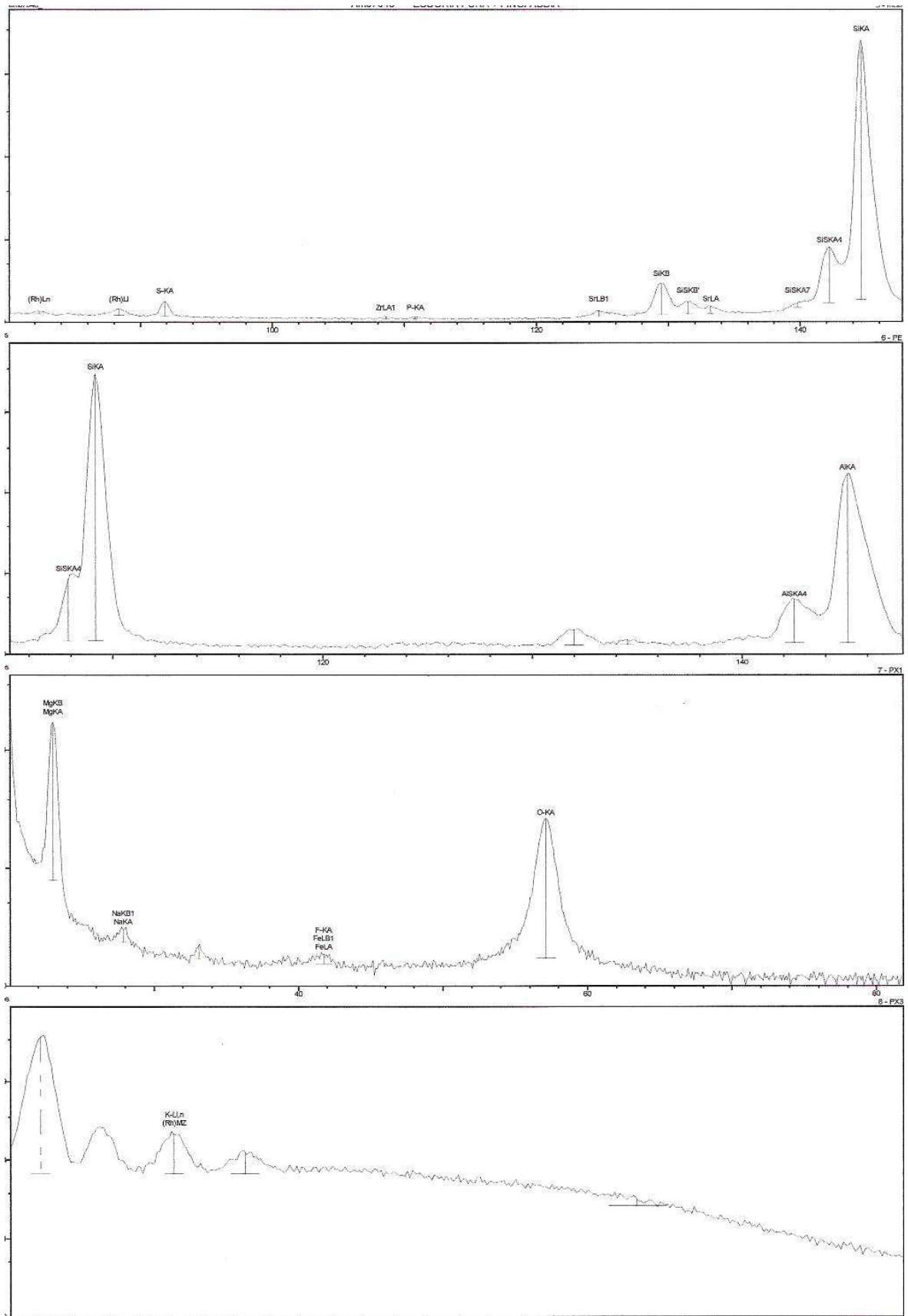


Figura 46 - Análise química por fluorescência de raios-X da amostra EP+

6.2 Caracterização da escória granulada com adição de Cal (EC)

6.2.1 Caracterização visual e táctil

Na Figura 47 pode-se observar a forma dos grãos onde após a granulação da escória passou a apresentar uma forma bastante distinta da forma natural (EP). Nota-se que a mostra possui maior friabilidade em relação a escória EP, e que facilitou a moagem, que é um fator favorável para a obtenção de um aglomerante de qualidade a preço mais econômico, haja vista que a energia de moagem demandada será menor (menor custo energético demandado, comumente expresso em kWh/t).



Figura 47 – Escória granulada com adição de cal

6.2.2 Caracterização química, perda ao fogo e resíduo insolúvel.

Pode-se observar na Tabela 14 a análise química da escória granulada com cal.

Tabela 14 – Análise Química Escória granulada com cal (EC)

Parâmetro	Teor (% em massa)
Perda ao fogo	3,25
Dióxido de silício (SiO ₂)	34,83
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	11,83
Óxido de cálcio (CaO)	41,05
Óxido de Magnésio(MgO)	4,54
Sulfeto (S)	0,4
Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,1
Óxido de potássio (K ₂ O)	0,6
Óxido de manganês (MnO ₂)	0,91
Óxido de estrôncio (SrO)	0,28
Óxido de titânio (TiO)	0,54

Na Tabela 15 são apresentados os resultados da superfície específica Blaine bem como dos percentuais acumulados nas peneiras (#) Tyler nº 200 e 325, após terem sido submetidas à 1ª Etapa de moagem. Na Tabela 14 observa-se os resultados da caracterização na escória moída na 2ª Etapa.

Tabela 15 – Caracterização física escória EC

Referência	Identificação	Retido # 325 (%)	Retido # 200 (%)	Blaine (m²/kg)
EC	Escória com CaO	60,40	32,80	190
		61,40	31,80	195
		60,00	30,90	189

Tabela 16 – Caracterização física escória com cal

(2ª etapa de moagem)

Referência	Identificação	Retido # 325 (%)	Retido # 200 (%)	Blaine (m ² /kg)
EC+	Escória com CaO	10,21	3,93	378
		11,58	4,15	389
		12,13	4,39	380

Tabela 17 – Resíduo Insolúvel

Referência	Identificação	Resíduo Insolúvel (%)
EC	Escória c/ CaO	2,10
		2,10
		2,10

O resíduo insolúvel (média de 3 determinações) foi de 2,10 %.

A norma Brasileira NBR 5735/91 – Cimento Portland de Alto-forno sugere que para uma escória seja utilizada como matéria prima na produção de cimento ela terá que obedecer a seguinte relação:

$$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} \geq 1 \quad (6.1)$$

No presente caso a partir dos dados constantes da Tabela 14 a escória apresenta um módulo de 1,65, e por conclusão apta à utilização na produção de cimento.

6.2.3 Caracterização mineralógica

Na Figura 48 pode-se observar o difratograma da análise de difração de raios-X, correspondentes às frações metálicas e não metálicas das amostras EC.

6.2.4 Grau de vitrificação e índice de refração

O grau de vitrificação, que representa a porção vítrea presente na escória, apresentou um índice de refração de 1,64 e um grau de vitrificação da ordem de 75%, o que sinaliza para que a mesma possa ser classificada como uma escória de natureza básica.

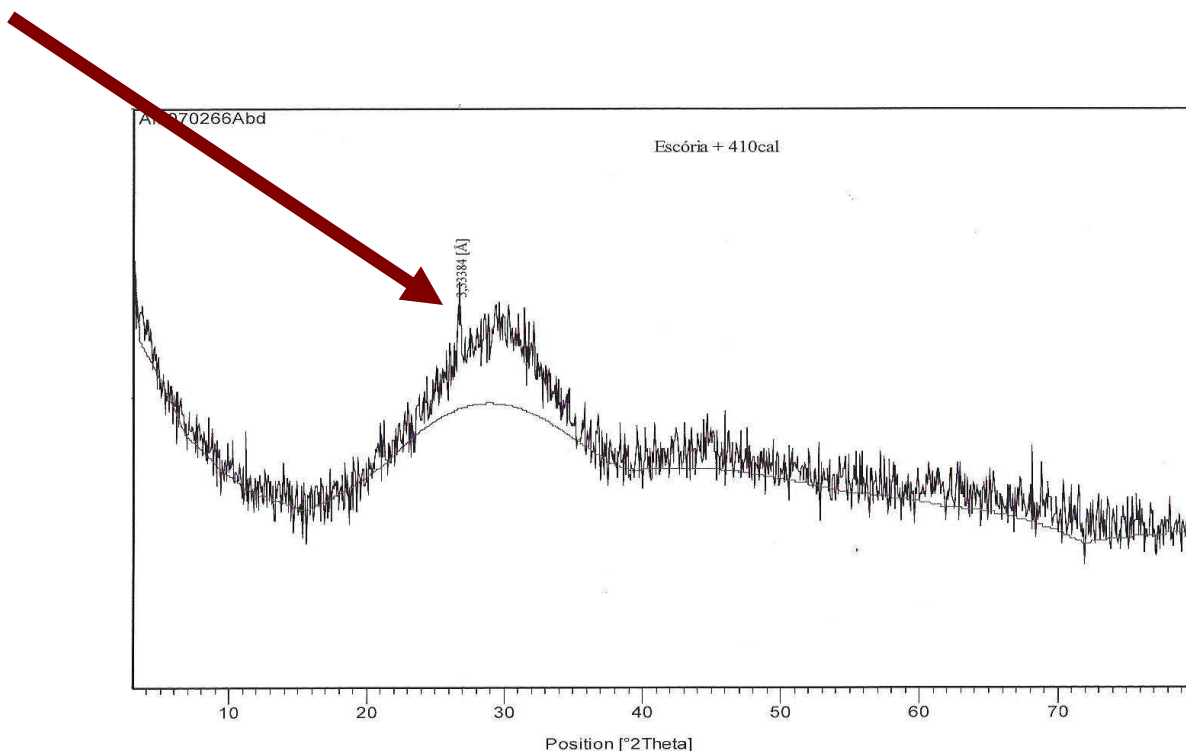


Figura 48 – Difratograma escória EC

6.2.5 Avaliação da resistência à compressão da escória com cal

O resultado da resistência à compressão das argamassas produzidas a partir da escória adicionada com cal é apresentado na Tabela 18.

Tabela 18 – Resistência à compressão na idade de 3 dias
(escória + cal)

Referência	Identificação	Amostra	Carga ruptura (kN)	Tensão Ruptura (MPa)	Média (MPa)
EC	Escória + cal (190)	1	35,51	18,08	23,74
		2	50,58	25,76	
		3	53,77	27,38	
EC	Escória + cal (358)	1	57,23	29,15	29,10
		2	59,20	30,15	
		3	54,98	28,00	

6.2.6 Fluorescência de raios x

A análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), figuras 49 e 50, revelou os seguintes elementos presentes:

Tabela: 19 - A análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX),

Abundantes:	Ca, Si, Al, (O);
Médios:	Mg, Fe, K;
Baixos:	S, Cl, Mn, Ti, Sr;
Traços:	Na, Zr, Cr, P, Pb

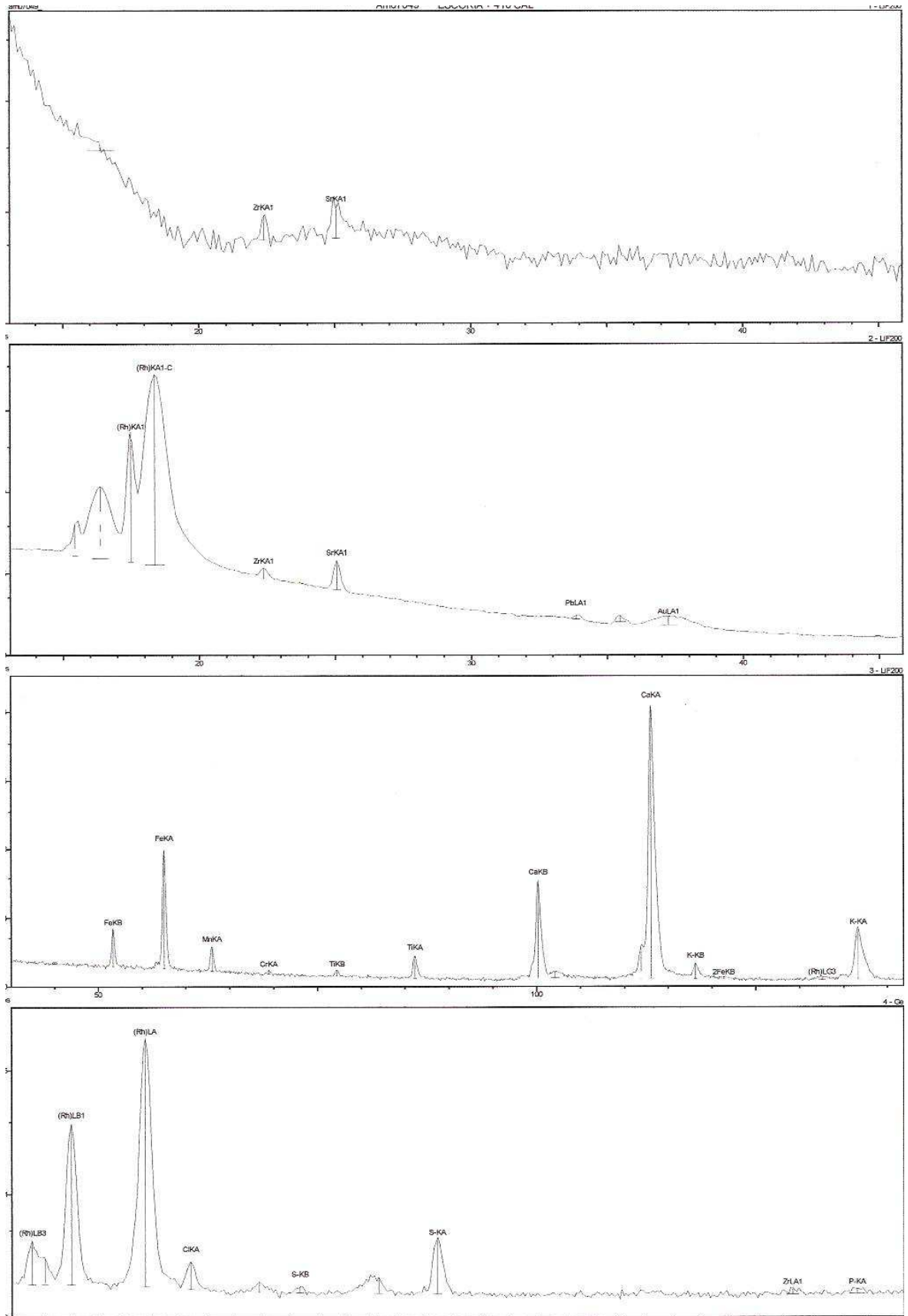


Figura 49 - Análise química por fluorescência de raios-X da amostra EC

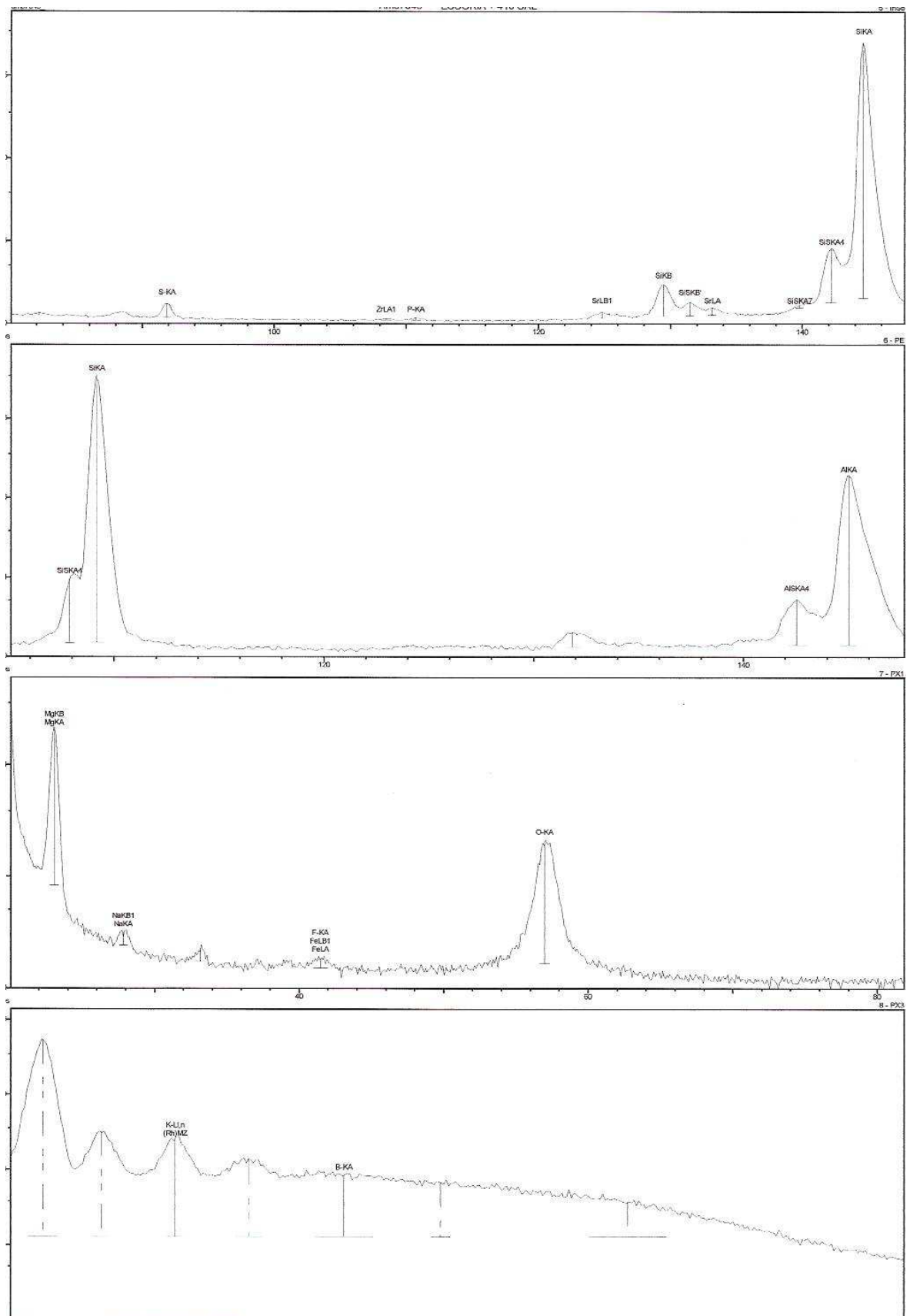


Figura 50 - Análise química por fluorescência de raios-X da amostra EC+

6.3 Caracterização da escória granulada com adição de cal e sal

A caracterização das escórias ativadas com Cal e sal e posteriormente granuladas é apresentada a seguir:

6.3.1 Caracterização visual e táctil

Na Figura 51 pode-se observar a forma dos grãos da escória ativada com cal e sal.



Figura 51 – Escória com cal e sal

Pela granulação a escória passou a apresentar uma forma bastante distinta da forma natural e padrão, se caracterizando por a presença de grãos de diversos formatos. Nota-se que a amostra possui maior friabilidade do que as outras duas já apresentadas, fato também favorável para a obtenção de aglomerante de melhor qualidade (mais reativo).

6.3.2 Caracterização química, perda ao fogo e resíduo insolúvel.

A composição química, resíduo insolúvel e a perda ao fogo da amostra ES e é apresentada na Tabela 20, e na Tabela 21 o resultado da mesma escória submetida ao 2º processo de moagem.

Tabela 20 – Caracterização física escória ES

(1ª Etapa de moagem)

Referência	Identificação	Retido #325 (%)	Retido #200 (%)	Blaine (m ² /kg)
ES	Escória com CaO e Sal	61,15	45,10	198
		63,22	43,20	189
		62,30	46,20	189

Tabela 21 – Caracterização física escória com cal

(2ª etapa de moagem)

Referência	Identificação	Retido #325 (%)	Retido #200 (%)	Blaine (m ² /kg)
ES+	Escória com CaO e sal	11,21	3,67	385
		10,58	4,06	382
		11,13	4,28	390

Tabela 22 – Resíduo Insolúvel

Referência	Identificação	Resíduo Insolúvel (%)
ES	Escória c/ CaO e Sal	2,20
		2,10
		2,20
		2,20

O resíduo insolúvel (média de 3 determinações) foi de 2,17%.

6.3.3 Caracterização mineralógica

Na Figura 52 pode-se observar o difratograma da análise de difração de raios-X, correspondentes às frações metálicas e não metálicas das amostras ES.

6.3.4 Grau de vitrificação e índice de refração

O grau de vitrificação, que representa a porção vítrea presente na escória, apresentou um índice de refração de 1,72 e um grau de vitrificação da ordem de 74%, o que sinaliza para que a mesma possa ser classificada como uma escória de natureza básica.

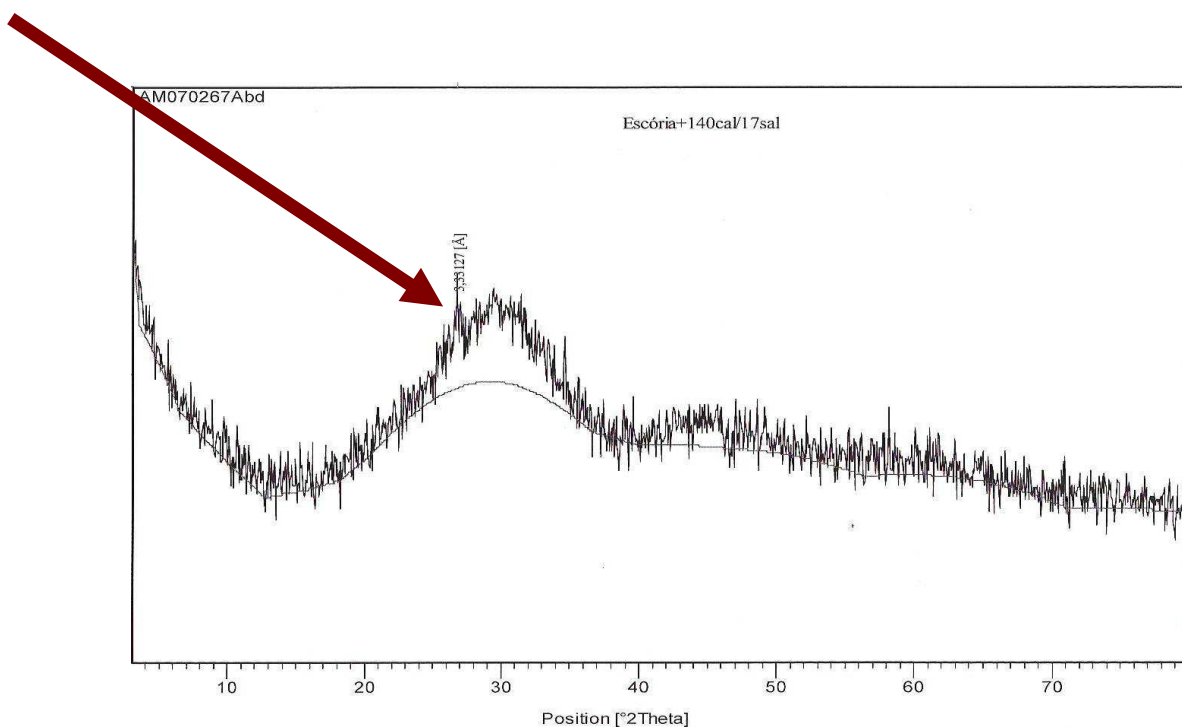


Figura 52 – Difratograma escória ES

6.3.5 Avaliação da resistência à compressão da escória com cal e sal

O resultado da resistência à compressão dos corpos-de-prova produzidas a partir da escória adicionada com cal e sal é apresentado na Tabela 23.

Tabela 23 – Resistência à compressão na idade de 3 dias
(escória + cal + sal)

Referência	Identificação	Amostra	Carga ruptura (kN)	Tensão Ruptura (MPa)	Média (MPa)
ES	Escória + sal (160)	1	52,04	26,51	22,77
		2	34,37	17,50	
		3	47,70	24,29	
ES	Escória + sal (350)	1	59,20	30,15	31,02
		2	58,50	29,80	
		3	64,99	33,10	

6.3.6 Fluorescência de raios x

A análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), figuras 53 e 54, revelou os seguintes elementos presentes:

Tabela: 24 - A análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX),

Abundantes:	Ca, Si, Al, (O);
Médios:	Mg, Fe, K;
Baixos:	S, Cl, Mn, Ti, Sr;
Traços:	Na, Zr, Cr, P, Pb

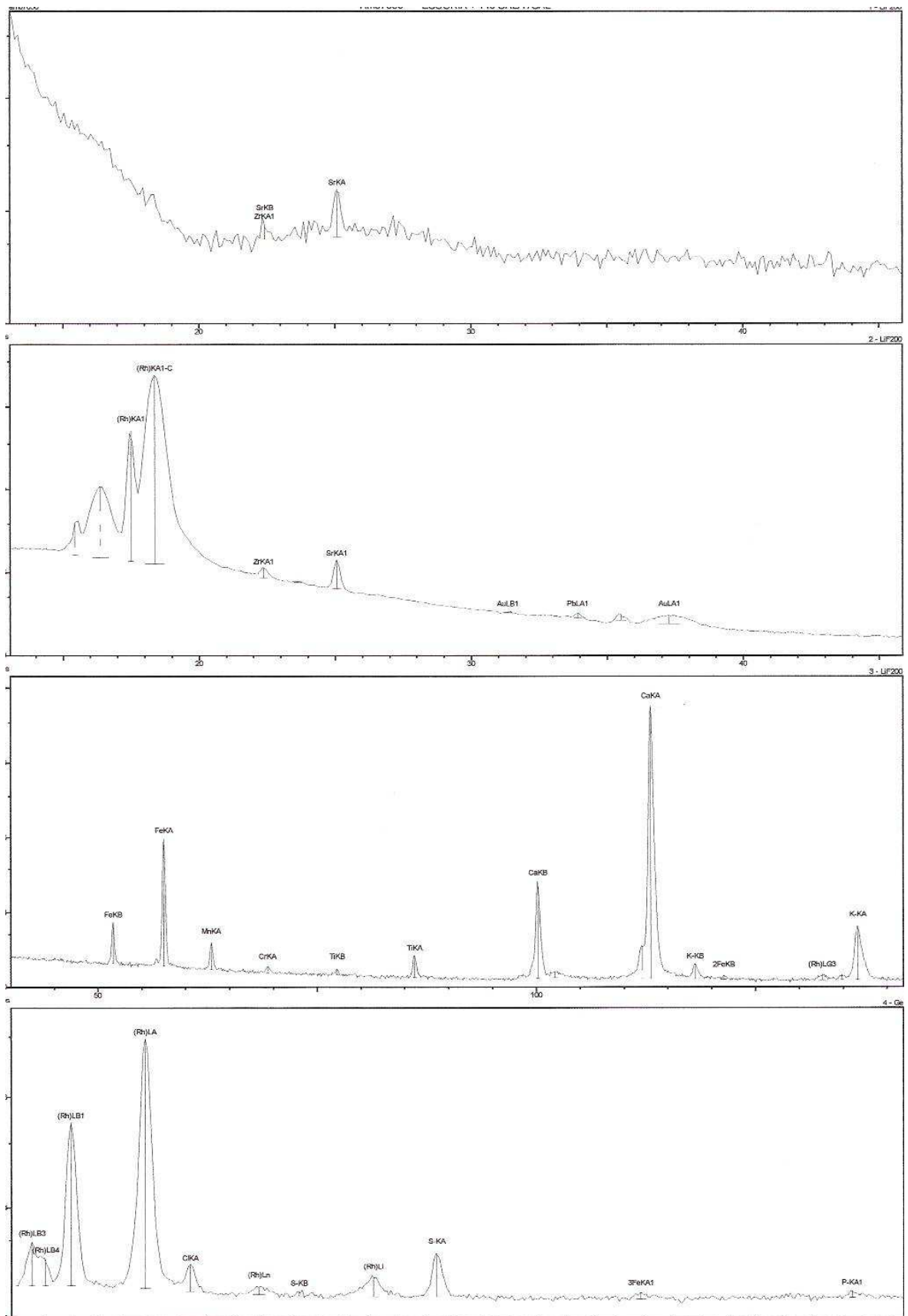


Figura 53 - Análise química por fluorescência de raios-X da amostra ES

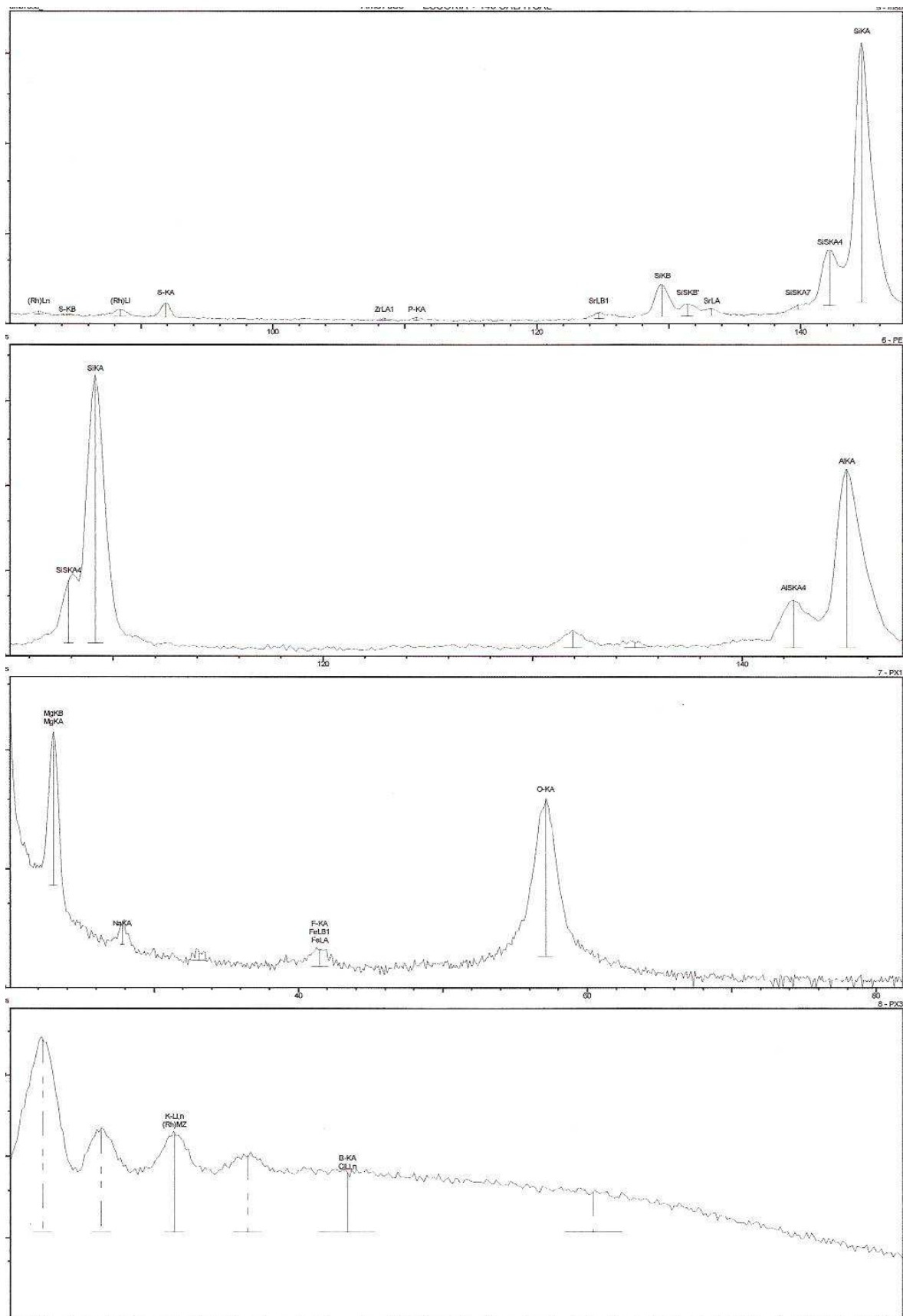


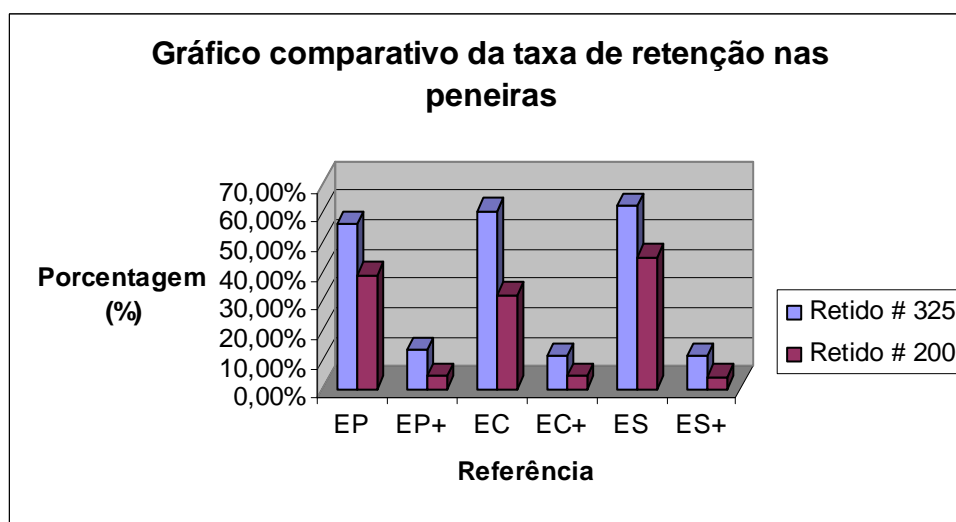
Figura 54 - Análise química por fluorescência de raios-X da amostra ES+

Um paralelo entre os resultados apresentados nas 3 (três) amostras de escória ensaiadas e beneficiadas foi possível observar que:

- A utilização de ativação química, sobretudo, acompanhada de processo de granulação, propiciou que a escória padrão, originalmente classificada como “ácida”, fosse alçada a categoria de “básica”, mostrando desta forma que o mecanismo de ativação é eficiente;
- A moabilidade da escória ativada com cal e sal ou apenas com sal foi melhorada com a ativação química, quando comparada com a escória padrão, comumente gerada no processo de produção do ferro-gusa. Este fato acaba propiciando uma redução nos custos de redução do tamanho das partículas, condição considerada imperativa para se obter uma escória com um maior poder de aglomeração;

Tabela 25 – Média dos índices retidos nas peneiras

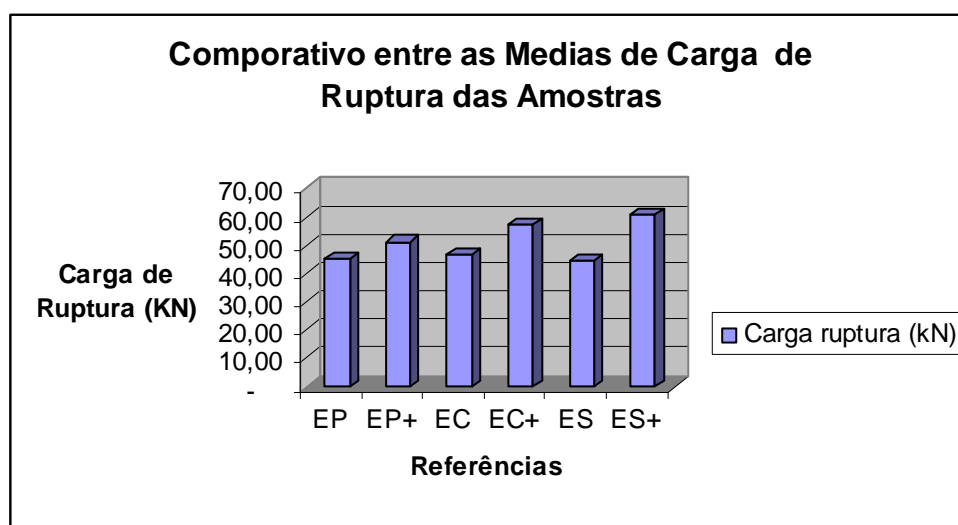
Referência	Retido #325	Retido # 200	Blaine
EP	56,10%	38,73%	167
EP+	13,28%	4,41%	355
EC	60,60%	31,83%	191
EC+	11,31%	4,16%	382
ES	62,22%	44,83%	192
ES+	10,97%	4,00%	386

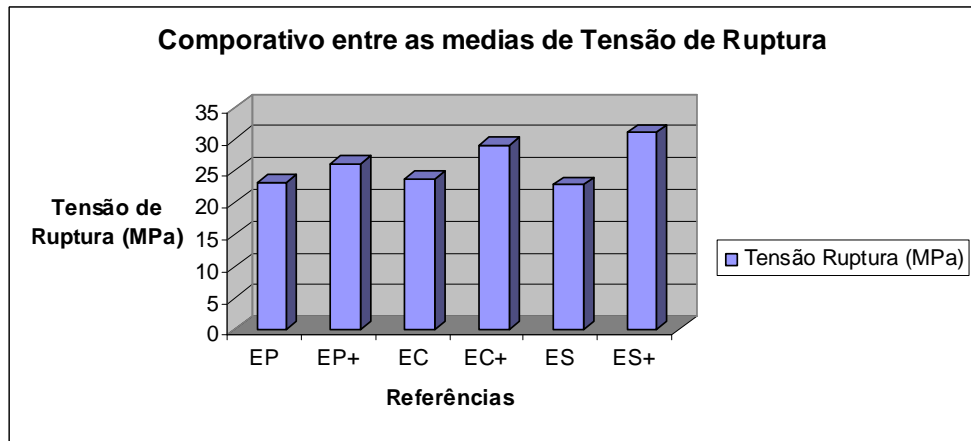


- A escória ativada com cal e sal foi a que apresentou o melhor comportamento em relação à resistência à compressão, avaliada neste trabalho apenas na idade de 3 dias, tal como recomendado pela metodologia padronizada pela ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland. Em média, o incremento de resistência se comparado com a escória padrão foi da ordem de 18,14%, e de 6,59%, quando comparada com a escória ativada com cal;

Tabela 26 – Média das Cargas de Ruptura e Tensão de Ruptura

Referência	Carga ruptura (kN)	Tensão Ruptura (MPa)
EP	45,52	23,18
EP+	51,30	26,13
EC	46,62	23,74
EC+	57,14	29,1
ES	44,70	22,77
ES+	60,90	31,02



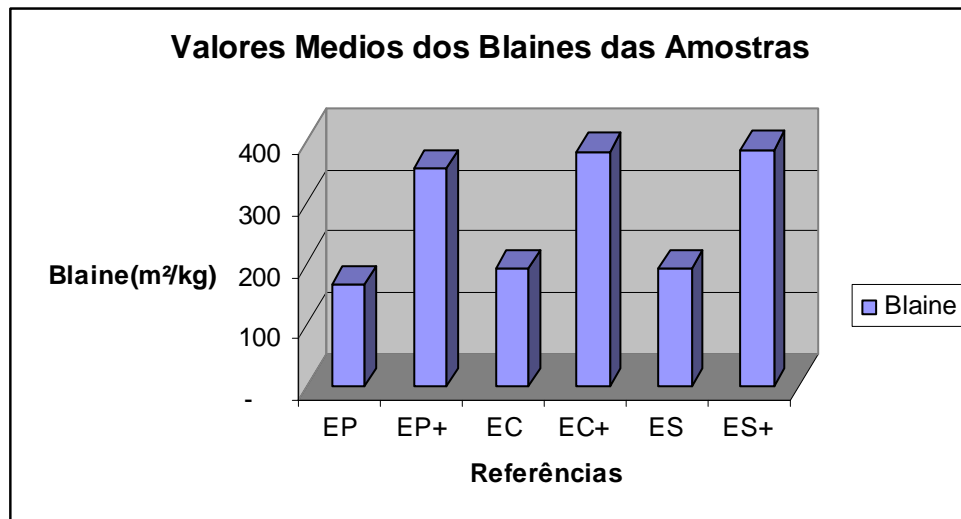


- Não foram observadas mudanças significativas no espectro registrado pela análise de Raios X;
- A superfície específica Blaine das escórias ativadas foi superior a da escória padrão, quando submetidas ao mesmo processo e tempo de moagem, fato que indica um melhor comportamento em processo de hidratação em função da menor dimensão das partículas, e desta forma justifica o incremento de resistência registrado nas escórias sujeitas a granulação;

▪

Tabela 27 – Media Índice Blaine das Escórias

Referência	Blaine (m ² /kg)
EP	167
EP+	355
EC	191
EC+	382
ES	192
ES+	386



- Ficou latente a dificuldade registrada durante o processo de ativação de escória junto à bica de saída, fato que induz a recomendação de que mecanismos específicos devem ser projetados de forma a viabilizar a ativação em escala industrial;
- Não foi possível a realização da análise química escória granulada com ativação de cal e sal, por motivos alheios;
- Com a melhoria da qualidade da escória produzida a partir da ativação fica mais viável para a indústria cimenteira utilizar esta matéria-prima como co-produto na produção de cimentos CP II E e CP III, largamente utilizados na região Sudeste do Brasil, pela proximidade logística de centros e pólos geradores de escórias, finalmente;
- O teor de fase vítrea comanda a reatividade da escória de alto-forno e esta fase é estimada pela contagem da fração cristalina por microscopia óptica ou por difração de raios X, tal como realizado neste trabalho. Assim sendo o aumento do poder aglomerante das escórias ativadas foi, provavelmente, proporcionado e contribuído pela disponibilização de um maior percentual de fase vítrea, haja vista que as escórias cristalinas não possuem poder aglomerante. A conjugação deste fenômeno com a menor superfície específica Blaine propiciou uma melhora acentuada no comportamento e resistência da escória padrão, a partir da ativação realizada sobretudo nos percentuais de dosagem utilizados neste trabalho.

7 CONCLUSÕES

Em função dos objetivos propostos neste trabalho foi possível concluir que:

- O uso de ativação química contendo cal ou cal e sal melhora a qualidade das escórias geradas em alto-forno de gusa à carvão vegetal, transformando uma escória da tipologia “ácida” para “básica” que possui um melhor poder aglomerante, e viabilizando o seu emprego na produção de cimentos compostos;
- A eficiência do processo de mistura deve ser melhorada de forma a viabilizar um método a ser aplicado em escala industrial para que, no futuro, as plantas geradoras de escória passem a gerar co-produtos a serem utilizados pela indústria cimenteira diretamente no seu processo produtivo, minimizando-se os gastos com o tradicional clínquer que é, por seu turno, constante fonte geradora de emissões de CO₂ para a atmosfera;
- A superfície específica Blaine das escórias ativadas foi superior a da escória padrão, quando submetidas ao mesmo processo e tempo de moagem. Estas amostras possuem maior friabilidade em relação às escórias padrão, o que é um fator favorável para a obtenção de um aglomerante de qualidade a preço mais econômico, haja vista que a energia de moagem demandada será menor (menor custo energético demandado, comumente expresso em kWh/t);
- Com a melhoria da qualidade da escória produzida a partir da ativação fica mais viável para a indústria cimenteira utilizar esta matéria-prima diminuindo o impacto sócio ambiental causado por este subproduto;
- O acréscimo de resistência à compressão da escória é um dos principais objetivos da ativação realizada, desta forma, se mostrou muito viável para a produção em escala industrial, ainda que seja considerada apenas esta referência (um ganho da ordem de 18,14%).

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Propor um sistema de mistura, para potencializar a eficiência da mistura dos ativadores e a escória gerada em alto-forno à carvão vegetal;
- Estudar a viabilidade econômica de um processo a ser aplicado em escala industrial;
- Realizar novos testes com valores de misturas contendo diferentes dosagens de ativadores, bem como outros tipos de ativadores referenciados na literatura técnica mundial;
- Ficou latente a dificuldade registrada durante o processo de ativação de escória junto à bica de saída, fato que induz a recomendação de que mecanismos específicos devam ser projetados de forma a viabilizar a ativação em escala industrial.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Associação Brasileira dos Produtos de Cal (ABCP). *V Reunião Aberta da Indústria da Cal – O Uso da Cal na Engenharia Civil – Boletim nº 14,1985. pp. 15-36.*

ASTM C618-78. “Specification for fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in Portland cement concrete; 1978.

Atwell, J.S. “Some properties of ground granulated slag”; *Proceedings, Institute of Civil Engineers* 57:12:233-250; 1974.

Bakker, R.F.M. “La durabilité des bétons de ciment de Haute Fourneau”; *Silicates Industriels*; 91-95; 1982-3.

Baragano, J.R.; and Rey, P. “Estudio de una puzzolana no tradicional: escória de cobre”; *Asland*; Division de Tecnologia y Servicio Informe No. 977:41; 1980.

BAUER, L. A. Falcão. *Materiais de Construção – Novos Materiais para Construção Civil*. 5. ed. Volume 1. Uberlândia, 1995. 435 pp.

Berry, E.E., and Malhotra, V.M. “Fly Ash in Concrete” Publication SP 85-3, CANMET, Energy, Mines and Resources Canada, February, 1986. 178 pp.

Berry, E.E., and Malhotra, V.M. “Fly Ash in Concrete” Publication SP 85-3, CANMET, Energy, Mines and Resources Canada, February, 1986. 178 pp.

Bulletin Officiel du Ministère de l’Équipement et de l’Aménagement du Territoire, Circulaire No. 79-91, Paris, France, 17 June 1977.

Burriss, C.S. “Atlantic moves ahead into slag cement”; *Rock Products* 84(6):94-96; June 1981.

CASSA, J.C.S., CARNEIRO, A.P., ANAIS 54º Congresso anual da ABM, São Paulo, p1315-1327,1999.

CHALFANT, R.V., Easier slag recycling in Wisconsin, Envirowatch, Extraído da Net [<http://www.newsteel.com/features/NS9711EN.htm>].

COSTA, R. M. *Estudo da Durabilidade das Estruturas de Concreto Armado*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1999. 224 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Estruturas).

COUTINHO, A. de S. *Fabrico e Propriedades do Betão*. 3. ed. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil – LNEC, 1997. pp. 254-272.

Davis, R.E.; Carlson, R.W.; Kelly, J.W.; and Davis, H.E. “Properties of cements and concretes containing fly ash”; *ACI Journal* 33:577-612; 1937.

DIN 1164, Part 1 “Portland, Eisenportland, Hochofen und Trabzement (Portland,Blast Furnace and Pozzolanic Cements)”; November 1978.

Douglas, E. “Canadian ferrous and non-ferrous slags for resource and energy conservation”; *Division Report ERP/MSL 83-61(TR)*; CANMET, Energy, Mines and Resources Canada; pp. 1; 1983.

Douglas, E.; Wilson, H.S.; and Malhotra, V.M. “Evaluation of a new source of granulated blast-furnace slag”; *Proceedings, Second International Wokshop on Slag Cements and Concretes* 19 pp.; York, England; October 14-17, 1985.

ECOTRADE. Extraído da Net [<http://www.ecotrade.net/esp/Technical.html>].

Emery, J.J. “Slags as industrial minerals”; *Proceedings, Third Industrial Minerals International Conference* 127-142;Paris; 1978.

FRANCIS, Harry L, GUIMARÃES, José Epitácio Passos *A Cal – Contribuição para o Bem-Estar do Homem – Mercado E Fabricação* (ABCP) – Boletim Técnico nº 18, 2000. 79 pp.

GOMES,A.M., *Concretos Especiais*, Material didático da cadeira de Materiais de Construção, extraído de várias fontes, 1999.

GUIMARÃES, José Epitácio Passos *Cal no Brasil*. 2. ed. São Paulo: Associação Brasileira dos Produtores de Cal,1990. pp. 22-25.

GUMIERI, A.G., PAGNUSSAT, D.T., DAL MOLIN, D.C.C., Estudo da expansibilidade de escórias de aciaria visando a utilização em concreto, V Congresso Brasileiro de Cimento, São Paulo, 1999.

Howard, J.W. "Development of portland blast-furnace slag cement, new in Canada, utilizing a modified form of granulated slag"; Unpublished Technical Bulletin 11 pp.; January 1, 1972.

IBS, Visão do setor siderúrgico em relação à conceituação e aos objetivos da classificação de resíduos, Artigo em fase de preparação (1999).

INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA (IBS), Estudo de aplicações de escórias, 1997.

JOHN, V. M. Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio. 1995. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica de São Paulo, Departamento de Engenharia de Construção Civil, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Kondo, R.; Satake, M.; and Ushiyame, H. "Diffusion of various ions in hardened Portland cement"; *Cement Association of Japan*. 28th General Meeting, Tokio, May 1974.

Kramer, W. "Blast-furnace slags and slag cements"; *Proceedings, Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement* 2:957-973; Washington, D.C.; 1962.

Kriner, R.W. Lehigh Portland Cement Company; Allentown, Pennsylvania; Personal Communication; June 4, 1986.

Laneville, J. "Portland cement-slag binders"; *Canadian Patent No. 963482*; Patent Office; Ottawa, Canada; 1975.

Lea, F.M. "The Chemistry of Cement and Concrete"; *Chemical Publishing Co. Inc.*; 687; Third Edition; New York; 1971.

Lewis, D.W. "History of slag cements"; *Preprint, Presentation at the University of Alabama Slag Cement Seminar*; 7 pp.; April 30, 1981; (available from the National Slag Association).

Locher, F.W. "The problems of the sulfate resistance of slag cements"; *Zement – Kalk – Gips*, 9:350-355; 1966.

Manz,O.E. "United Nations economic commission for Europe"; *Report EP/SEM.7/R. 51*; 1980.

Metha, P.K. *Concrete: Structure, Properties and Materials*;Prentice – Hall; Editor, W.J. Hall; 105-169; 1986

METHA, P.K. e MONTEIRO, P.J.M. *Concreto: Estrutura, Proriedades e Materiais*.

Mills, R.H. "The case of separate grinding and batching of blast-furnace slag and Portland cement"; *Proceedings, Seminar on Energy and Resource Conservation in the Cement and Concret Industry 1-3*; Paper 3.3; CANMET, Ottawa; 1976.

MINAS AMBIENTE. Controle ambiental das indústrias de produção de ferro-gusa em altos-fornos a carvão vegetal. Belo Horizonte, 2002. Relatório Técnico.

NEVILLE, A. M. *Propriedades do concreto*. 2. ed. São Paulo: PINI, 1997. 828p.

Osborn, E.F.; Devries, R.C.; Gee, K.H.; and Kraner, H.M. "Optimum composition of blast-furnace slag as deduced from liquidus data for the quaternary system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂"; *Journal of Metals* 6(1):33-45; 1954.

Schröder, F. "Slags and slag cements"; *Proccedings, Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement* 4:149-199; Tokyo; 1969.

SILVA, Cláudio Alberto Rigo, *Desenvolvimento e Aplicação de uma Metodologia para Caracterização e Análise Estrutural de Concretos de Cimento Portland*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 203 pp. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

SILVA, M.G. et alli, Reciclagem das escórias siderúrgicas: A importância da parceria tecnológica, Seminário de Reciclagem de resíduos, ABMM, Vitória, Maio, 1997, 15P.

Site http://www.cimentoitambe.com.br/?acao=sec&p=produtos/cp_v_ari_15/03/07

Spellman, L.U. "Granulated blast-furnace slag as a mineral admixture"; *Concrete International* 4(7):66-71; 1982

TANGO, C. E.; VAIDERGORIN, E. Y. L. Cimento sem clínquer: um estudo de ativação de escória de alto-forno. Encarte Técnico IPT/PINI. Instituto de Pesquisas Tecnológicas. São Paulo nº 2268, julho 29/91.

TAYLOR, H.F.W. Cement chemistry. London. Thomas Telford, 2nd ed., 1997.

VIEIRA, J.B. Fundamentos sobre escórias de altos-fornos e sobre cálculo do leito de fusão. Enfoque teórico e prático para equipe técnica da COSIMA – Companhia Siderúrgica do Maranhão.