

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

MARLLON FRAGA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR DAS FRAÇÕES
GRANULOMÉTRICAS DA ESCÓRIA GRANULADA ORIUNDAS DE
TRÊS ALTOS-FORNOS**

VITÓRIA
2019

MARLLON FRAGA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR DAS FRAÇÕES
GRANULOMÉTRICAS DA ESCÓRIA GRANULADA ORIUNDAS DE
TRÊS ALTOS-FORNOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na área de Materiais Avançados.

Orientador: Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando

VITÓRIA

2019

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

S586c Silva, Marllon Fraga, 1992-
Caracterização elementar das frações granulométricas da escória granulada oriundas de três altos-fornos. / Marllon Fraga Silva. - 2019.
111 f. : il.

Orientador: Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Alto-forno. 2. Escória granulada. 3. Fluorescência de raios x. 4. Granulometria. I. Orlando, Marcos Tadeu D'Azeredo. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 621



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
CENTRO TECNOLÓGICO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

“CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR DAS FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS DA ESCÓRIA GRANULADA ORIUNDAS DE TRÊS ALTOS-FORNOS”

MARLLON FRAGA SILVA

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando
(Orientador – PPGEM/UFES)

Prof. Dr. Cherlio Scandian
(Examinador interno – PPGEM/UFES)

Prof. Dr. Antônio Eduardo Martinelli
(Examinador externo – UFRN)

Prof. Dr. Patricio José Moreira Pires
(Examinador externo – PPGEC/UFES)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica

Vitória (ES), 23 de outubro de 2019.

Dedico este trabalho especialmente aos meus avós Dario Ferreira Fraga e Maria Rosado Fraga (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

Dedico este trabalho à Deus, que me fortaleceu nestes dois anos como mestrando, assim como em todos os momentos da minha vida.

Aos meus avós Dario e Maria, fonte de inspiração e perseverança.

Aos meus pais Anamir e Elisabeth, que sempre me apoiaram nos momentos de desânimo e cansaço.

À minha irmã Bianca, que mesmo morando em outro continente, me ajuda e incentiva a não desistir dos meus objetivos.

Aos meus padrinhos, Helder e Rose, agradeço o incentivo, apoio e estímulo para enfrentar as barreiras da vida.

À Janaína, parceira que partilho a vida, agradeço seu amor e sabedoria em lidar com os momentos de turbulência.

Ao professor e orientador Marcos Tadeu, agradeço às oportunidades e confiança.

À toda equipe da UFES e do PPGEM, as quais me forneceram a oportunidade de vislumbrar e alcançar metas maiores e melhores que eu pudera imaginar.

À CAPES, por seu incentivo direto no desenvolvimento tecnológico do Brasil.

À ArcelorMittal, empresa que além de fornecer a matéria prima usada nesta dissertação, tive o prazer de trabalhar e criar laços de amizade.

Por fim, agradeço a toda minha família, amigos queridos e companheiros de vida e de trabalho, os quais fazem parte da minha história e da minha vida.

RESUMO

Esse estudo descreve a caracterização elementar da granulometria associada à escória granulada de altos-fornos de uma siderúrgica próxima a Vitória – ES – Brasil, com o objetivo de qualificar e mostrar a aplicabilidade da escória granulada de alto-forno em diversos tipos de indústrias. Para tanto, foram analisadas amostras de três altos-fornos. Mais especificamente, foram coletadas doze amostras, sendo quatro de cada alto-forno. Inicialmente, as amostras passaram por um processo de peneiramento, realizado com oito peneiras em sequência que possuem diâmetro de abertura variando de 4800 até 75 micrometros. Cada fração granulométrica retida foi separada e teve sua massa medida em uma balança semi-analítica. Com os dados obtidos na análise granulométrica, verificou-se a existência de um padrão de distribuição granulométrico similar para os três altos-fornos. Cada fração granulométrica das escórias retidas foi macerada no moinho de argolas e, posteriormente, passada por uma peneira de 75 micrometros, obtendo, assim, um pó com a mesma granulometria para todas as frações. Este pó foi submetido a uma análise elementar via fluorescência de raios X. Cada fração foi analisada, identificando-se a variação da composição química. A maior quantidade de material ficou retida na fração entre 1180 e 600 micrometros, totalizando 42,5% em massa do material analisado, sendo que, os compostos químicos com maiores percentuais em massa foram o óxido de cálcio, sílica e alumina. Além disso, observou-se que as variações das concentrações de alguns compostos químicos estão relacionadas com o tamanho das partículas da escória granulada.

Palavras chave

Alto-forno; Escória Granulada; Fluorescência de raios X; Granulometria.

ABSTRACT

This study described the elementary granulometry characterization associated with granulated slag from blast furnaces of a steel mill near Vitória- ES – Brazil, in order to qualify and show the applicability of granulated blast furnace slag in various types of industries. Samples from three blast furnaces were analyzed. More specifically, twelve samples were collected, four from each blast furnace. Initially, the samples underwent a sifting process, carried out with eight sieves in the sequence that had an opening diameter ranging from 4800 to 75 micrometers. Each retained granulometric fraction was separated and its mass measured by a semi-analytic balance. With the data obtained in the particle size analysis, the existence of a similar granulometric distribution pattern was verified for the three blast furnaces. Each granulometric fraction of the retained slag was macerated in the ring mill and passed through a 75 micrometers sieve, thus obtaining a powder with the same granulometry for all fractions. This powder was subjected to elemental analysis of X-ray fluorescence. All fractions were analyzed, identifying the variation of chemical composition. The largest amount of material was retained in the range of 1180 to 600 micrometers, totaling 42.5% of the analyzed material, it was observed that the chemical compounds with the highest percentages by mass were calcium oxide, silica and alumina. In addition, it was observed that variations in the concentrations of some chemical compounds are related to the grain size of the granulated slag.

Keywords

Blast furnace; Granulated slag; Granulometry; X-ray fluorescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. ArcelorMittal Tubarão.....	24
Figura 2.2. Esquema do alto-forno siderúrgico.....	27
Figura 2.3. Tipo de refratário usado em cada uma das regiões do alto-forno	28
Figura 2.4. Esquema das regiões do alto-forno.....	30
Figura 2.5. Basculamento da escória bruta para resfriamento lento	35
Figura 2.6. Escória bruta armazenada em pátios.....	36
Figura 2.7. Extração de Material pétreo	36
Figura 2.8. Granulador de escória vazio	37
Figura 2.9. Granulador de escória em operação	38
Figura 2.10. Escórias granuladas de alto-forno.....	39
Figura 2.11 Espectro de raio X.....	39
Figura 2.12. Areia de fundição	45
Figura 2.13. Escória granulada de alto-forno	45
Figura 2.14. Diagrama de um sistema de granulação de escória à seco com geração de vapor	48
Figura 2.15. Diagrama de um sistema de granulação de escória à seco com geração de vapor para pré-aquecer de combustíveis	48
Figura 3.1. Fluxograma da seleção das amostras.....	50
Figura 3.2. Amostras do alto-forno 1 separadas de acordo com as frações granulométricas.....	52
Figura 3.3. Amostras do alto-forno 2 separadas de acordo com as frações granulométricas.....	52
Figura 3.4. Amostras do alto-forno 3 separadas de acordo com as frações granulométricas.....	52
Figura 3.5. Porta amostra do moinho de argolas	54

Figura 3.6. Comparação das amostras do alto-forno 1 que foram separadas de acordo com as frações granulométricas mostrando o antes e depois do moinho de argolas	55
Figura 3.7. Comparação das amostras do alto-forno 2 que foram separadas de acordo com as frações granulométricas mostrando o antes e depois do moinho de argolas	56
Figura 3.8. Comparação das amostras do alto-forno 3 que foram separadas de acordo com as frações granulométricas mostrando o antes e depois do moinho de argolas	56
Figura 3.9. (A) Fóton incidente chega ao átomo, (B) Elétron de camada interna é ejetado deixando vacância, (C) Elétron de camada mais energética decai e ocupa a vacância emitindo fluorescência.....	57
Figura 3.10. Etapas básicas da análise por fluorescência de raios X	58
Figura 4.1. Fluxograma da seleção das amostras para um alto-forno qualquer.....	61
Figura 4.2. Distribuição granulométrica da escória granulada do alto-forno 1	61
Figura 4.3. Distribuição granulométrica da escória granulada do alto-forno 2	62
Figura 4.4. Distribuição granulométrica da escória granulada do alto-forno 3	62
Figura 4.5. Distribuição granulométrica média das escórias granuladas dos três altos-fornos	64
Figura 4.6. Porcentagem de material retido por peneira do alto-forno 1	66
Figura 4.7. Porcentagem de material retido por peneira do alto-forno 2	66
Figura 4.8. Porcentagem de material retido por peneira do alto-forno 3	67
Figura 4.9. Caráter de distribuição gama da escória granulada do alto-forno 1	68
Figura 4.10. Caráter de distribuição gama da escória granulada do alto-forno 2.....	68
Figura 4.11. Caráter de distribuição gama da escória granulada do alto-forno 3.....	69
Figura 4.12. Distribuição logarítmica acumulada das escórias granuladas dos três altos-fornos.....	70
Figura 4.13. Metodologia utilizada para formação do Blend	72

Figura 4.14. Percentual mássico do óxido de cálcio na análise de fluorescência de raios X em função da distribuição granulométrica da escória granulada dos três altos-fornos	80
Figura 4.15. Percentual mássico da sílica na análise de fluorescência de raios X em função da distribuição granulométrica da escória granulada dos três altos-fornos ...	80
Figura 4.16. Percentual mássico da alumina na análise de fluorescência de raios X em função da distribuição granulométrica da escória granulada dos três altos-fornos ...	81
Figura 4.17. Percentual mássico do óxido de ferro na análise de fluorescência de raios X em função da distribuição granulométrica da escória granulada dos três altos-fornos	81
Figura 4.18. Percentual mássico do óxido de enxofre na análise de fluorescência de raios X em função da distribuição granulométrica da escória granulada dos três altos-fornos	82
Figura 4.19. Condensado do percentual mássico dos principais compostos químicos obtidos na análise de fluorescência de raios X em função da distribuição granulométrica da escória granulada do alto-forno 1	83
Figura 4.20. Condensado do percentual mássico dos principais compostos químicos obtidos na análise de fluorescência de raios X em função da distribuição granulométrica da escória granulada do alto-forno 2	84
Figura 4.21. Condensado do percentual mássico dos principais compostos químicos obtidos na análise de fluorescência de raios X em função da distribuição granulométrica da escória granulada do alto-forno 3	84
Figura 4.22. Condensado do percentual mássico dos principais compostos químicos obtidos na análise de fluorescência de raios X em função da distribuição granulométrica da escória granulada do blend dos três altos-fornos	85
Figura 4.23. Comparação da coloração das amostras da escória granulada do alto-forno 1	89
Figura 4.24. Condensado do percentual mássico dos principais compostos químicos obtidos na análise de fluorescência de raios X da USP em função da distribuição granulométrica da escória granulada do alto-forno 1	90

Figura 4.25. Comparação de partículas da escória granulada separada em frações granulométricas da amostra da escória granulada do alto-forno 1.....91

Figura 4.26. Resultado da análise de difração de raios X da amostra da escória granulada do alto-forno 193

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Ocorrência de ferro na natureza.....	26
Tabela 2.2. Reações do alto-forno	26
Tabela 2.3. Tipos de refratários utilizados atualmente e tendências de refratários...29	
Tabela 2.4. Composição química da escória de alto-forno em diversos países.....	34
Tabela 2.5. Composições químicas típicas das escórias de alto-forno ArcelorMittal Tubarão.....	34
Tabela 2.6. Principais tipos de cimento Portland produzidos no Brasil	40
Tabela 2.7. Amostras de cerâmicas para revestimentos com diferentes frações de escória granulada.....	42
Tabela 2.8. Composição química da escória granulada e da argila	43
Tabela 2.9. Misturas de escória granulada com argila em diversas proporções.....	44
Tabela 2.10. Composição química da cerâmica de vidro à base de fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$).....	46
Tabela 3.1. Correlação entre o padrão ABNT e o tamanho em micron	53
Tabela 4.1. Desvio padrão das amostras de escória granulada dos altos-fornos 1, 2 e 3	63
Tabela 4.2. Variância e desvio padrão entre as amostras de escória granulada dos altos-fornos 1, 2 e 3.....	65
Tabela 4.3. Percentual mássico dos compostos químicos obtidos na análise de fluorescência de raios X da escória granulada do alto-forno 1	73
Tabela 4.4. Comparativo do desvio padrão da concentração química de cinco compostos detectados na amostra de escória granulada do alto-forno 1	74
Tabela 4.5. Índice de Basicidade da escória granulada do alto-forno 1 com base na análise de fluorescência de raios X realizada no laboratório da UFES	74
Tabela 4.6. Percentual mássico dos compostos químicos obtidos na análise de fluorescência de raios X da escória granulada do alto-forno 2.....	75

Tabela 4.7. Comparativo do desvio padrão da concentração química de cinco compostos detectados na amostra de escória granulada do alto-forno 2	75
Tabela 4.8. Índice de Basicidade da escória granulada do alto-forno 2 com base na análise de fluorescência de raios X realizada no laboratório da UFES	76
Tabela 4.9. Percentual mássico dos compostos químicos obtidos na análise de fluorescência de raios X da escória granulada do alto-forno 3.....	76
Tabela 4.10. Comparativo do desvio padrão da concentração química de cinco compostos detectados na amostra de escória granulada do alto-forno 3	77
Tabela 4.11. Índice de Basicidade da escória granulada do alto-forno 3 com base na análise de fluorescência de raios X realizada no laboratório da UFES	77
Tabela 4.12. Percentual mássico compostos químicos obtidos na análise de fluorescência de raios X do Blend das amostras de escória granulada dos três altos-fornos	78
Tabela 4.13. Comparativo do desvio padrão da concentração química de cinco compostos detectados no Blend	78
Tabela 4.14. Índice de Basicidade da escória granulada do Blend com base na análise de fluorescência de raios X realizada no laboratório da UFES	79
Tabela 4.15. Percentual mássico dos compostos químicos identificados na análise de fluorescência de raios X da USP da escória granulada do alto-forno 1	86
Tabela 4.16. Comparativo do desvio padrão da concentração química de seis compostos detectados na amostra de escória granulada do alto-forno 1	87
Tabela 4.17. Índice de Basicidade da escória granulada do alto-forno 1 com base na análise de fluorescência de raios X realizada no laboratório da USP	88
Tabela 4.18. Média do fator de circularidade das partículas de escória granulada do alto-forno 1	92
Tabela 4.19. Parâmetros do Carboneto de ferro e manganês	93
Tabela 4.20. Parâmetros da Magnetita	94

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

α	Parâmetro de forma
β	Parâmetro de escala
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AF1	Alto-forno 1
AF2	Alto-forno 2
AF3	Alto-forno 3
BI	Índice de Basicidade
BLEND	Mistura das escórias granuladas dos altos-fornos 1, 2 e 3
CC	Coefficiente de curvatura
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP	Cimento Portland
CST	Companhia Siderúrgica Tubarão
CU	Coefficiente de uniformidade
IABR	Instituto Aço Brasil
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
LCA	Lei de Crimes Ambientais
LTQ	Laminador de Tiras a Quente
NBR	Norma Brasileira
PF	Perda ao fogo
PNMA	Política Nacional do Meio Ambiente
ROTAP	Agitador de Peneiras com Batida Intermitente
RSI	Resíduos Sólidos Industriais
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo

UnB Universidade de Brasília

USP Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	MOTIVAÇÕES.....	19
1.2	OBJETIVOS	21
2	A ESCÓRIA.....	22
2.1	LEGISLAÇÃO NACIONAL	22
2.2	O ALTO-FORNO	24
2.3	A ESCÓRIA DE ALTO-FORNO.....	31
2.3.1	Composição química da escória de alto-forno	33
2.3.2	Resfriamento lento escória de alto-forno.....	35
2.3.3	Resfriamento rápido escória de alto-forno	37
2.3.4	Aplicações da escória de alto-forno	40
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	49
3.1	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	49
3.2	MOINHO DE ARGOLAS	53
3.3	ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1	ANÁLISE DE GRANULOMETRIA	60
4.2	ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	72
4.3	ANÁLISE DE APLICAÇÕES DA ESCÓRIA	94
5	CONCLUSÃO.....	96
5.1	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	98
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

1 INTRODUÇÃO

No Período Paleolítico, que começou há cerca de 2,5 milhões de anos a.C. e durou até cerca de 10.000 a.C., os homens utilizavam os recursos naturais à sua volta, e após consumi-los, migravam para outras regiões que apresentavam maior disponibilidade de recursos, dessa forma os resíduos sólidos produzidos eram essencialmente orgânicos [1].

A constante procura por subsistência, territórios com clima mais agradável e próximo a fontes de água, fizeram com que os homens daquela época se deslocassem por diversas áreas de condições ambientais diversas. A caça, nem sempre farta, levou os homens a aprender a domesticar e criar animais. Os animais não serviam apenas como fonte de alimentos, mas também como fonte de vestimentas e de instrumentos elaborados, feitos com ossos e chifres. Dessa forma, à medida que desenvolveu a agricultura e a criação de animais, a humanidade assumiu postura sedentária. Tais novas posturas levaram ao estabelecimento de novos modelos de moradia, abandonaram as cavernas e passaram a construir suas primeiras habitações. A partir daí, tendo em vista as novas necessidades, os homens travaram contato com rochas, cujas lascas produziam artefatos resistentes e contundentes, dessa forma, houve aumento das taxas de geração de resíduos, ainda predominantemente orgânicos, mas com maior concentração em função do início do processo de urbanização.

Durante um grande período de tempo, as civilizações cresceram e evoluíram mantendo hábitos similares aos seus ancestrais, cultivando alimentos e construindo suas moradias sem nenhum auxílio de máquina. Entretanto, com o início da primeira Revolução Industrial, que ocorreu no final do século XVIII, as civilizações foram evoluindo seus modelos produtivos, passando de processos onde tudo era realizado manualmente, para processos onde as máquinas auxiliavam a produção, aumentando assim, a produtividade, que por consequência aumentou o consumo de recursos naturais [2].

A partir do século XX, a indústria passou a produzir em maior escala: metais, borrachas, plásticos e outros materiais. Entretanto, conforme foi ocorrendo o desenvolvimento de novas técnicas relacionadas à transformação de materiais, o mesmo não ocorreu com o tratamento dos resíduos gerados nos processos produtivos, como também no processo de extração desses recursos na natureza. Em

tempos atuais, a extração de recursos naturais e o descarte de resíduos, tem afetado a atividade produtiva atual, na medida em que as indústrias, principais fontes geradoras de resíduos, passaram a ter responsabilidade legal referente à minimização e descarte adequado desses resíduos, como também a redução do consumo de recursos naturais [2].

Contudo, os mesmos resíduos industriais que afetam negativamente o meio ambiente e a vida humana, quando reutilizado ou reciclado, podem apresentar benefícios, seja através da redução ou da substituição do uso de matéria-prima, diminuindo assim o extrativismo e a poluição implícita nos processos de extração [3].

Um dos resíduos industriais produzidos e que pode ser reciclado são as escórias siderúrgicas, que correspondem a cerca de 75% do total de resíduos gerados na produção do aço e são as principais responsáveis pela tipificação dos resíduos em usinas siderúrgicas, sendo volumosos e de baixa toxidez [4].

Entretanto, a comercialização da escória transcorreu de forma lenta e gradual ao longo dos anos, visto que o foco do setor siderúrgico esteve sempre no produto final, o aço.

1.1 MOTIVAÇÕES

Se mantida uma taxa de crescimento econômico como a da segunda metade do século XX, certamente as condições ambientais impossibilitarão a vida na Terra [1]. Essa situação pode ser evitada se os países e as grandes indústrias adotarem e programarem o desenvolvimento sustentável. Para isso, é preciso gerenciar desde a retirada de matéria-prima da natureza até a reciclagem dos resíduos produzidos, principalmente quando se trata de resíduos industriais. A escória, importante resíduo industrial gerado desde o início pela indústria siderúrgica, é coproduto do processo siderúrgico derivado do processo de transformação do minério e carvão mineral em ferro gusa [5].

A produção do ferro gusa é realizada em unidades industriais chamadas de Altos-fornos, onde ocorre o processo de redução do ferro presente em minérios que contêm esse elemento. Para a produção de 1 tonelada de ferro gusa, são usadas cerca de 1,7 toneladas de minério de ferro, 500 kg de coque, 140 kg de calcáreo, 1,8 toneladas de ar quente [6].

O Brasil é um dos maiores produtores de ferro gusa no mundo, ocupando a sexta posição mundial e, produzindo cerca de 25 milhões de toneladas de ferro gusa, por consequência, uma geração de cerca de 6,25 milhões de toneladas de escória por ano. O maior estado brasileiro na transformação de minério de ferro em ferro gusa é Minas Gerais, correspondendo a mais da metade de todo o ferro gusa e aço produzidos no Brasil [7].

De acordo com o Instituto Aço Brasil, no ano de 2018 o Brasil produziu 28.413.000 toneladas de ferro gusa, aumento de 0,3% comparado a 2017 [8]. Considerando que a cada 1 tonelada de ferro gusa produzido foi gerado 300 kg de escória, estima-se que a produção aproximada de escória de alto-forno em 2018 foi de 8.523.900 toneladas, o que representa uma grande quantidade de material que, se não reutilizado, permanece estocado em pátios, que quando expostos à intempéries climáticas, está sujeito a lixiviação, podendo ocasionar a degradação da escória, diminuindo assim, as aplicações para esse material [7].

Carl Eugen Langen em 1862, em Troisdorf – Alemanha realizou os primeiros experimentos com a finalidade de descobrir novas formas de reaplicação da escória e evitar que elas ficassem estocadas e sem utilidade. Carl Eugen Langen comprovou que, a partir da mistura de escória de alto-forno moída e cal hidráulica, forma-se um material que, apesar de não possuir a qualidade do cimento Portland, apresenta características interessantes, quando comparado a outros sistemas que utilizam apenas cal como ligante [9].

No Brasil, a aplicação da escória está praticamente limitada à indústria de cimento Portland, como substituinte do clínquer, material que advém da calcinação de calcário e argila, processo este que libera grande quantidade de CO_2 , sendo um dos grandes responsáveis pelo efeito estufa. Quando se utiliza a escória ao invés de clínquer, a quantidade de combustível utilizada para a produção do cimento diminui significativamente, visto que a escória não precisa ser calcinada, diminuindo assim, a poluição emitida na produção do clínquer, esse a principal matéria prima envolvida na produção de cimento [10].

Entretanto, o consumo de escória na produção do cimento está diretamente ligado ao setor de construção civil, mercado que está em recessão desde 2015. Em 2019, as vendas de cimento indicaram uma recuperação do setor da construção civil, porém mesmo com esse aumento, observa-se uma defasagem de aproximadamente

23% em relação aos volumes de vendas de 2014, melhor ano da história recente da indústria [11].

Sendo assim, é necessário buscar novas aplicações para a escória, trabalhando com a diversificação do reuso do material, diminuindo assim, a grande dependência das indústrias que geram de escória com os produtores de cimento. Além disso, existem novas aplicações que possuem maior valor agregado, possibilitando um aumento na rentabilidade no processo de venda desse material.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é, a partir do processo de caracterização elementar das frações granulométricas de escórias granuladas oriundas de altos-fornos, analisar uma das propriedades físicas do material através do processo de análise granulométrica e, também, sua característica química por meio da análise de fluorescência de raios X. A partir dessas análises pode-se, então, discutir as diferenças entre as escórias granuladas de diferentes altos-fornos, e classificar e qualificar esse material para os diversos processos de reuso desse coproduto da indústria siderúrgica, aumentando, assim, a confiabilidade e aplicabilidade no reuso da escória granulada de alto-forno.

2 A ESCÓRIA

Com o uso da escória sendo cada vez mais atrativo ao mercado, são comuns pesquisas e trabalhos, como este, que têm objetivo de encontrar novas aplicações para esse material [12].

Existem diversas aplicações possíveis para reaproveitar a escória e evitar que ela fique estocada, como em bases de estrada, aterro, agregado no concreto, cimento e outras aplicações especiais, como condicionamento de solo, lastro ferroviário, vitrocerâmicas, pigmentos para indústria de tintas e produtos de concreto [12].

No entanto, antes de se discutir sobre as aplicações da escória, é necessário discutir sobre a legislação nacional atual sobre descarte de resíduos sólidos, determinar os principais constituintes da escória, sua estrutura e propriedades, para que com esses dados, seja possível discutir sobre aplicações que aproveitem da melhor forma as características da escória.

2.1 LEGISLAÇÃO NACIONAL

Todo o processo de legislação nacional que envolve resíduos sólidos industriais teve seu início em 1981, quando foi instituída a Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA), através da Lei nº 6.938 de 31 de agosto de 1981 e regulamentada pelo Decreto nº 99.274 de 6 de junho de 1990, constituindo um avanço significativo na legislação ambiental brasileira, visto que foi a primeira vez que o meio ambiente foi regulamentado em sua totalidade [13].

A Política Nacional do Meio Ambiente estabelece no art.2 o seu objetivo como:

A Política Nacional do Meio Ambiente tem por objetivo a preservação, melhoria e recuperação da qualidade ambiental propícia à vida, visando assegurar, no País, condições ao desenvolvimento socioeconômico, aos interesses da segurança nacional e à proteção da dignidade da vida humana.

Entretanto, o meio ambiente e os resíduos começaram a ter um tratamento especial no Brasil, somente após a promulgação da Constituição Federal de 1988, que regula a questão ambiental no Capítulo VI, onde que no art. 225 estabelece:

Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações.

Uma das contribuições da Constituição Federal de 1988 para os municípios fora o aumento da autonomia, que passaram a serem tratados como entes federativos autônomos, sendo assim, possuindo suas próprias competências, além da independência financeira, administrativa e legislativa [13].

Além disso, os municípios ficaram com todo o gerenciamento e manejo e dos resíduos sólidos, desde a coleta até a sua destinação ou disposição final ambientalmente adequada [13].

Contudo, por mais que já existissem as leis, não existia até então nenhuma punição, sendo assim, com o objetivo de consolidação da legislação ambiental, e para punir e penalizar administrativa e penalmente as condutas lesivas ao meio ambiente foi então editada a Lei nº 9.605 em 12 de fevereiro de 1998 denominada de Lei de Crimes Ambientais (LCA). Essa lei dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente [13].

No mesmo ano de 1998, foi publicada a Resolução CONAMA nº 06, a primeira resolução que obrigava as empresas a apresentarem informações sobre todos os resíduos gerados, além de delegar responsabilidades aos órgãos estaduais de meio ambiente, com o objetivo de consolidar as informações das indústrias [14].

A Resolução CONAMA nº 313, publicada em 2002, trata sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais (RSI), reunindo as informações sobre geração, características, armazenamento, transporte, tratamento, reutilização, reciclagem, recuperação e disposição final de resíduos sólidos industriais. Essa resolução fez com que a resolução nº 06/1988 fosse revogada [14].

Além disso, a Resolução CONAMA nº 313/02 veio reverter à situação de ausência de informações precisas sobre quantidade, tipo e destino dos RSI, face às características prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente que resíduos dessa categoria podem propiciar. Essas informações e obrigações impostas pela Resolução CONAMA nº 313/02, ajudaram como base para a elaboração de diretrizes nacionais, programas estaduais e o Plano Nacional para Gerenciamento de RSI, uma vez que o inventário é um instrumento fundamental de política [14].

As informações que foram repassadas pelos órgãos ambientais estaduais ao IBAMA, em até dois anos após a publicação da Resolução CONAMA nº 313/02, e atualizadas a cada dois anos, ajudaram na elaboração dos Programas Estaduais de Gerenciamento de Resíduos Industriais e no Plano Nacional para Gerenciamento de

Resíduos Industriais, que em 2010, com a publicação da Política Nacional de Resíduos Sólidos, (Lei 12.305/2010), classificou os resíduos industriais como aqueles que são gerados nos processos produtivos e instalações industriais [14].

2.2 O ALTO-FORNO

A principal matéria prima usada no processo de produção do aço é o ferro gusa, que é produzido em um equipamento conhecido como alto-forno, que opera como um reator metalúrgico no qual é carregado o sinter, pelotas de minério e minério de ferro puro e coque, que através de diversas reações químicas, acabam transformando-se em ferro gusa.

A ArcelorMittal Tubarão, Figura 2.1, empresa que cedeu as amostras para essa pesquisa, está estrategicamente localizada junto ao mar, no município de Serra, no Estado do Espírito Santo, ocupando cerca de 7 milhões de metros quadrados instalados, possuindo 3 altos-fornos em operação, que somados possuem capacidade anual média de cerca de 7,7 milhões de toneladas de ferro gusa [15]. Além disso, o alto-forno 1 da ArcelorMittal Tubarão, que foi o alto-forno que permaneceu por mais tempo em operação sem reforma e sem desligamento no mundo, tendo operado durante 28 anos 4 meses e 18 dias, totalizando 10.367 dias ininterruptos [16].

Figura 2.1. ArcelorMittal Tubarão. Fonte: Gazeta Online (2018). Adaptado: Autor



No processo de produção do ferro gusa, começa com o insuflamento de ar quente pressurizado junto com a injeção de carvão pulverizado através de uma lança inserida na ventaneira, fluindo em contracorrente à carga metálica. As reações químicas de redução ocorrem com uso de um material redutor (carvão vegetal, mineral ou coque). A combustão desse material com o ar quente insulado na parte inferior, possui dupla função, sendo que a primeira função é a reação de redução, por ser um material rico em carbono, contribui na formação das ligas ferro-carbono, e a segunda função é elevar a temperatura do alto-forno até o ponto de fusão do ferro gusa, e das escórias formadas, pela reação do calcário com a sílica que geralmente vem acompanhando o minério de ferro [17].

A composição química do ferro gusa é de aproximadamente 4% de carbono sob forma de cementita (Fe_3C), com algumas impurezas como silício, enxofre, fósforo e manganês. Além disso, o ferro gusa é um material duro e quebradiço, com baixa resistência mecânica, características essas que derivam do excesso de carbono [18].

O minério de ferro geralmente utilizado no processo é a hematita (Fe_2O_3), que possui um percentual de ferro que varia de 50 a 70%. Com objetivo de melhorar o rendimento do minério de ferro no alto-forno e aumentar a permeabilidade dos gases de redução, passa antes por um processo de beneficiamento chamado de sinterização ou pelletização, que consiste em um processo de aglomeração do minério de ferro, aumentando a superfície de contato do material. Para completar o processo, junto ao minério de ferro, são incluídos na carga do alto-forno o carbonato de cálcio (CaCO_3), principal constituinte do calcário, além do carvão mineral ou vegetal que são fontes de carbono e por último ar quente [18].

A Tabela 2.1 apresenta as principais formas de ocorrência do ferro na natureza, sendo geralmente encontrado sob forma de óxidos, carbonatos e sulfetos. Os óxidos são os mais utilizados no setor siderúrgico devido alto teor de ferro, em contrapartida, o sulfeto de ferro não é viável para a extração de ferro, pois, os sulfetos são prejudiciais aos aços.

Tabela 2.1. Ocorrência de ferro na natureza. Fonte: Romeiro (1997). Adaptado: Autor

	Substância	Nome Mineralógico	Percentual de Ferro
Óxidos	Fe ₃ O ₄	Magnetita	45 a 70 %
	Fe ₂ O ₃	Hematita	50 a 70 %
	Fe ₂ O ₃ . H ₂ O	Limonita	20 a 60 %
Carbonatos	FeCO ₃	Siderita	30 a 45 %
Sulfetos	FeS ₂	Pirita	40 a 50 %

A Tabela 2.2 apresenta as reações químicas que ocorrem no alto-forno. Tudo começa pela produção de energia e formação de monóxido de carbono (CO), que ocorre através da queima de carvão que fornece calor e monóxido de carbono para o processo, sendo que o CO é importante para a redução do minério. A oxidação do carbono ocorre próximo as ventaneiras, local onde ocorre a entrada de ar quente [18].

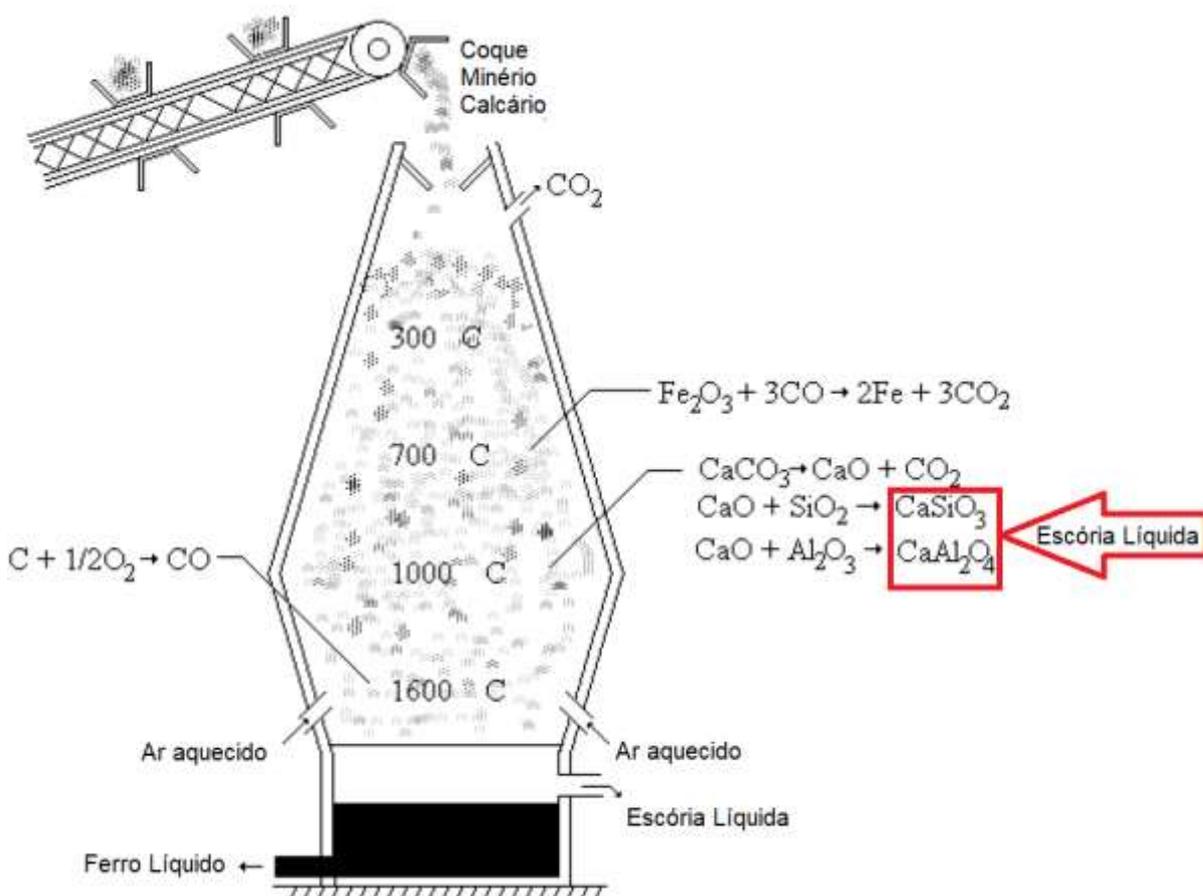
No processo de redução do ferro, o ferro do minério é reduzido a ferro metálico, através de processo de redução com o monóxido de carbono. Redução que, também, ocorre com o silício, fósforo e manganês, sendo praticamente todo o fósforo contido no minério de ferro segue junto à solução de ferro líquido. Por fim, na reação da escória, tem-se a produção do silicato de cálcio (CaSiO₃), que fica depositado no cadinho sobre o ferro gusa, evitando assim, a oxidação do mesmo [18].

Tabela 2.2. Reações do alto-forno. Fonte: Romeiro (1997). Adaptado: Autor

PRODUÇÃO DE ENERGIA E FORMAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO (CO)					
2C	+	O ₂	→	2CO	+ Energia
REDUÇÃO DO FERRO					
3Fe ₂ O ₃	+	CO	→	2Fe ₃ O ₄	+ CO ₂
Fe ₃ O ₄	+	CO	→	3FeO	+ CO ₂
FeO	+	CO	→	Fe	+ CO ₂
REDUÇÃO DO SILÍCIO, FÓSFORO E MANGANÊS					
Baixas Temperaturas					
2MnO ₂	+	C	→	2MnO	+ CO ₂
Altas Temperaturas					
2MnO	+	C	→	2Mn	+ CO ₂
SiO ₂	+	2C	→	Si	+ 2CO
P ₂ O ₅	+	5C	→	2P	+ 5CO
REAÇÃO DA ESCÓRIA					
		CaCO ₃	→	CaO	+ CO ₂
CaO	+	SiO ₂	→	CaSiO ₃ (Escória)	

A Figura 2.2 esquematiza o alto-forno e as principais equações de origem do ferro líquido e escória líquida. São, também, demonstradas as principais temperaturas de operação do alto-forno, de acordo com a região da estrutura. Como o objetivo do alto-forno é a obtenção de ferro líquido, a escória líquida é a mistura de todos os elementos que participaram da redução, além do material de desgaste das paredes refratárias do alto-forno.

Figura 2.2. Esquema do alto-forno siderúrgico. Fonte: Romeiro (1997). Adaptado: Autor

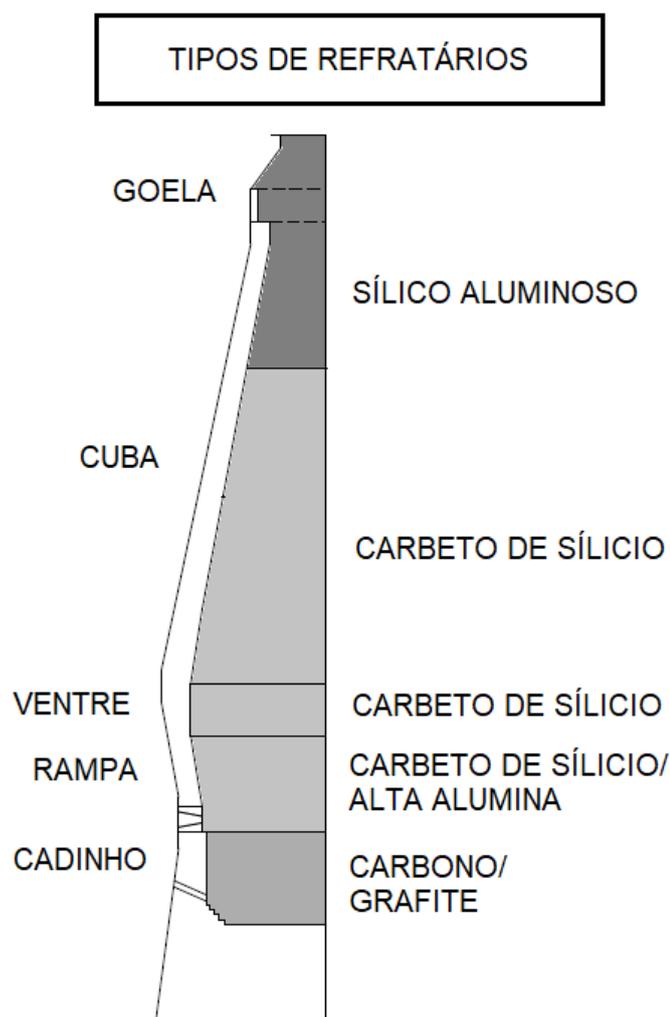


Observa-se na Figura 2.2, que a estrutura interna do alto-forno é constantemente exposta à elevadas temperaturas e, para suportar essas temperaturas, propiciar isolamento térmico da carcaça metálica que forma o reator e também a proteção do sistema de refrigeração do alto-forno, conhecido também como staves, cada região do alto-forno é revestida com um tipo específico de refratário, que pode ser composto por tijolos sílico aluminoso, de carbetos de silício ligado a nitreto, de carbetos de silício de liga direta e de tijolos aluminosos a base de Mulita. [19,20].

Os refratários aplicados no alto-forno devem possuir propriedades mecânicas adequadas para resistir ao impacto devido à carga e aos produtos, como alta densidade, baixa porosidade, baixa permeabilidade, estabilidade dimensional, baixa condutividade térmica, resistência mecânica, resistência à corrosão, resistência ao choque térmico [21].

A Figura 2.3 apresenta os tipos de refratários utilizados em cada região do alto-forno mostrando que, na região da goela têm-se refratários sílico aluminosos, a cuba e o ventre utilizam carbeto de sílcio, que também é aplicado na rampa junto com uma alta quantidade de alumina. Por fim, os refratários da região do cadinho, compostos por carbono e grafite, que possuem boa resistência ao ferro gusa e escória líquida, materiais extremamente nocivos à estrutura dos refratários [19].

Figura 2.3. Tipo de refratário usado em cada uma das regiões do alto-forno. Fonte: Dias (2011). Adaptado: Autor



Uma das preocupações na escolha do refratário é quanto aos mecanismos térmicos, mecânicos e químicos de desgaste.

Os desgastes térmicos ocorrem devido às variações de temperatura, que através das tensões residuais, geram diferentes taxas de expansão ou contração no material.

Quanto aos desgastes mecânicos, está relacionado com abrasão, erosão, compressão, gerados pela carga contida no alto-forno.

Por fim, o desgaste químico é a corrosão causada por causa das reações químicas que acontecem na *interface* refratária e carga do alto-forno [21].

Em busca de melhoria contínua dos processos, novos refratários estão sendo testados, para que o alto-forno possa operar por mais tempo sem necessidade de paradas, diminuindo a necessidade de trocas e reparos do revestimento refratário do alto-forno [21].

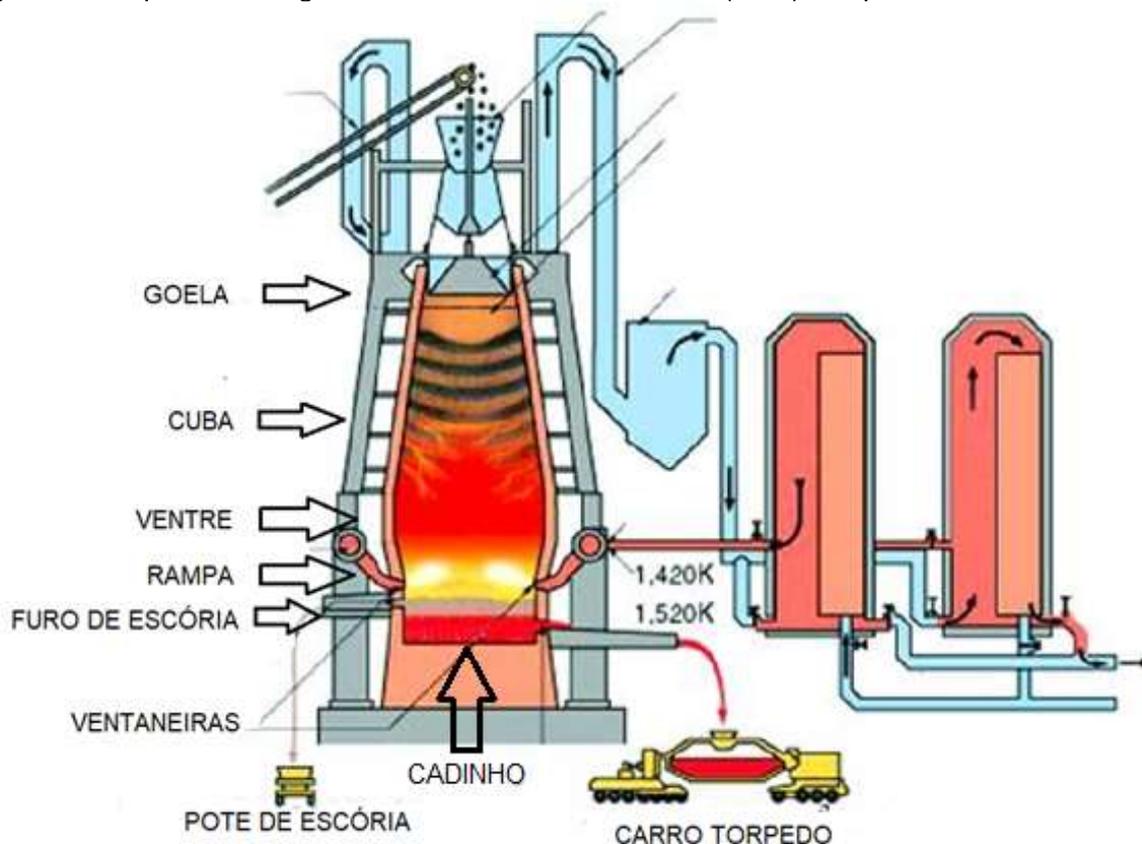
A Tabela 2.3 mostra os refratários que estão sendo utilizados atualmente como revestimento interno para diversos altos-fornos no Brasil, e qual a tendência de refratário para cada região do alto-forno.

Tabela 2.3. Tipos de refratários utilizados atualmente e tendências de refratários. Fonte: Vasconcelos (2017). Adaptado: Autor

REGIÃO DO ALTO-FORNO	REFRATÁRIO ATUAL	TENDÊNCIAS DE REFRATÁRIOS
Goela e Cuba	Sílico-Aluminosos (40% Al ₂ O ₃)	Coríndon, SiC-Si ₃ N ₄
Rampa	Mulita (60% Al ₂ O ₃)	SiC-Si ₃ N ₄
Ventaneira	Mulita (60% Al ₂ O ₃)	Mulita, SiC autoligado, AlCr
Cadinho	Bloco de carbono e Alta Alumina	Bloco de carbono e Alta Alumina

A Figura 2.4 apresenta o esquema dessas regiões do alto-forno, que é composto por goela, cuba, rampa, ventre e cadinho. Observa-se também as ventaneiras e o regenerador de calor, responsável por aquecer o ar que entra no alto-forno, permitindo assim, um menor consumo energético para o aquecimento do ar. Além disso, a Figura 2.4 ilustra o carro torpedo e o pote de escória.

Figura 2.4. Esquema das regiões do alto-forno. Fonte: Thomaz (2010). Adaptado: Autor



A cuba é uma estrutura de forma tronco-cônica, com a seção menor voltada para cima (indicada na Figura 2.4 como goela). Geralmente tem cerca de 25 metros de altura, considerando que a estrutura da cuba começa a partir da rampa, a altura total do alto-forno é cerca de 30 metros [17].

A cuba é revestida de tijolos refratários de grande espessura, devido ao desgaste excessivo ao qual a estrutura está exposta, a espessura da camada de refratário vai diminuindo conforme vai diminuindo a exposição da estrutura ao calor, sendo mais espessa na parte inferior e menor no topo [17].

A rampa, zona mais quente, além de possuir revestimento de refratário de carbetto de silício (SiC), exige também um resfriamento externo, que é feito através de chapas de ferro fundido que em seu interior circula água [17].

O cadinho é o local onde o metal fundido e a escória se acumulam, possuindo forma cilíndrica, construído em chapa grossa de aço, que em seu interior contém um revestimento espesso de material refratário composto basicamente silício e alumínio, ou blocos de carbono. Entre a estrutura de aço e o revestimento refratário são colocadas placas retangulares de ferro fundido, que contêm no seu interior tubos de

água que são responsáveis pelo resfriamento da parede do cadinho, assim como ocorre na estrutura da rampa, garantindo que o material do revestimento suporte as temperaturas elevadas e as pressões devidas ao peso da carga [17].

Na parte inferior do cadinho, está localizado o furo de corrida da gusa que, durante a operação do forno, permanece fechado com massa refratária colocada sob pressão. Por cima do furo de corrida da gusa, no meio da estrutura, situam-se os furos de corrida de escória. O furo de escória é o canal por onde será retirada a maior parte da escória e, caso o alto-forno possua um granulador, este estará logo após este furo. Por fim, na parte superior do cadinho, situam-se as ventaneiras, através das quais é soprado ar pré-aquecido e sob pressão para dentro do alto-forno [17].

A Figura 2.4 também ilustra o carro torpedo e o pote de escória. O carro torpedo é responsável pelo transporte do ferro gusa para aciaria, para produção do aço. Em algumas indústrias siderúrgicas, o pote de escória é utilizado no transporte da escória líquida que não foi para o granulador, que segue para pátios próprios para receber esse material, que será resfriado lentamente ao ar livre.

2.3 A ESCÓRIA DE ALTO-FORNO

A escória, como já citado neste trabalho, é formada basicamente a partir da fusão das impurezas do minério de ferro, juntamente com os elementos fundentes calcário e dolomita, que estão no sinter, e por fim, as cinzas do coque. Quando fundida, a escória apresenta densidade e insolubilidade menor que do ferro gusa, como consequência, ela irá sobrenadar, o que facilita a retirada da escória do alto-forno através de canais que a conduzem para o local de resfriamento [5].

Quando a escória líquida é submetida ao resfriamento rápido, é conhecida como escória granulada de alto-forno e sua composição é majoritariamente amorfa. Neste caso, está apta para ser utilizada como aditivos ou ligantes hidráulicos, características estas que advêm do seu comportamento termodinâmico instável e sua hidraulicidade latente que pode ser ativada [9].

A composição química da escória granulada tem como principais constituintes o óxido de cálcio (CaO), sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e óxido de magnésio (MgO), que correspondem em média a 97,3% do total da escória. Pode-se dizer então que,

as escórias de alto-forno são parecidas com as rochas metamórficas tipo silicíticas, levemente ácidas, com significativo teor de óxidos de cálcio e magnésio [5,12].

Entretanto, quando a escória é submetida ao resfriamento lento, recebe o nome de escória bruta de alto-forno, podendo ser britada ou utilizada como material inerte, substituindo materiais pétreos. A composição dessa escória é majoritariamente cristalina, tornando-a apta para ser aplicada como agregado, visto que o resfriamento lento gera carência de propriedades hidráulicas e estabilidade termodinâmica do material [9].

Quanto às principais fontes que formam a escória, têm-se as cinzas do coque, os produtos de oxidação, o material de desgaste da parede dos refratários do alto-forno, dentre outros materiais que participam do processo, mas não fazem parte da composição final do ferro fundido [22]. Tendo visto a diversidade de componentes possíveis para composição da escória, pode-se classifica-las também quanto ao índice de basicidade (BI), ou seja, a porcentagem mássica de óxidos básicos em relação a óxidos ácidos presentes na escória [23,24]. A formulação tradicionalmente usada para obter o índice de basicidade, chamada de Basicidade Binária, é a relação mássica [24]:

$$BI = \frac{W_{CaO}}{W_{SiO_2}} \quad (1)$$

Onde, W_{CaO} é a massa de óxido de cálcio na escória e W_{SiO_2} é a massa de sílica. Quando o BI é igual ou maior que 1, a escória é classificada como escória básica, possuindo atividade hidráulica suficiente para ser usada na indústria de cimento Portland ou na adição ao concreto. Caso contrário, essa escória é classificada como escória ácida, o que permite com que esse material seja utilizado em aplicações onde que a atividade hidráulica não é fundamental [25].

Em alguns casos, quando se tem altas concentrações dos MgO e P_2O_5 , o índice de basicidade é a relação mássica [26]:

$$BI = \frac{W_{CaO} + 1,4W_{MgO}}{W_{SiO_2} + 0,84W_{P_2O_5}} \quad (2)$$

Outro fator importante reside na fluidez da escória, visto que esta interfere diretamente no processo de extração do interior do alto-forno e no banho metálico, retirando os óxidos nocivos, e aglomerando as partículas estranhas que estão contidas no interior da massa de metal. Para que esse processo ocorra, deve-se adicionar calcário e fluorita à escória, materiais fundentes que, quando adicionados à carga, conseguem diminuir o ponto de fusão da escória, aumentando sua fluidez e sua capacidade de refino [22].

Uma forma elementar para verificar se a escória está realizando sua função no processo é a observação de sua coloração, que também é afetada pelo regime de resfriamento. A escória de coloração verde-escuro contém mais óxidos de ferro e manganês, conforme a coloração fica mais clara, aumenta-se a porcentagem de óxidos de cálcio e de magnésio, dessa forma há uma redução na quantidade total de óxido de ferro na escória. Além disso, a escória verde clara é lisa e compacta, quebradiça, e quando rompida, formam-se pedaços pontiagudos e cortantes [22,23].

À medida que aumenta a presença de FeO, a escória assume coloração marrom à preto intenso. Quando a escória apresenta coloração preta, indica aumento da porcentagem de FeO, com isso, ocorre também maior desgaste do material refratário, visto que o alto teor de FeO é equilibrado pela presença dos compostos SiO₂ e Al₂O₃ que estão presentes na parede refratária [23].

2.3.1 Composição química da escória de alto-forno

A composição química da escória de alto-forno depende do ferro gusa produzido, do minério usado e da operação do forno, podendo variar amplamente sua composição química. A Tabela 2.4 apresenta a composição química da escória granulada de alto-forno em diversos países, de acordo com as análises químicas realizadas nestes países, e publicadas por diversos autores, sendo importante ressaltar que as escórias de modo geral, apresentam frações de SiO₂ e CaO similares, grandes variações nas concentrações de Al₂O₃ e MgO [27].

Tabela 2.4. Composição química da escória de alto-forno em diversos países. Fonte: Pacheco (2017). Adaptado: Autor

COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%)										
ORIGEM	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	S	TiO ₂	MnO
Austrália	35,04	13,91	0,29	39,43	6,13	0,34	0,39	0,44	0,42	0,43
Canadá	35,30	9,90	0,60	34,70	14,60	0,30	0,40	1,00	0,50	-
China	36,23	9,76	1,99	39,40	10,50	-	-	-	0,70	-
Finlândia	36,00	9,00	1,30	41,00	8,00	-	-	1,10	0,90	0,85
Japão	35,40	12,90	0,30	41,80	6,80	0,26	0,38	1,00	1,65	0,42
Noruega	35,00	13,50	2,30	36,50	7,50	-	-	0,60	2,00	1,25
Suécia	35,30	9,40	1,10	39,70	10,03	0,98	-	1,16	0,72	0,98
USA	34,90	7,12	1,02	42,87	10,30	0,24	0,50	1,16	0,39	-
Reino Unido	34,20	11,30	1,17	41,60	8,21	0,26	0,40	0,48	0,77	0,25

Os quatro principais óxidos constituintes da escória granulada são óxido de cálcio (CaO), sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e óxido de magnésio (MgO). A alumina, o óxido de magnésio e a sílica derivam do desgaste do refratário e o óxido de cálcio provém da adição de calcário. Entretanto, uma fração da sílica se origina da areia aderente aos materiais da carga do alto-forno e das cinzas do coque [27].

A Tabela 2.5 apresenta a composição química de uma escória granulada de um alto-forno da ArcelorMittal Tubarão.

Tabela 2.5. Composições químicas típicas das escórias de alto-forno ArcelorMittal Tubarão. Fonte: Thomaz (2010). Adaptado: Autor

ÓXIDOS	COMPOSIÇÃO (%)
CaO	41,6
SiO ₂	33,65
Al ₂ O ₃	12,42
MgO	7,95
TiO	0,73
FeO	0,45

Comparando as Tabelas 2.4 e 2.5, pode-se observar que a quantidade de óxido de cálcio e de sílica presente nas escórias granuladas ao redor do mundo apresentam

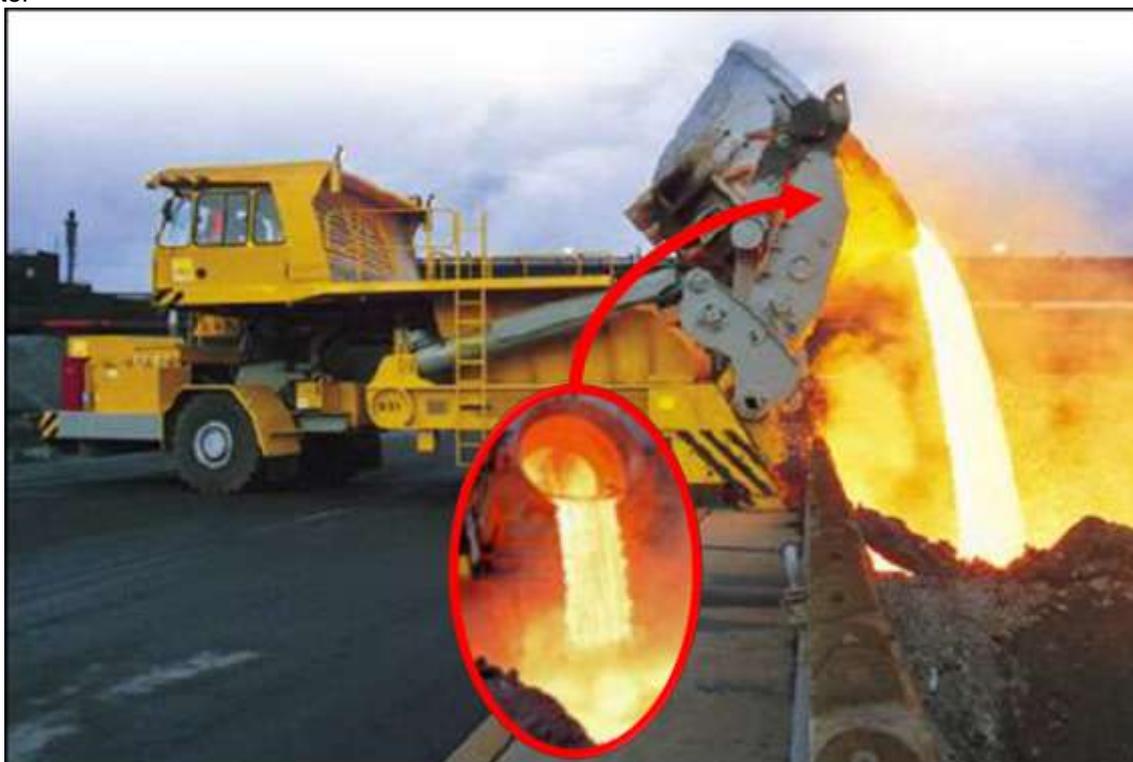
proporções similares aos da escória granulada da ArcelorMittal Tubarão, mostrando que a quantidade desses óxidos não varia significativamente. Entretanto, a proporção de outros óxidos como de magnésio e alumínio apresentam grandes variações de composição, isso ocorre devido ao tempo de operação do alto-forno, composição da parede refratária e a matéria prima usada para a produção de ferro gusa.

2.3.2 Resfriamento lento escória de alto-forno

O resfriamento lento da escória de alto-forno leva a um sólido estável, formado basicamente por silicatos cristalizados de cálcio (CaSiO_3), alumínio (Al_2SiO_5) e magnésio ($3\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$), e uma solução sólida de gehlenite C_2AS ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) e akermanite C_2MS_2 ($2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) [27].

Para que a escória seja resfriada lentamente, um dos métodos utilizados é vaziar o material no estado líquido em potes de escória, que são encaminhados para os pátios que estão preparados para recebê-lo e, dessa forma, a escória líquida é basculhada e resfriada ao ar livre, formando a já citada escória bruta de alto-forno, como pode ser observado na Figura 2.5.

Figura 2.5. Basculamento da escória bruta para resfriamento lento. Fonte: Thomaz (2010). Adaptado: Autor



Por ser um processo lento, os componentes da escória bruta de alto-forno formam distintas fases cristalinas, dessa forma não adquirem o poder de aglomerante hidráulico, visto que a característica de hidráulidade está diretamente ligada com a estrutura química do material, sendo a fase amorfa a que possui esta característica. A Figura 2.6 ilustra a escória bruta após o final do processo de resfriamento ao ar livre. Pode-se observar a semelhança com materiais pétreos, que são ilustrados na Figura 2.7 [28].

Figura 2.6. Escória bruta armazenada em pátios. Fonte: Thomaz (2010). Adaptado: Autor



Figura 2.7. Extração de Material pétreo. Fonte: Santiago (2018). Adaptado: Autor



2.3.3 Resfriamento rápido escória de alto-forno

Para formar a escória granulada de alto-forno, a escória líquida escoa do alto-forno a uma temperatura de cerca de 1500°C, é conduzida aos granuladores, onde é resfriada bruscamente através de jatos de água sob alta pressão, e, dessa forma, não há tempo suficiente para a formação de cristais. [9].

Com o objetivo de evitar a poluição atmosférica com H₂S e SO₂, a água jateada passa através de bocais especiais e o granulador deve ser um local totalmente fechado e com uma chaminé de ventilação. Uma tonelada de escória consome em média três metros cúbicos de água, sendo assim, a água deve ser recirculada diminuindo o impacto ambiental.

Nas Figuras 2.8 e 2.9 observa-se o funcionamento do granulador de escória de alto-forno, sem a presença da escória líquida, e com a presença da escória líquida, respectivamente.

Figura 2.8. Granulador de escória vazio. Fonte: Thomaz (2010). Adaptado: Autor

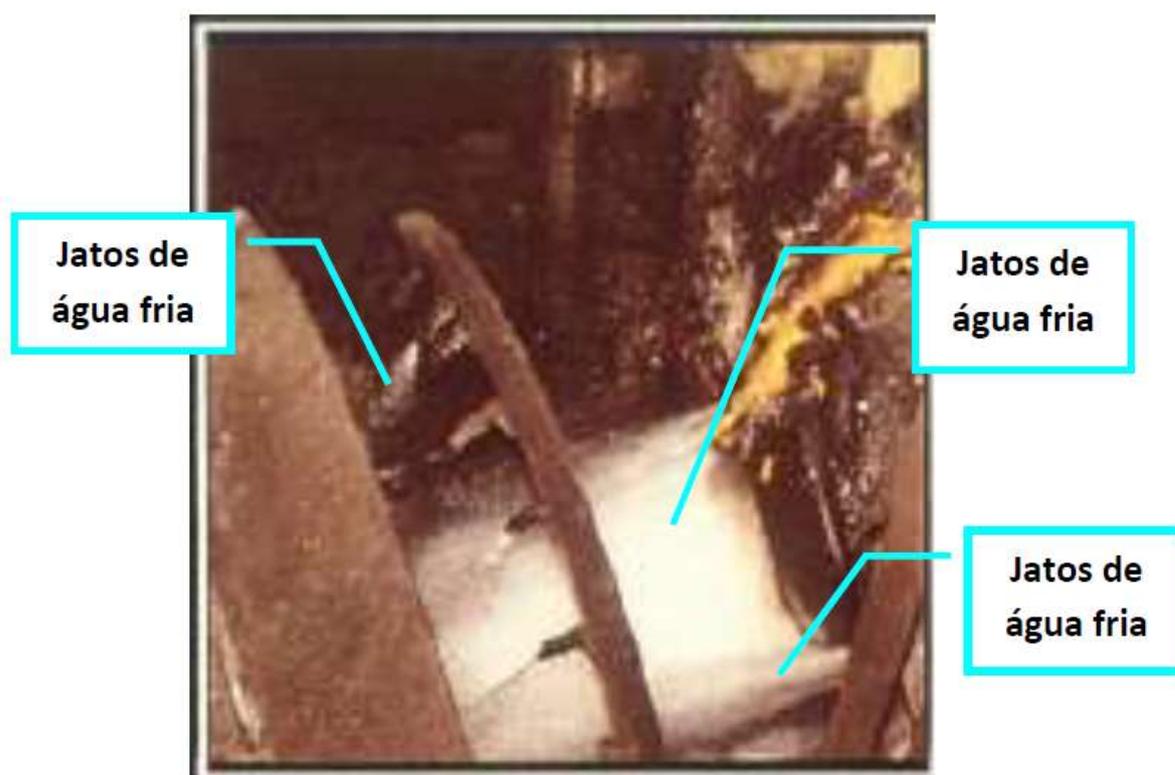
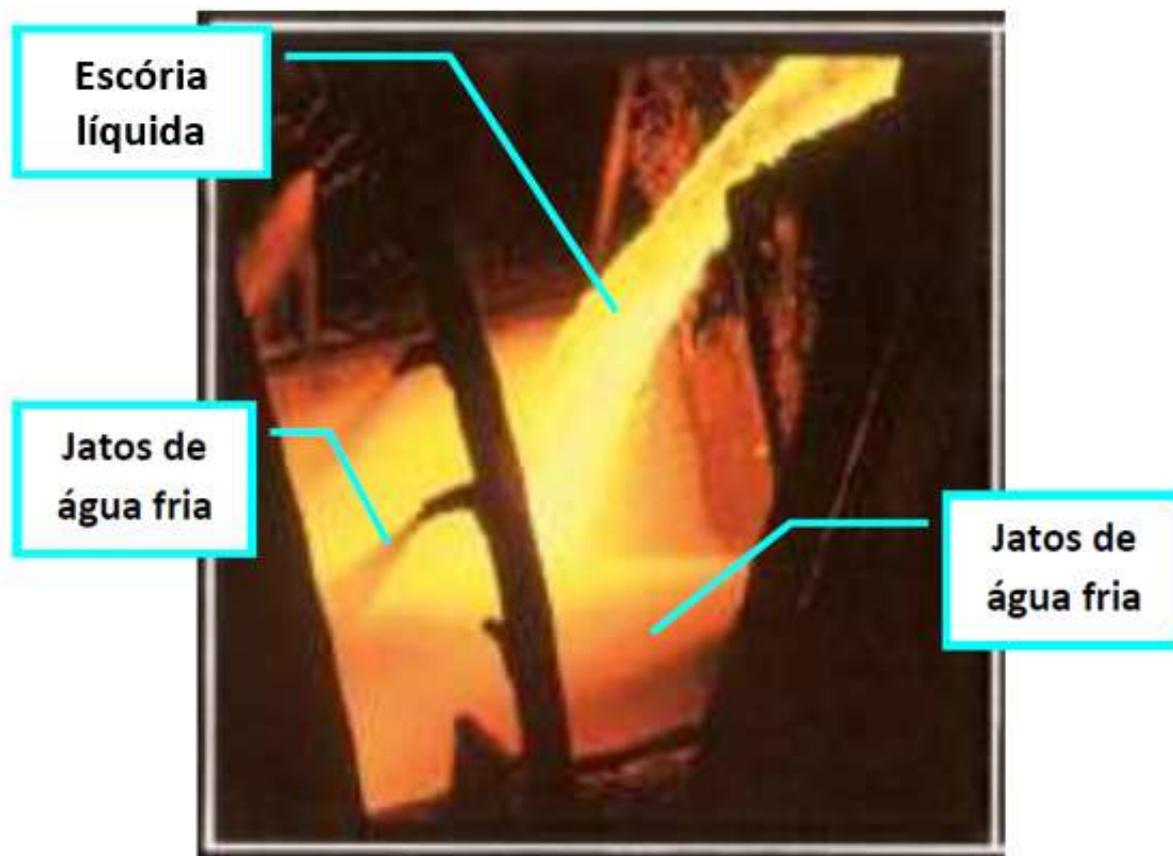


Figura 2.9. Granulador de escória em operação. Fonte: Thomaz (2010). Adaptado: Autor



Após passar pelo granulador, a escória se apresenta macroscopicamente semelhante a areia grossa, porosa, estrutura vítrea e com um tamanho máximo de partícula de 5 mm [5].

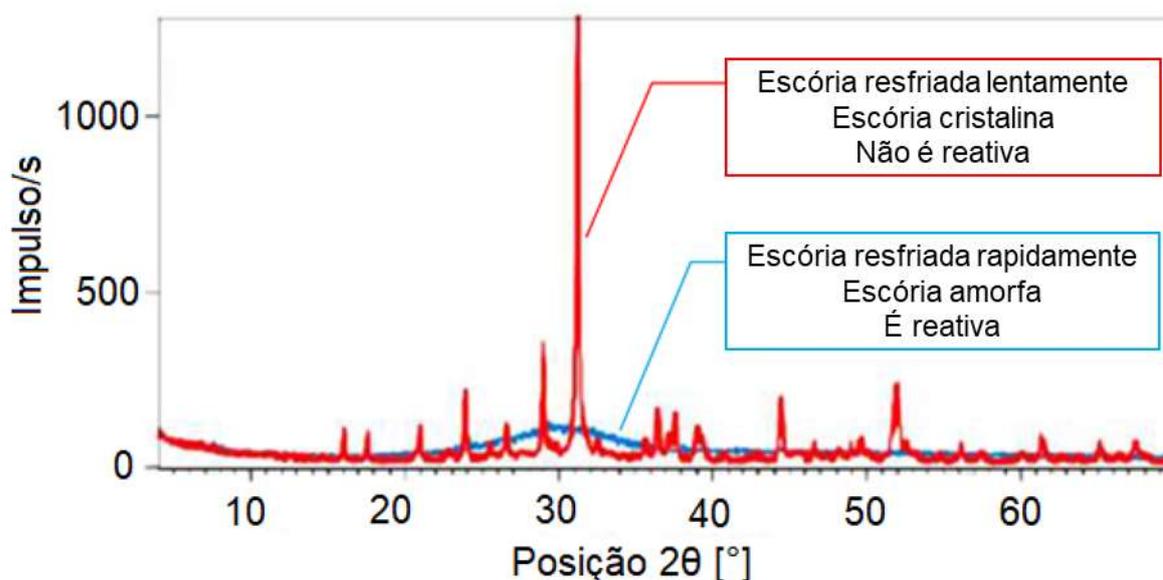
A Figura 2.10 apresenta duas escórias após serem resfriadas rapidamente com água, mostrando o efeito da temperatura da água utilizada no processo de granulação da escória. A escória granulada com água com temperatura máxima de 95°C, apresenta uma composição com estrutura 97% amorfa, entretanto, a escória que foi granulada com água a temperatura máxima de 50°C apresentou uma estrutura 100% amorfa [5].

Figura 2.10. Escórias granuladas de alto-forno. Fonte: Thomaz (2010). Adaptado: Autor



A Figura 2.11 mostra uma análise de espectros de raios X de duas amostras de escórias de alto-forno, que possuem a mesma composição química. A escória que é resfriada lentamente possui estrutura cristalina, sendo assim o seu espectro de raios X apresenta-se com picos característicos de uma microestrutura cristalina. Esta escória não é reativa quando em contato com a água, portanto, essa escória geralmente é aplicada como agregado inerte em pavimentação de estradas. Entretanto, a escória resfriada rapidamente possui estrutura amorfa, o seu espectro de raios X não apresenta picos característicos, sendo um material altamente reativo em contato com água [5].

Figura 2.11 Espectro de raio X. Fonte: Thomaz (2010). Adaptado: Autor



2.3.4 Aplicações da escória de alto-forno

Como já descrito anteriormente, a substituição parcial ou total do clínquer para fabricação do cimento Portland é a principal aplicação da escória granulada de alto-forno no mercado. Existem dois tipos de cimento que possuem adição de escória granulada em sua composição, o Cimento Portland II (CP II) que contém de 6 a 34% de escória granulada em sua composição e, o Cimento Portland III (CP III), que contém de 35% a 70% em massa de escória granulada [29,30].

A Tabela 2.6 apresenta as principais classificações de cimentos Portland produzidos no Brasil e o volume produzido de cada, no ano de 2013.

Tabela 2.6. Principais tipos de cimento Portland produzidos no Brasil. Fonte: Paula (2016). Adaptado: Autor

TIPO DE CIMENTO	ADIÇÕES	PRODUÇÃO EM 2013 (milhares de toneladas)
CP I - Cimento Portland Comum	S: 1 a 5% de adições	263
CP II – Cimento Portland Composto	E: 6 a 34% de escórias Z: 6 a 14% de cinzas pozolânicas F: 6 a 10% de fíler de calcário	41.249
CP III – Cimento Portland de Alto-forno	35 a 70% de escórias	9.405
CP IV – Cimento Portland Pozolânico	35 a 70% de cinzas pozolânicas	9.863

O principal motivo do uso da escória granulada de alto-forno como adição ou substituição do clínquer, é devido sua capacidade hidráulica, visto que esse material quando finamente moído e em contato com a água, endurece sozinho. Entretanto, vale ressaltar que o processo de cura do CP III é mais lento que do cimento Portland puro [31]. A escória granulada pode ser misturada com o cimento depois do processo de moagem ou junto ao clínquer. Para isso, a escória pode ser comprada separadamente, para que os produtores de concreto a utilizem como material cimentício suplementar.

Uma das vantagens da utilização da escória na produção de cimento é a redução da poluição emitida na produção do clínquer. A produção do clínquer implica na calcinação de calcário, processo esse que libera grande quantidade de CO₂,

responsável pelo efeito estufa. Além disso, quando se utiliza a escória ao invés de clínquer, a quantidade de combustível utilizada para a produção do cimento diminui significativamente, visto que a escória não precisa ser calcinada. Essa redução da emissão de poluentes, incluindo os sulfetos, variam de acordo com o teor de adição de escória [22]. Contudo, uma observação deve ser feita quando a escória é transportada por longas distâncias por via rodoviária, a redução na emissão de CO₂ é menor, visto que deve ser considerado a emissão de CO₂ do veículo responsável pelo transporte da escória [32].

A indústria de cimento é uma grande emissora de CO₂, responsável por 5% das emissões no mundo e 1,4% no Brasil, onde a substituição de 60% do clínquer por escória permite uma redução de CO₂ de 494 kg/ton cimento, sendo que o processo de produção do cimento produz de 700 a 1000 kg de CO₂ [32,33].

A adição de escória granulada provoca algumas melhorias nas características do concreto, no estado fresco garante uma mistura mais coesa e fluida, graças a melhor distribuição das partículas da escória granulada, que possuem superfícies lisas e absorvem pouca água. Quando solidificado, este concreto perde calor de forma mais lenta, devido à baixa velocidade das reações de hidratação da escória quando comparada as reações do clínquer, um fator fundamental em grandes peças de concreto, como barragens. Outros benefícios são, o controle da reação de álcali-agregado, que leva à destruição de estruturas expostas à umidade, e a melhora na resistência contra a penetração de cloretos, sulfatos e água salina, fatores limitantes nos concretos. Com essas melhorias, esse concreto possui maior resistência mecânica e durabilidade ao longo do tempo [32,34].

Uma nova vertente que está sendo estudada em países como Rússia, Ucrânia, Polônia e Canadá, é a produção de cimentos sem clínquer [32]. Neste processo, a escória granulada de alto-forno moída é misturada com alguns elementos, conhecidos como ativadores, permitindo então, a existência de cimentos livres de clínquer, visto que a escória granulada ocupa o lugar deste, produzindo então um cimento com características interessantes, como o baixo custo de produção e a resistência a corrosão marinha, entretanto, este cimento livre de escória possui baixa resistência mecânica inicial [35]. Dentre os ativadores se destacam a cal hidratada, misturas de cal e gipsita, a soda cáustica e os silicatos de sódio [32].

O mercado do cimento está diretamente ligado ao de construção civil, dessa forma as variações na quantidade de obras em andamento afetam diretamente no consumo da escória. Em situações normais o mercado de cimento supre a demanda do mercado de reciclagem de escória, entretanto, nos momentos de baixa produção de cimento, o setor reciclagem de escória granulada de alto-forno fica refém deste “único” consumidor, aumentando assim, a quantidade de material estocado.

Sabendo disso, pesquisadores ao redor do mundo buscam aplicações para a escória visto que, é um material com características interessantes para diversas aplicações. Uma dessas aplicações é a produção de agregados leves a partir da pelotização da escória líquida, um processo bastante comum na Inglaterra e no Canadá, onde este agregado já é produzido em escala comercial. No Brasil esse modelo de comercialização de agregados leves de escória granulada deve crescer, na medida que o uso de pré-moldado se generalize no meio da construção civil. Em algumas regiões da Europa tem-se o uso desse agregado na produção de blocos e lajotas de escória ativada com cal [32].

Outro setor produtivo de alta receptibilidade deste material é a indústria de cerâmicos, na produção de materiais de construção civil como revestimentos, fabricando assim, um material de baixo custo de produção. Em busca da proporção ideal que fizesse com que esta cerâmica tivesse boas características mecânicas, pesquisadores misturaram a escória granulada em frações de 30%, 50% e 70%, variando também as concentrações de caulim e areia, como pode ser visto na Tabela 2.7 [36].

Tabela 2.7. Amostras de cerâmicas para revestimentos com diferentes frações de escória granulada.

Fonte: Karamanova (2011). Adaptado: Autor

Material	Amostra A	Amostra B	Amostra C
Escória	30%	50%	70%
Caulim	30%	30%	30%
Areia	40%	20%	-

Uma das principais mudanças no processo produtivo dessa cerâmica foi a temperatura de sinterização, visto que o ponto de fusão da escória granulada é menor que o de materiais comumente usados na produção de revestimentos, diminuindo

assim o consumo energético. Além disso, a cerâmica produzida com escória granulada possui maior resistência à flexão e menor densidade, entretanto, o único resultado que apresentou reprodutibilidade foi para a fração de 30% de escória, sendo que tanto para 50% quanto para 70% não foi possível reproduzir amostras com as mesmas características [36].

A escória granulada pode ser usada também na substituição parcial ou total de caulim e do calcário, processo de produção de revestimentos que são especificamente para parede, popularmente chamado de azulejo, que através desse processo de reciclagem tem-se um material com quase 25% de aumento na força de queima e com o coeficiente de expansão térmica reduzida [37].

Além disso, a reciclagem ocorre também no processo de fabricação de pisos cerâmicos, que são produzidos a partir da mistura de escória granulada e argila, tem-se um material de cor em tons de terra e com propriedades interessantes, como ser altamente antiderrapante [38].

A composição química da escória e argila usadas na produção de pisos cerâmicos altamente antiderrapante está exposto na Tabela 2.8.

Tabela 2.8. Composição química da escória granulada e da argila. Fonte: Ozdemir (2007). Adaptado: Autor

ÓXIDOS	ESCÓRIA GRANULADA	ARGILA
	(%)	(%)
CaO	38,26	0,19
SiO ₂	37,26	57,20
Al ₂ O ₃	15,47	25,50
MgO	4,97	0,65
Fe ₂ O ₃	0,53	2,50
K ₂ O	0,63	3,00

Através da composição química da escória granulada e da argila, e com objetivo de buscar a melhor proporção entre esses dois elementos, pesquisadores fizeram as análises para seis misturas, sendo a proporção de cada mistura é apresentada na Tabela 2.9.

Tabela 2.9. Misturas de escória granulada com argila em diversas proporções. Fonte: Ozdemir (2007). Adaptado: Autor

Material	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
Escória	0%	20%	40%	60%	80%	100%
Argila	100%	80%	60%	40%	20%	0%

Com isso, tendo como base os resultados obtidos com às seis amostras, verificou-se que as amostras que apresentaram as melhores características foram as amostras 4, 5 e 6, que possuem características similares aos revestimentos vendidos no mercado como absorção de água acima de 10%, resistência a choques térmicos e boa resistência ao processo de congelamento e fusão cíclicos [38]. Sendo assim, esse é um processo que permite a reciclagem de uma grande quantidade de escória granulada.

Por fim, ainda na produção de revestimentos, tem-se a produção de telhas cerâmica, visto que a composição da escória granulada a caracteriza bem próximo de matérias primas de que são usadas na produção de telhas, como sílica, feldspato e argila [38].

A produção de lã de rocha pode ser obtida a partir da escória ainda em seu estado líquido, produzindo então um material com bastante aplicabilidade devido ao seu potencial de absorção acústica, isolamento térmico e proteção contra chamas. Ao substituir a matéria prima da lã de rocha, diminui-se também o impacto ambiental da mineração de rochas basálticas e a emissão de gases envolvidos neste processo de produção [32].

Pesquisas apontam para a possibilidade de aplicar a escória granulada na fabricação de moldes para o setor de fundição. O objetivo é a substituição total ou parcial da areia fundição, com o objetivo de apresentar um novo material para fabricação de molde. Os resultados mostraram que a escória granulada se mostra eficiente quando comparada com a areia de fundição, podendo ser usada parcialmente ou até mesmo em larga escala [34].

As Figuras 2.12 e 2.13 mostram que a areia de fundição e a escória granulada possuem aspectos visuais semelhantes, o que estimulou pesquisadores a reciclar a escória no processo de fundição, e aplicando-a à mesma função que a areia de fundição [40].

Figura 2.12. Areia de fundição. Fonte: Murphy (2016). Adaptado: Autor



Figura 2.13. Escória granulada de alto-forno. Fonte: Murphy (2016). Adaptado: Autor



Devida a semelhança da escória granulada de alto-forno com a areia de fundição, a mesma se mostra eficiente na substituição parcial ou total da areia na composição do concreto. É possível que, neste concreto obter-se-á uma redução da quantidade de cimento e água utilizados na mistura e apresenta uma melhoria na resistência à tração. Vale destacar a possível redução de custo desse concreto visto o menor consumo de água e cimento [41].

Com intuito de aumentar o valor agregado na reciclagem da escória granulada, é na produção de compósitos de polímeros de fibra de vidro, reforçados com escória granulada de alto-forno e deve ser moída em até 5 nanômetro, sendo usada para fabricar peças usando a técnica de Hand Lay-up, processo simples e antigo, que

consiste em aplicar este material manualmente num molde aberto, na forma de manta. Os resultados mostram ser possível observar um aumento nas propriedades mecânicas da fibra de vidro de acordo com o aumento da porcentagem de escória de alto-forno, sendo que, entre as porcentagens de escória de alto-forno testadas, a amostra que continha 15% de escória foi a que apresentou as melhores propriedades [42].

Além disso, no ramo da biomedicina, tem-se o uso da escória granulada no processo de produção de cerâmicas de vidro à base de fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), cuja composição química é apresentada na Tabela 2.10. No mercado essas cerâmicas são conhecidas por serem bioativas e biocompatíveis em aplicações de substituição óssea, dentária e aplicações ortopédicas. Além disso, existem as aplicações optoeletrônicas que derivam das propriedades químicas e semelhança cristalográfica com a estrutura da apatita do osso [43-45].

Tabela 2.10. Composição química da cerâmica de vidro à base de fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$). Fonte: Denry (2012). Adaptado: Autor

SUBSTÂNCIA	COMPOSIÇÃO (%)
SiO_2	30,5
Al_2O_3	15,9
CaO	14,4
MgO	13,8
P_2O_5	11,4
K_2O	5,8
F	4,9
Na_2O	2,3
Nb_2O_5	1,0

Ainda sobre o uso de cerâmicas de vidro à base de fluorapatita, foram realizadas análises usando 60% de rejeitos de fluorita (CaF_2) e 40% de escória granulada de alto-forno, produzindo assim, um material vitrocerâmico com alto teor de sílica (SiO_2) e fluorita (CaF_2), que apresentou uma melhor formação da fase cristalina diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), além de melhorar as propriedades físicas do material [46].

Pesquisas mais recentes, buscam aplicações com maior valor agregado para a escória, uma dessas aplicações é a construção de uma membrana cerâmica à base de escória de alto-forno ativada por álcali, que é aplicada no processo de separação da água presente no etanol [47].

Observa-se então que, existem diversas aplicações para reciclagem a escória granulada, entretanto, pesquisas apontam ser possível aproveitar o potencial calorífico da escória, visto que esse material quando granulado a altas temperaturas, evapora uma grande quantidade água que pode ser usada no processo de geração de energia [39,48].

Um dos projetos que buscam esse aproveitamento térmico é o granulador a seco de escória de alto-forno, que através de um sistema fechado, consegue aproveitar o potencial térmico da escória líquida no processo de granulação do material, além de produzir uma escória granulada com características semelhantes à escória que é resfriada com água [48].

As Figuras 2.14 e 2.15 mostram dois diagramas granuladores a seco de escória, onde que a escória líquida cai sobre um copo rotativo que lança o material contra uma parede a qual em seu interior circula água resfriada. Ao colidir com a parede, a escória começa a se resfriar e formar particulados, que caem sobre uma superfície a qual possui um sistema de circulação de ar, que ajuda também no processo de resfriamento [48].

Por apresentarem sistemas fechados, o ar aquecido pode ser usado em sistemas de recuperação de calor, como na Figura 2.14, ou também para o pré-aquecimento de combustíveis, como na Figura 2.15, permitindo maior eficiência do sistema.

Figura 2.14. Diagrama de um sistema de granulação de escória à seco com geração de vapor. Fonte: Smith (2017). Adaptado: Autor

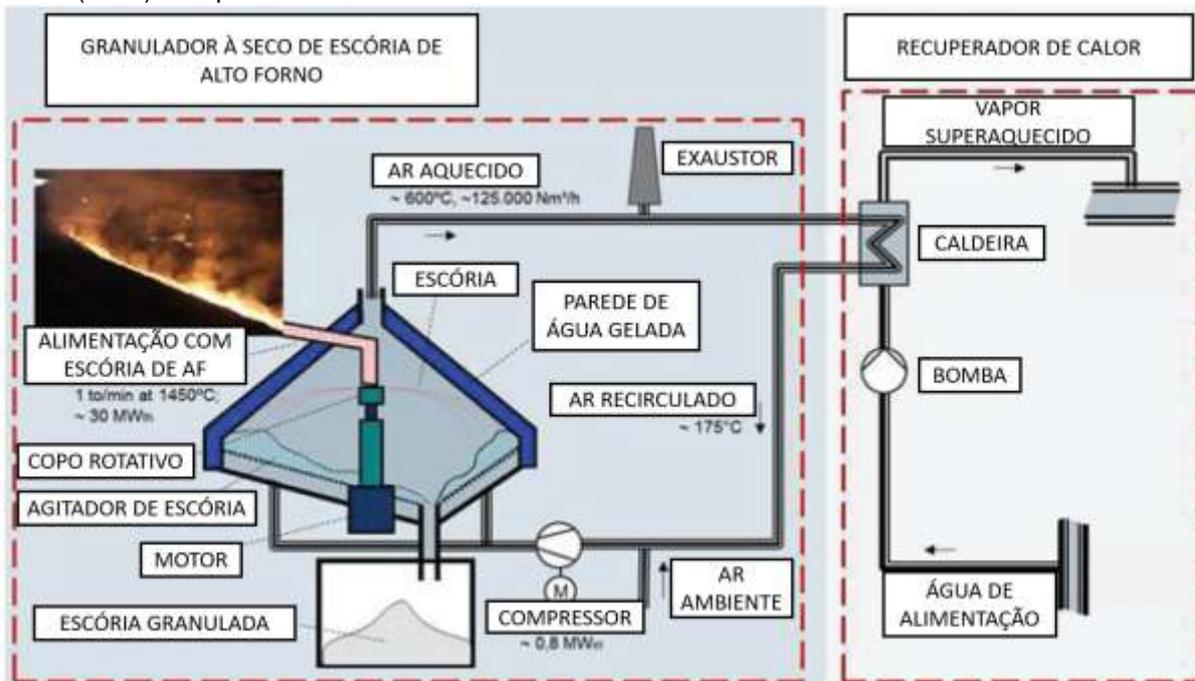
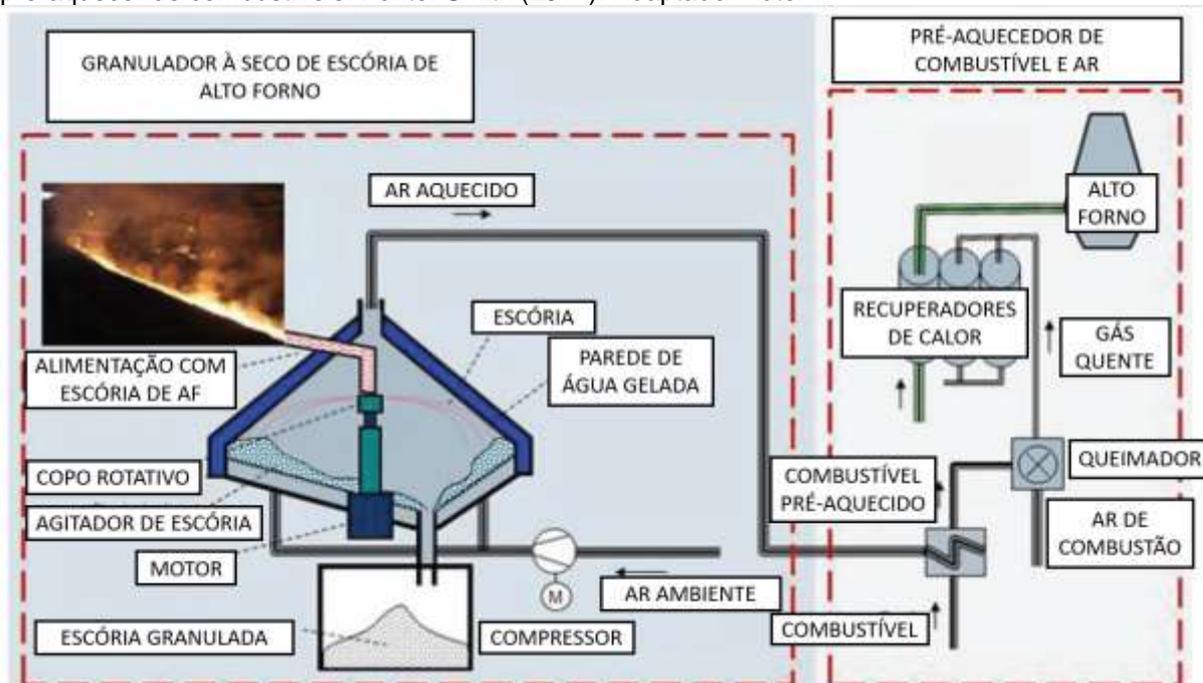


Figura 2.15. Diagrama de um sistema de granulação de escória à seco com geração de vapor para pré-aquecer de combustíveis. Fonte: Smith (2017). Adaptado: Autor



De acordo com as pesquisas, uma outra possibilidade seria a conversão de energia térmica em elétrica através de turbinas e geradores, que poderiam gerar cerca de 6,5 MW, isso considerando um fluxo de escória líquida de 1 ton/min [48].

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este capítulo, restringe-se em descrever a metodologia aplicada na realização da análise física das escórias de alto-forno, feita por meio da análise granulométrica, e, também, da análise química das escórias de alto-forno, obtida através da fluorescência de raios X.

3.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A análise granulométrica é o processo onde são obtidas as dimensões das partículas que constituem as amostras, e logo após, é feito o tratamento estatístico destas informações. Basicamente, neste processo determina-se a dimensão das partículas da amostra e avalia-se a distribuição destas de acordo com a massa retida em cada classe dimensional. Nessa análise, obtêm-se importantes informações das amostras, sabendo-se a procedência das amostras, como deve ter sido realizado o transporte e também quais foram os ambientes deposicionais desse material.

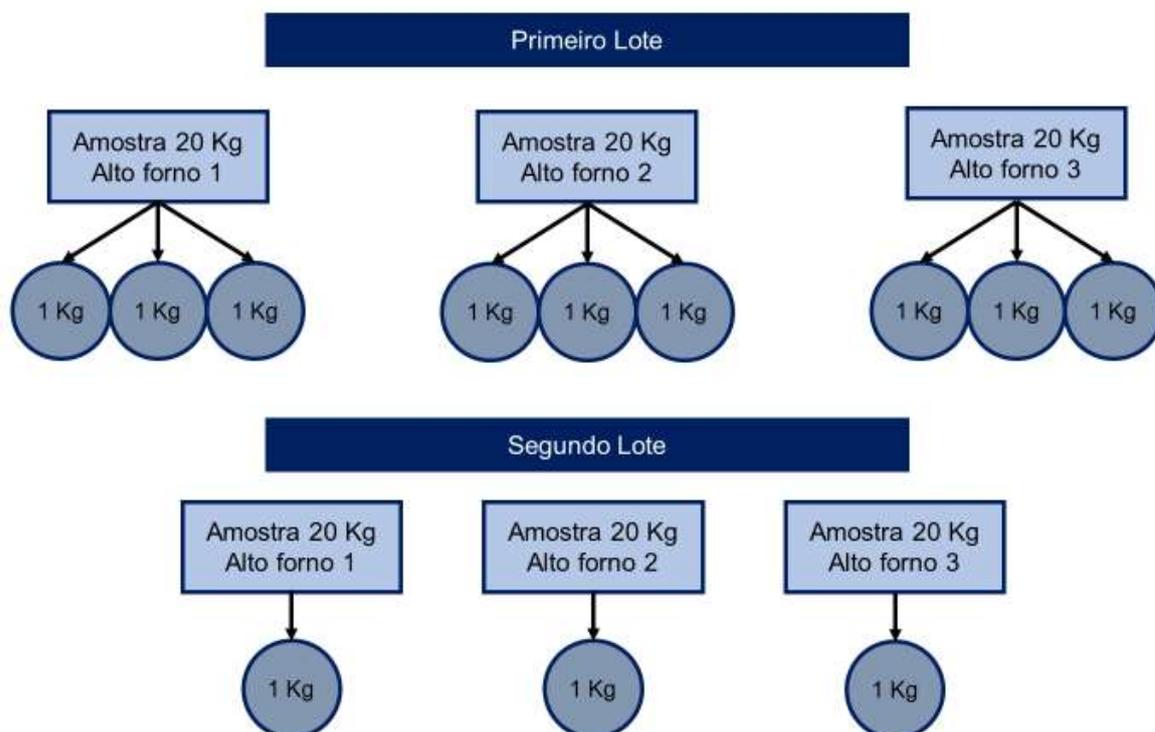
Para estudar a distribuição granulométrica das partículas que constituem um sedimento é preciso utilizar uma escala. As primeiras escalas utilizadas foram as mais evidentes, lineares e aritméticas. Porém, constatou-se que estas escalas não eram as mais apropriadas para obter bons resultados [28]. Quando se estuda a distribuição das dimensões das partículas com base em escalas geométricas ou logarítmicas, observa-se que a maior parte das populações obedece à distribuição do tipo gaussiano, também conhecidas como distribuições normais [49].

Para realizar a caracterização granulométrica de escórias granuladas oriundas de altos-fornos, foram cedidas pela ArcelorMittal amostras dos três altos-fornos. Para a primeira análise granulométrica, as três amostras de 20 kg cedidas para análise foram coletadas no mês de janeiro de 2018, de acordo norma ABNT 10.007 [50]. Dessas amostras de 20 kg, foram separadas nove frações de 1 kg cada, sendo três amostras para cada um dos altos-fornos.

Entretanto, buscando identificar variações de composição e maior aleatoriedade na composição do material coletado, 180 dias após a primeira coleta, exatamente no mês de julho de 2018, foram cedidas três novas amostras de 20 kg para cada um dos três altos-fornos e, dessa amostra, foram retiradas três frações de

1 kg cada para análise. Para facilitar o entendimento, a Figura 3.1 esquematiza como foram feitas as amostragens dos materiais cedidos.

Figura 3.1. Fluxograma da seleção das amostras. Fonte: Autor.



Com isso, na análise granulométrica deste trabalho, foram avaliadas quatro amostras para cada um dos altos-fornos estudados, que teve como o objetivo aumentar a variação de materiais analisados, de forma a garantir a replicabilidade dos resultados obtidos.

Para realizar este estudo foi estipulado um plano de amostragem tendo como referência a norma NBR 7181/84 [51], usando os seguintes equipamentos:

- Estufa capaz de manter a temperatura entre 105°C e 110°C;
- Balança com resolução 0,01g;
- Cápsulas para determinação de umidade;
- Jogo de peneiras;
- Agitador de peneiras e dispersor elétrico;
- Termômetro;
- Cronômetro;
- Escova com cerdas metálicas.

Para iniciar o processo de análise granulométrica, deve-se garantir que as amostras não possuam umidade, o que pode ser obtido levando-as à estufa, isto é fundamental, pois, quando a escória está com umidade, aumenta o grau de dificuldade no processo de peneiramento fino, visto que a agregação das partículas entope os poros das peneiras. Sendo assim, este material foi seco em estufa por 24h a 110° C antes de seguir para o peneiramento.

Após as amostras estarem secas, foram primeiramente peneiradas usando o peneirador elétrico da Pavifest® modelo I-1016-A. De acordo com a norma NBR 7181/84, a análise granulométrica finaliza-se somente quando a quantidade de amostra passante é menor que 1% da escória retida, o que não é obtido apenas com o peneirador elétrico. Sendo assim todas as amostras ficaram 20 minutos no peneirador elétrico e após esta etapa as amostras são peneiradas manualmente, peneira por peneira, a fim de obter resultados que respeitem a norma NBR 7181/84.

No processo de peneiramento manual, avalia-se a quantidade de material retido, peneira por peneira, passando de granulometrias maiores para menores. Para que possa ser considerada finalizada a análise em uma peneira, verifica-se a cada cinco minutos a relação entre a quantidade de material passante e a quantidade de material retido na peneira. Quando a quantidade de material passante for menor que 1% do material retido, pode seguir a análise em peneira de menor granulometria, caso contrário, continua-se o peneiramento na peneira de mesma granulometria até que a quantidade material passante seja menor que 1%.

Ao fim do processo de peneiramento, a escória granulada ficou separada em embalagens e dividida de acordo com as frações granulométricas como pode ser observado nas Figuras 3.2 a 3.4.

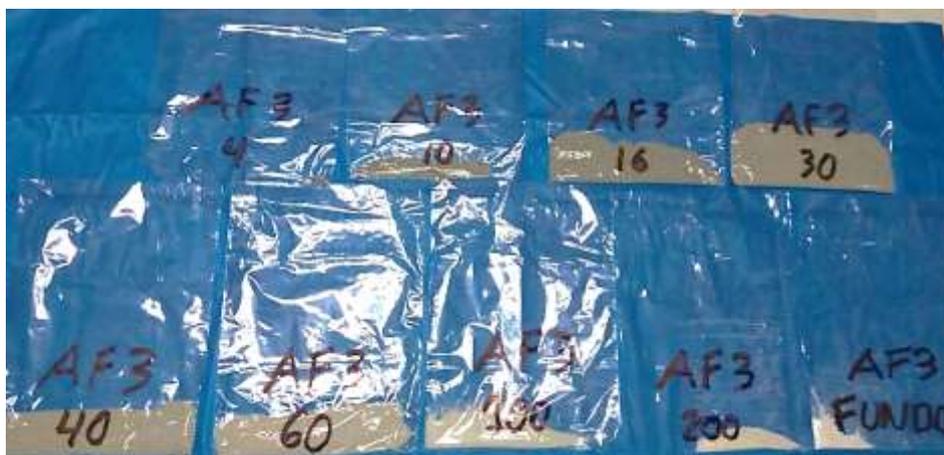
Figura 3.2. Amostras do alto-forno 1 separadas de acordo com as frações granulométricas. Fonte: Autor



Figura 3.3. Amostras do alto-forno 2 separadas de acordo com as frações granulométricas. Fonte: Autor



Figura 3.4. Amostras do alto-forno 3 separadas de acordo com as frações granulométricas. Fonte: Autor



Os números escritos nas embalagens indicam a granulometria das peneiras de acordo com o padrão ABNT e a comparação deste padrão com a escala métrica está contida na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Correlação entre o padrão ABNT e o tamanho em micron. Fonte: Autor

Peneira (ABNT)	Peneira (Micrometros)
4	4750
10	2000
16	1180
30	600
40	425
60	250
100	150
200	75
Fundo	<75

As amostras de escória granulada permaneceram separadas, para serem analisadas de forma individual, tendo como objetivo verificar divergências ou convergências de resultados existentes entre as frações granulométricas.

Entretanto, antes de ser realizada a análise química semi-quantitativa, estas amostras passaram pelo moinho de argolas, para que todas as frações ficassem com partículas de mesmo tamanho, aumentando, assim, a precisão dos resultados da análise.

3.2 MOINHO DE ARGOLAS

As amostras separadas em frações foram encaminhadas para o Laboratório de Materiais de Construção Civil da Universidade Federal do Espírito Santo (LEMAC – UFES), onde cada fração da amostra foi moída em um moinho de argolas durante 40 segundos. A metodologia usada neste processo foi escolhida de forma similar àquela usada para determinar o tamanho das partículas do cimento Portland regulamentada pela norma NBR 11579 [52].

Para realizar este procedimento foi estipulado um plano de amostragem tendo como referência a norma NBR 11579, usando os seguintes equipamentos:

- Estufa capaz de manter a temperatura entre 105°C – 110°C;

- Balança com resolução 0,01g;
- Peneira de 75 micrometros;
- Pincéis;
- Flanela;
- Cronômetro.

A amostra deve ser colocada nos locais indicados pelas setas vermelhas que estão evidenciadas na Figura 3.5. Quando o moinho entra em operação, o movimento circular das peças metálicas, faz com que a partir de colisões diminua-se o tamanho das partículas da amostra.

Figura 3.5. Porta amostra do moinho de argolas. Fonte: Autor



O moinho de argolas, ao ser ligado, basta apenas quarenta segundos para que ocorra a moagem das amostras e que assim possa ser coletado o material moído. Com o objetivo de garantir uma uniformidade do particulado, todas as amostras deste trabalho foram passadas por uma peneira de 75 micrometros após o processo do moinho de argolas, garantindo assim, que todas as amostras possuam partículas com tamanho menor que 75 micrometros.

Um dos possíveis problemas observados neste processo de moagem é a contaminação das amostras através de resíduos deixados por testes anteriores na

porta amostra. Sendo assim, sempre antes de realizar o experimento, deve observar se não existe contaminação, e caso verifique inconformidades, realizar a higienização e secar em estufa, a fim de eliminar possível umidade no recipiente.

As amostras que foram preparadas para a análise de fluorescência de raios X no moinho de argolas foram separadas em tubos de Eppendorf® que garantiram que estas amostras não fossem misturadas ou contaminadas.

As Figuras 3.6 a 3.8 mostram o comparativo das amostras antes e depois da moagem no moinho de argolas. Observa-se que as amostras possuem uma leve flutuação na coloração de acordo com a fração analisada e isto será um dos pontos abordados com mais detalhes no próximo capítulo, resultados e discussões.

Figura 3.6. Comparação das amostras do alto-forno 1 que foram separadas de acordo com as frações granulométricas mostrando o antes e depois do moinho de argolas. Fonte: Autor

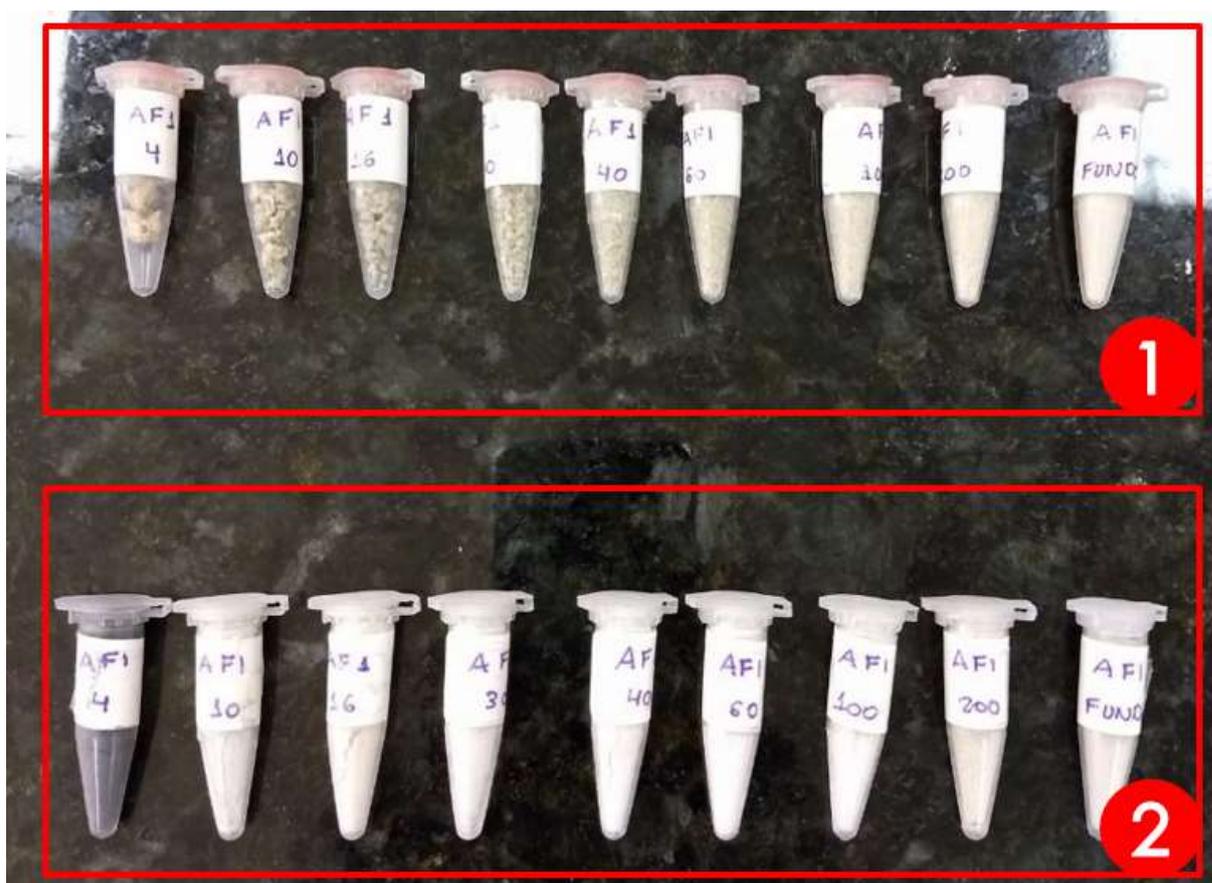


Figura 3.7. Comparação das amostras do alto-forno 2 que foram separadas de acordo com as frações granulométricas mostrando o antes e depois do moinho de argolas. Fonte: Autor



Figura 3.8. Comparação das amostras do alto-forno 3 que foram separadas de acordo com as frações granulométricas mostrando o antes e depois do moinho de argolas. Fonte: Autor

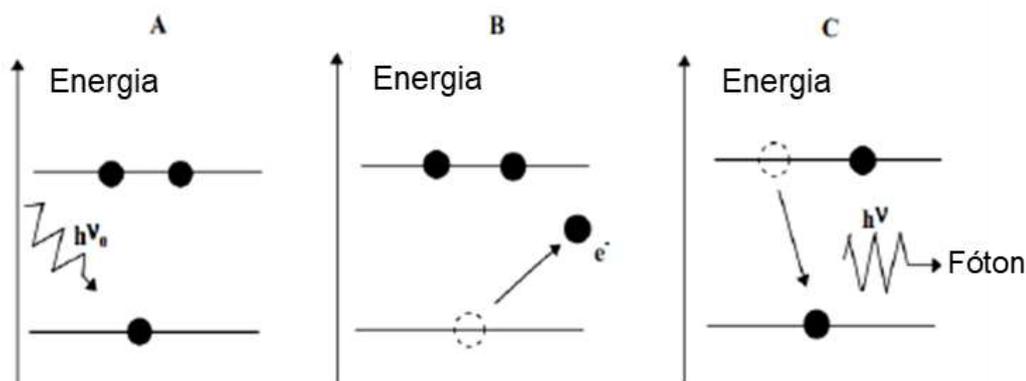


3.3 ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A análise de fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva baseada na medida da intensidade dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos constituintes de uma amostra. Através desta técnica pode ser feita uma análise qualitativa e semi-quantitativa sobre a constituição do material definindo a fração relativa de cada elemento que compõe a amostra. Essa técnica analítica permite obter informações sobre a composição elementar da amostra, sendo normalmente detectados elementos com número atômico maior que o Oxigênio [53].

Na Figura 3.9 mostra as etapas do processo de análise de fluorescência de raios X, onde que através da interação por efeito fotoelétrico, o fóton incidente é completamente absorvido pelo átomo do material e um elétron é ejetado, deixando um buraco [53].

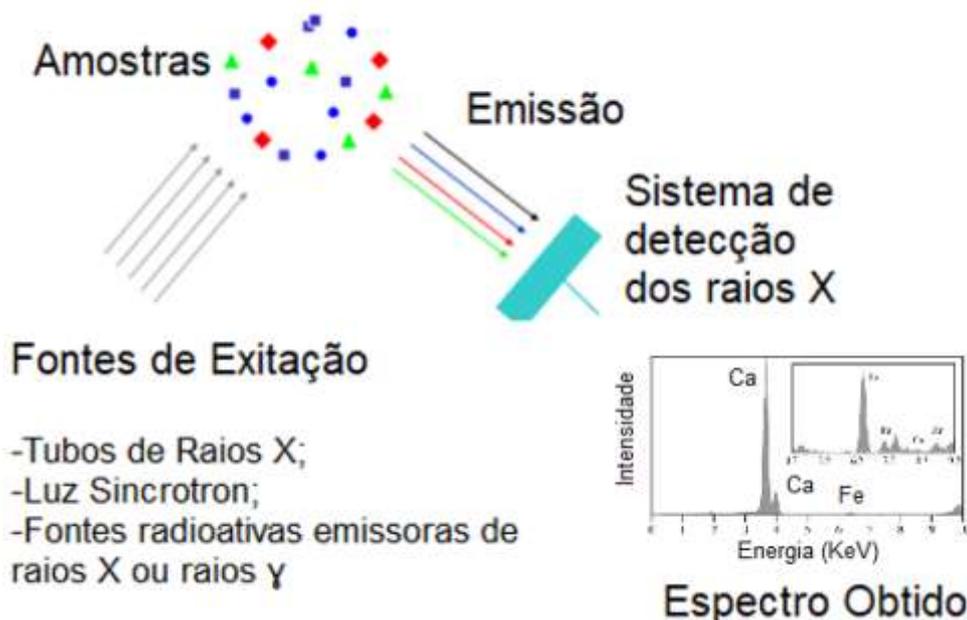
Figura 3.9. (A) Fóton incidente chega ao átomo, (B) Elétron de camada interna é ejetado deixando vacância, (C) Elétron de camada mais energética decai e ocupa a vacância emitindo fluorescência. Fonte: Neto (2017). Adaptado: Autor



Para que ocorra a produção de raios X característicos, raios que indicam qual o elemento está na amostra, é necessário retirar elétrons localizados nos níveis mais internos dos átomos. Sendo assim, a energia mínima para retirar esse elétron deve ser superior à energia de ligação do elétron nesse nível. Essa energia é conhecida como energia de ligação eletrônica [53].

Como resultado desta transição, pode ocorrer uma liberação de energia na forma de um fóton, que são detectados e assim torna-se possível a leitura dos elementos constituintes da amostra. Na Figura 3.10 têm-se as etapas do processo de análise de fluorescência de raios X.

Figura 3.10. Etapas básicas da análise por fluorescência de raios X. Fonte: Neto (2017). Adaptado: Autor



O primeiro espectrômetro utilizado para a análise da escória granulada foi o Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por energia dispersiva (XRF/EDX), modelo EDX-720/800HS da SHIMADZU, equipado com tubo de raios X de Ródio (Rh), para análise elementar (faixa de Na - U), com recipiente para amostras de tamanho de até 300 mm (diâmetro) x 150 mm (altura), além de trocador automático de colimadores, sistema de câmera CCD para visualização de amostra, motor acionador de carrossel para amostras líquidas e sólidas, que pertence ao laboratório do Departamento de Engenharia Ambiental da UFES [53].

O segundo espectrômetro utilizado para a análise da escória granulada foi o espectrômetro de fluorescência de raios X da PANalytical, modelo Zetium, equipado com tubo de 4 kW, cristais analisadores (PX-1, PX-8, PX-10, LiF220, LiF420, PE, GE, InSb), detectores de fluxo, xenônio (duplex) e cintilação, filtros de alumínio de 200 e 750 μ m e latão de 100 e 400 μ m, colimadores de 150, 300 e 700 μ m e máscaras de 28mm e 34mm, canal com detector de EDS (SSD) acoplado ao equipamento, atenuadores 0,36, 0,60 e 3,0mm no canal de EDS, análise em vácuo e em atmosfera de hélio, equipamento este que está em comodato com a Malvern Panalytical com o Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo [54].

Para essa segunda análise, as concentrações dos elementos foram obtidas a partir de análise de fluorescência de raios X, em amostras prensada e no vácuo. Além disso, antes de realizar a medição, a perda ao fogo (PF) foi efetuada a 1.020°C por duas horas e as concentrações finais foram normalizados a 100%

O Laboratório de Caracterização Tecnológica da USP que realizou as medições, dispõe de mais 300 materiais de referência certificados, dentre eles, rochas, solos e minérios, garantido assim, maior precisão e validação dos resultados obtidos nas análises [54].

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

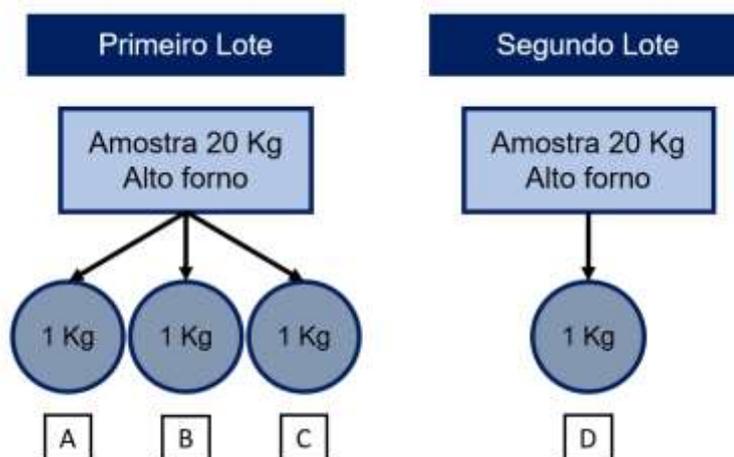
Após a apresentação dos métodos experimentais realizada no capítulo anterior, pode ser entendida a metodologia aplicada para a análise física e química da escória granulada de alto-forno, neste capítulo serão analisados os resultados obtidos após as análises e, serão feitas sugestões para futuros estudos sobre as possíveis aplicações do material.

4.1 ANÁLISE DE GRANULOMETRIA

A análise granulométrica é a primeira etapa a qual foram submetidas as amostras, nesta etapa elas são classificadas em faixas granulométricas e caracterizadas de acordo com as dimensões das partículas da amostra. Para isto, como já explicado anteriormente, foram coletadas 1 (uma) amostra de 20 kg em cada um dos três altos-fornos. De cada uma dessas amostras, foram retiradas três amostras de 1 kg cada, de diferentes pontos de coleta da amostra de 20 kg. Durante as análises, percebeu-se que as variações da quantidade de material retido em cada uma das peneiras, das 3 amostras do mesmo alto-forno, foram pouco expressivas.

Sendo assim, após 180 dias da primeira coleta foi retirada 1(uma) nova amostra de 20 kg para cada um dos três altos-fornos, e como já havia sido constatado que a diferença na quantidade de material retido em cada uma das peneiras é pouca expressiva, dessa vez, foi retirada apenas uma amostra de 1 kg, da amostra de 20 kg, de cada alto-forno. A Figura 4.1 esquematiza a seleção das amostras, porém, deve-se lembrar que este processo de retirada de amostras foi feito igualmente para cada um dos três altos-fornos.

Figura 4.1. Fluxograma da seleção das amostras para um alto-forno qualquer. Fonte: Autor.



As Figuras 4.2 a 4.4 apresentam os resultados da análise granulométrica, mostrando as distribuições granulométricas separadamente em cada um dos três altos-fornos. As amostras identificadas como Amostra A, Amostra B e Amostra C, foram coletadas no primeiro lote, ao passo que a Amostra D, fora coletada no segundo lote, 180 dias depois da primeira coleta.

Figura 4.2. Distribuição granulométrica da escória granulada do alto-forno 1. Fonte: Autor

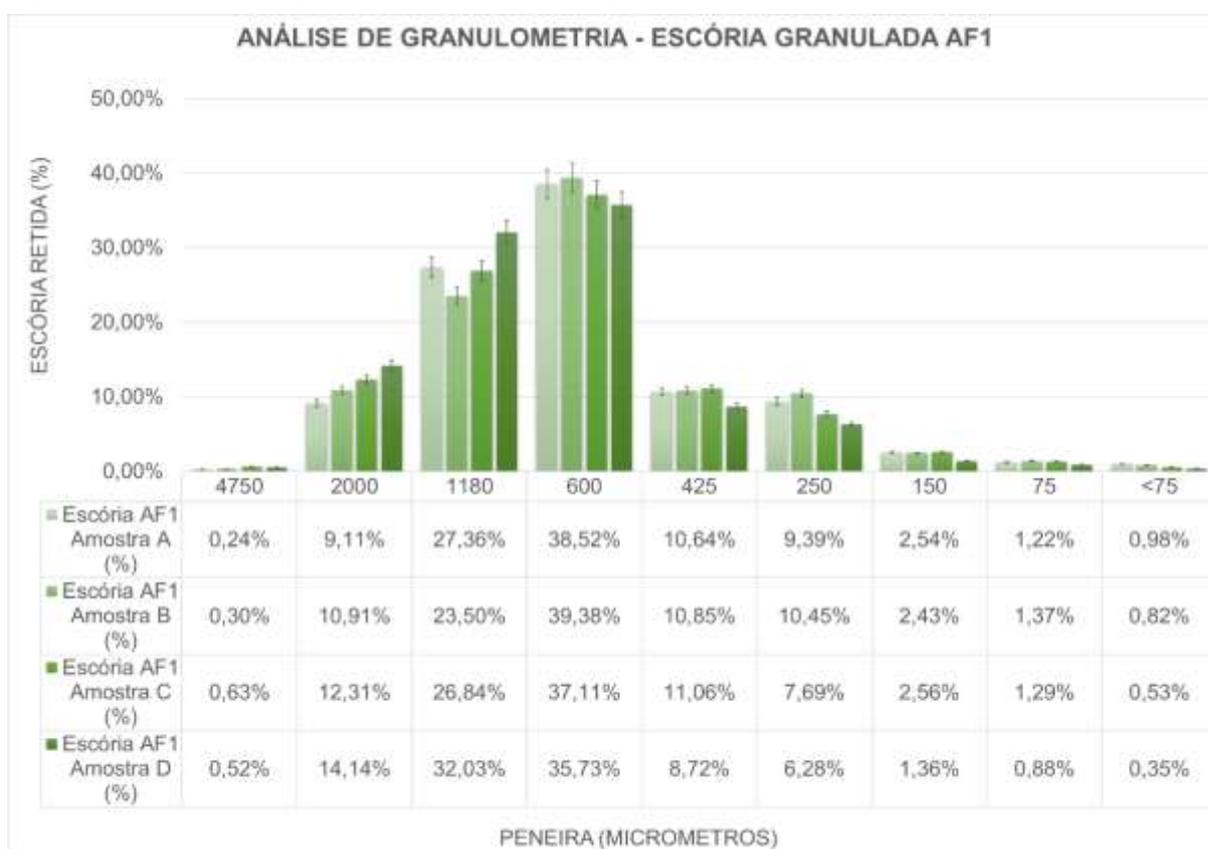


Figura 4.3. Distribuição granulométrica da escória granulada do alto-forno 2. Fonte: Autor

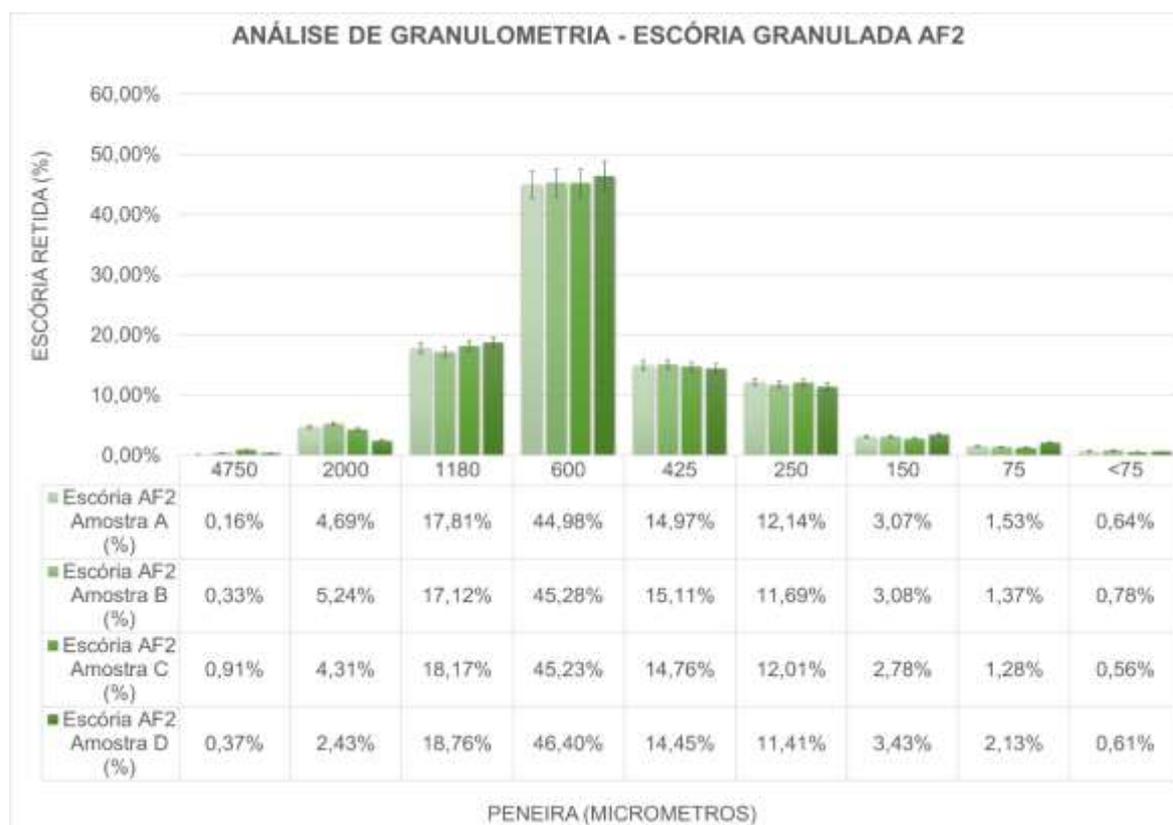
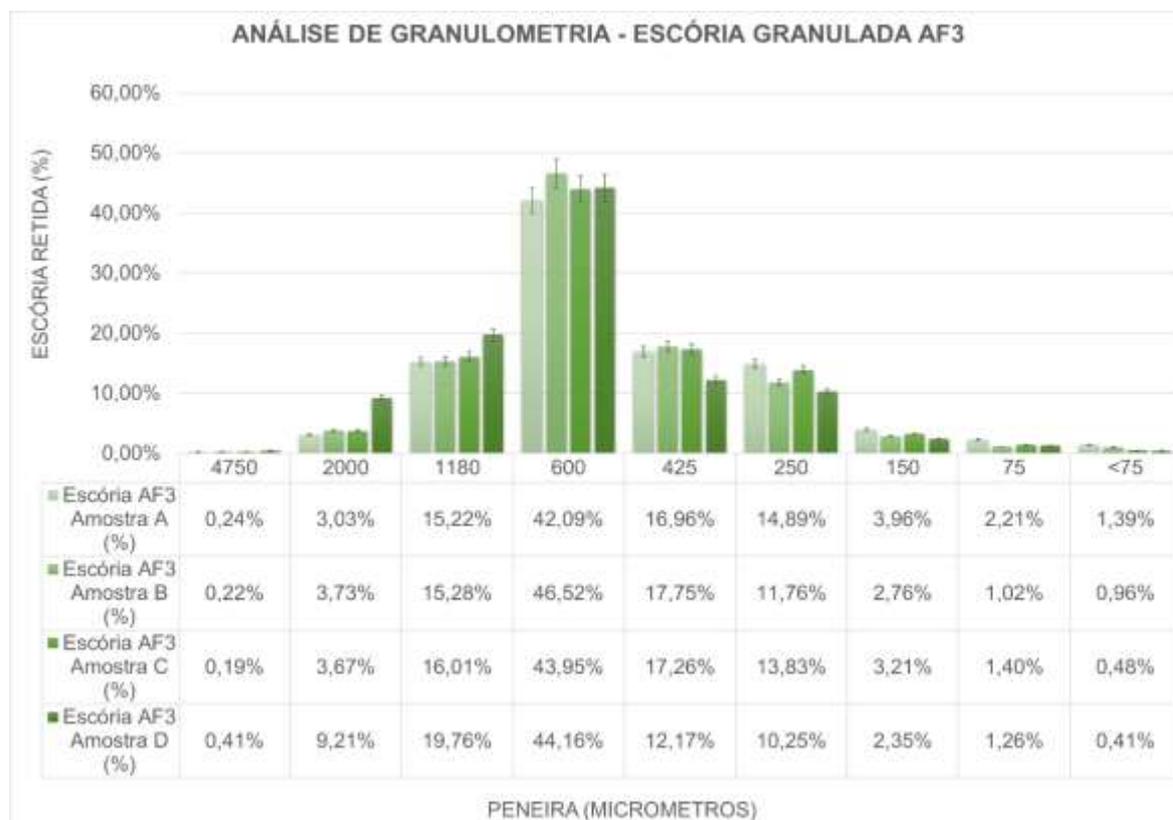


Figura 4.4. Distribuição granulométrica da escória granulada do alto-forno 3. Fonte: Autor



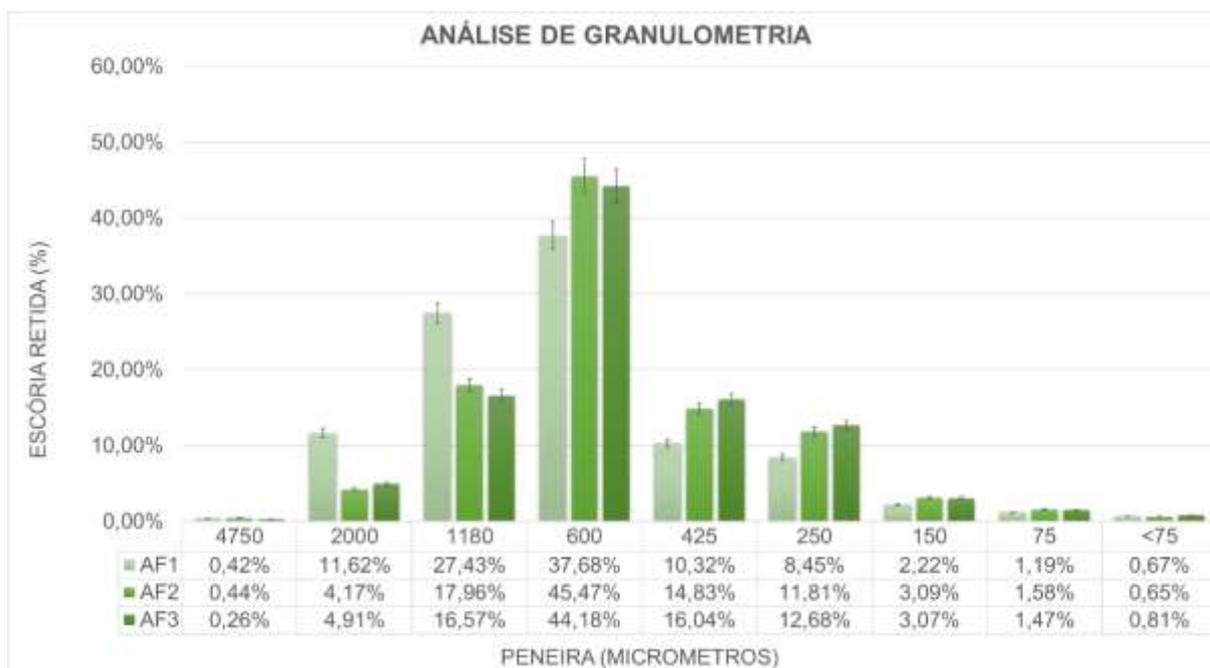
A Tabela 4.1 apresenta o desvio padrão das amostras de escória granulada dos altos-fornos 1, 2 e 3, e observa-se que a variação da quantidade de material retido em cada uma das peneiras das amostras A, B, C e D de um mesmo alto-forno, fora pouco expressiva, apresentado variações de até 3,04%. Além disso, o alto-forno 2 apresenta as menores variações na quantidade de material retido em cada peneira, quando compara-se as amostras A, B, C e D.

Tabela 4.1. Desvio padrão das amostras de escória granulada dos altos-fornos 1, 2 e 3. Fonte: Autor

DESVIO PADRÃO				
Peneira (ABNT)	Peneira (micrometros)	Escória Granulada AF1	Escória Granulada AF2	Escória Granulada AF3
4	4750	0,16%	0,28%	0,08%
10	2000	1,85%	1,06%	2,50%
16	1180	3,04%	0,59%	1,87%
30	600	1,39%	0,55%	1,57%
40	425	0,93%	0,25%	2,25%
60	250	1,60%	0,29%	1,80%
100	150	0,50%	0,23%	0,60%
200	75	0,19%	0,33%	0,45%
Resto	<75	0,24%	0,08%	0,40%

A Figura 4.5 apresenta a distribuição granulométrica média entre as amostras A, B, C e D de cada alto-forno. Nessa figura pode-se observar que as distribuições possuem aspecto similar, independente do período e/ou ponto de coleta, possuindo um padrão na distribuição, entretanto, a quantidade de material retido nas peneiras de 2000 micrometros e 1180 micrometros do alto-forno 1, são maiores quando compara-se com os altos-fornos 2 e 3, isto porque estes altos-fornos possuem estruturas construtivas diferentes quando comparado à estrutura do alto-forno 1, além da diferença na alimentação desses altos-fornos, sendo previsto essa diferença na distribuição granulométrica da escória granulada do alto-forno 1.

Figura 4.5. Distribuição granulométrica média das escórias granuladas dos três altos-fornos. Fonte: Autor



Um resultado importante deste trabalho, advém dos resultados da análise da distribuição granulométrica, visto que em todas as análises realizadas, a maior quantidade de material retido sempre está localizado na faixa entre 1180 e 600 micrometros, que em média retém cerca de 42,44% da massa total da amostra, tornando essa a faixa granulométrica mais representativa do material. Além disso, uma outra análise que pode ser feita através dos resultados obtidos, refere-se ao tamanho médio das partículas da escória granulada dos altos-fornos, que apresenta um tamanho médio de grão de 1070 micrometros.

Observando a Figura 4.5, conclui-se também que as frações acima de 4750 micrometros e abaixo de 75 micrometros são as de menor representatividade, contendo cerca de 1,1% da massa total da amostra analisada, sendo um resultado importante na discussão dos resultados da análise de fluorescência de raios X.

Uma outra discussão importante é sobre a variação da distribuição granulométrica entre os três altos-fornos analisados neste trabalho, que é apresentado na Tabela 4.2, que mostra a variância e o desvio padrão das amostras.

Tabela 4.2. Variância e desvio padrão entre as amostras de escória granulada dos altos-fornos 1, 2 e 3. Fonte: Autor

Peneira (ABNT)	Peneira (micrometros)	Variância das Escórias Granuladas	Desvio Padrão das Escórias Granuladas
4	4750	0,00%	0,21%
10	2000	0,15%	3,85%
16	1180	0,28%	5,26%
30	600	0,13%	3,63%
40	425	0,08%	2,84%
60	250	0,05%	2,30%
100	150	0,00%	0,62%
200	75	0,00%	0,38%
Resto	<75	0,00%	0,28%

Com base nos dados apresentados na Tabela 4.2, observa-se que as peneiras que apresentam os maiores desvios padrão e variâncias são consecutivamente nas peneiras de 1180 e 2000 micrometros, com desvio padrão de 5,26% e 3,85%.

A fim comparar essas duas frações com as demais, têm-se as Figuras 4.6 a 4.8 que apresentam a porcentagem de material retido em cada uma das peneiras do processo de análise granulométrica dos três altos-fornos, mostrando de uma forma clara a representatividade de cada uma das faixas granulométricas.

Figura 4.6. Porcentagem de material retido por peneira do alto-forno 1. Fonte: Autor

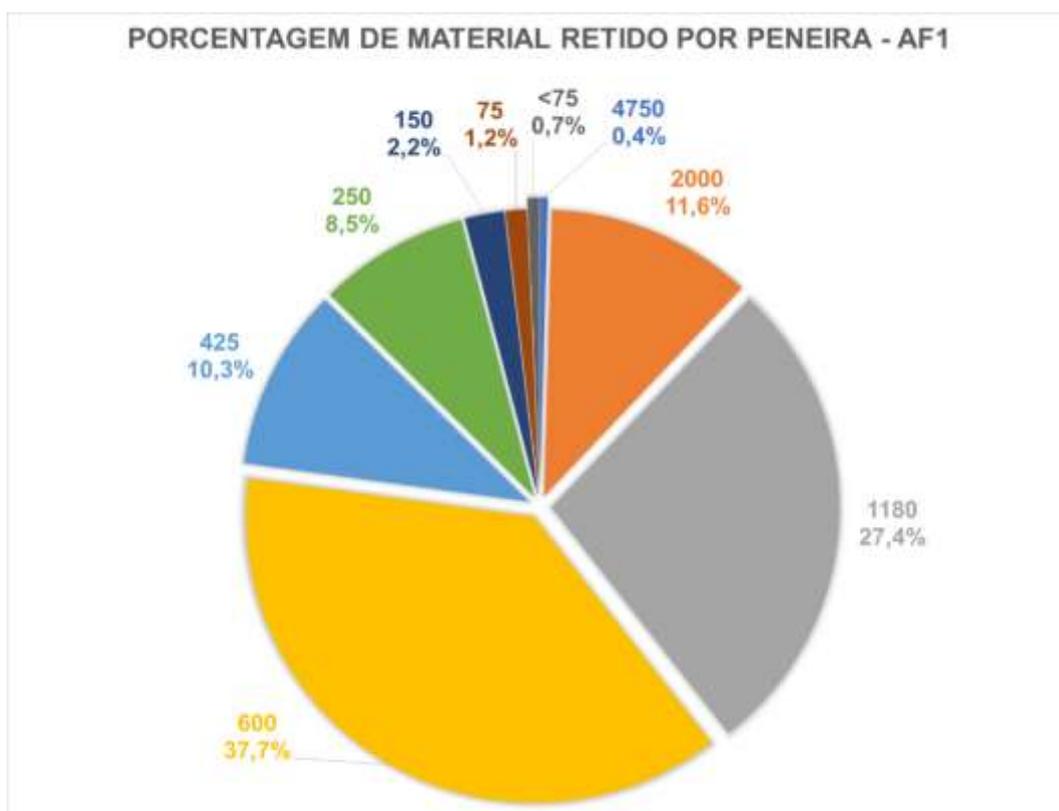


Figura 4.7. Porcentagem de material retido por peneira do alto-forno 2. Fonte: Autor

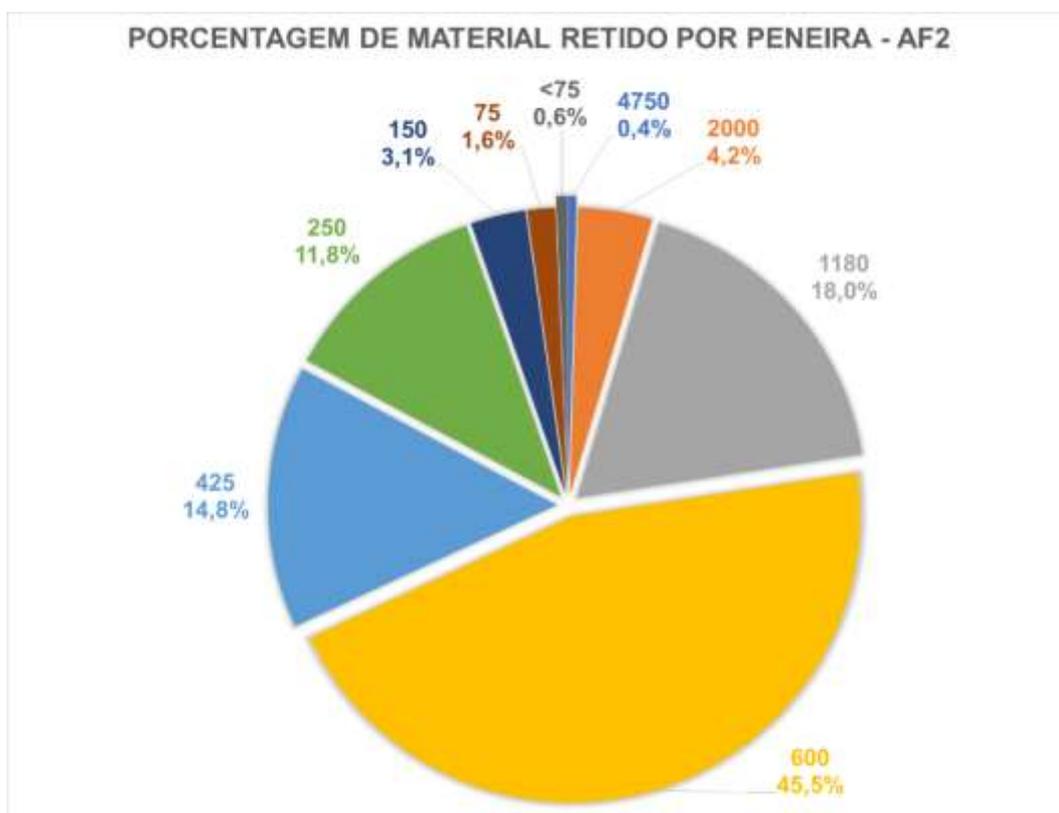
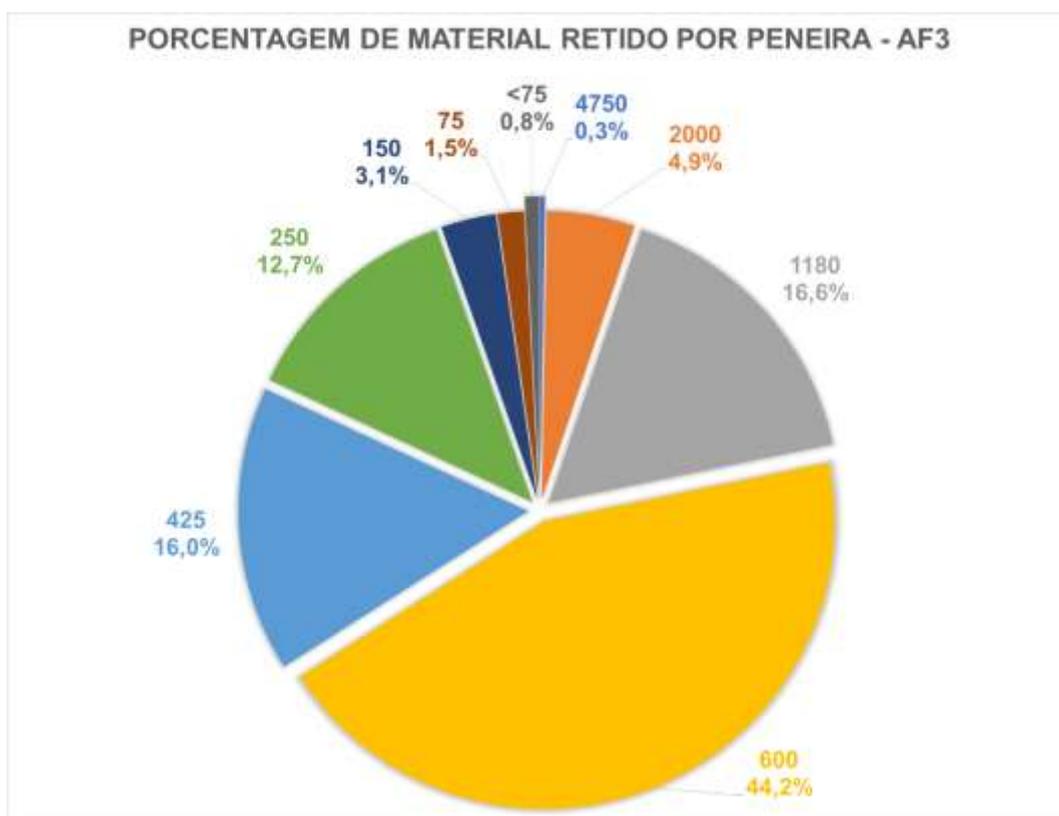


Figura 4.8. Porcentagem de material retido por peneira do alto-forno 3. Fonte: Autor



As curvas formada pela distribuição granulométrica dos três altos-fornos apresentadas nas Figuras 4.9 a 4.11 mostra que o perfil das curvas formadas é similar a uma distribuição Gama, sugerindo que a metodologia escolhida para a realizar os ensaios neste trabalho está conforme as bibliografias, visto que, em análises granulométricas realizadas em materiais que possuem características similares as escórias granuladas, as curvas características apresentam o mesmo perfil de distribuição Gama.

Figura 4.9. Caráter de distribuição gama da escória granulada do alto-forno 1. Fonte: Autor

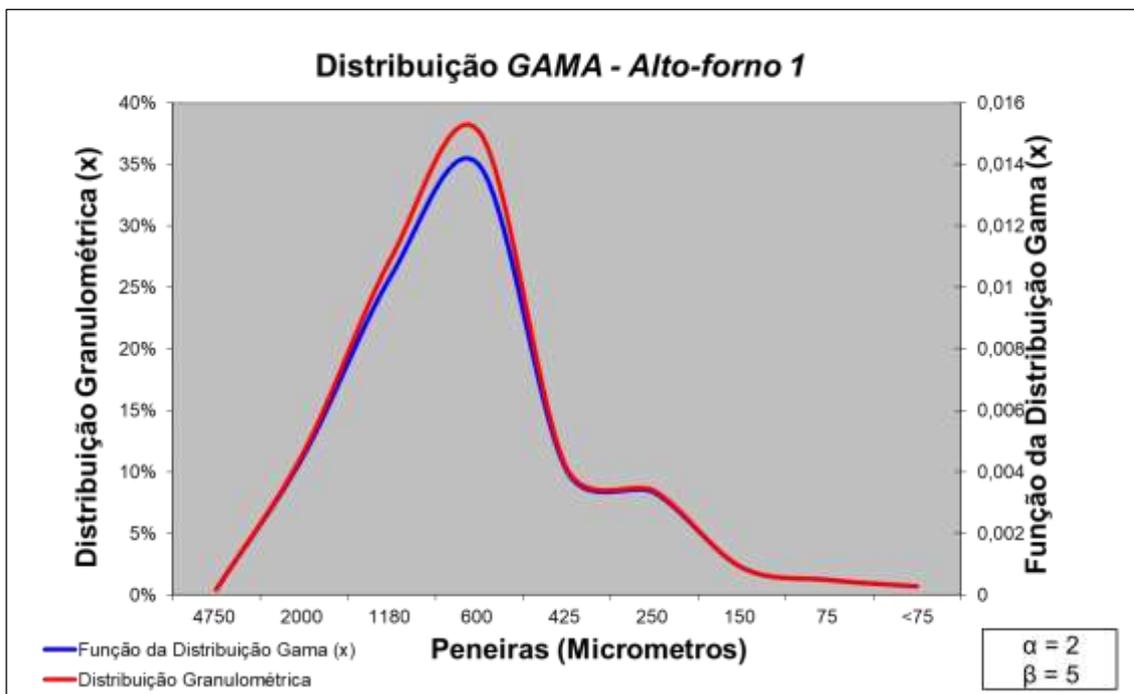


Figura 4.10. Caráter de distribuição gama da escória granulada do alto-forno 2. Fonte: Autor

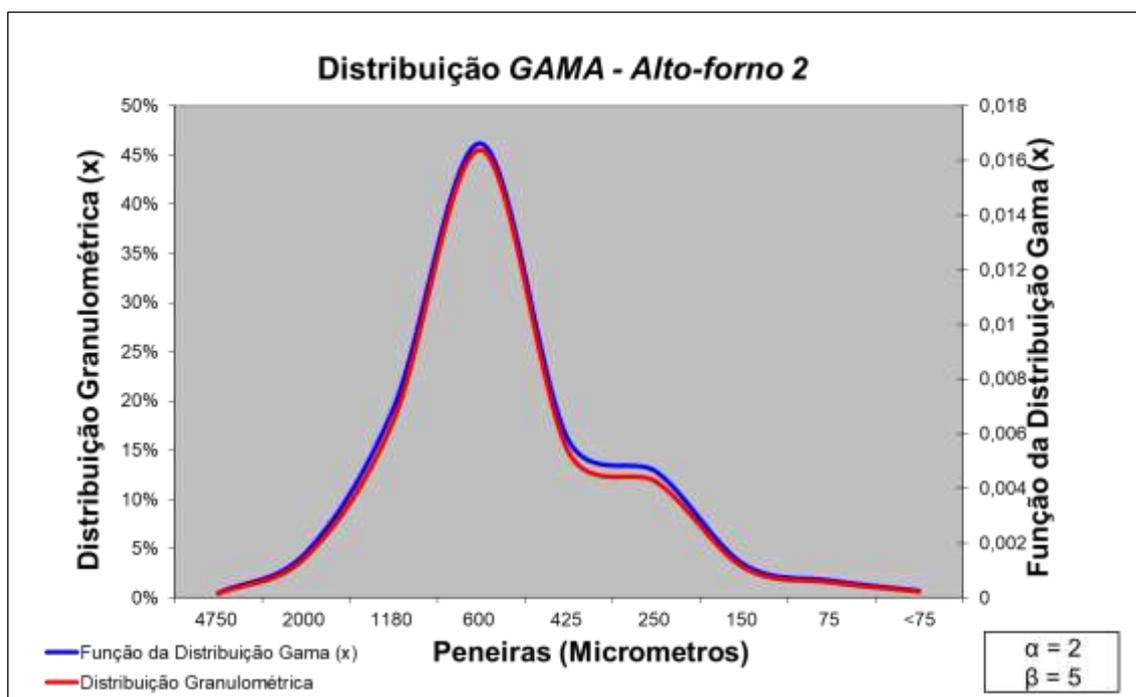
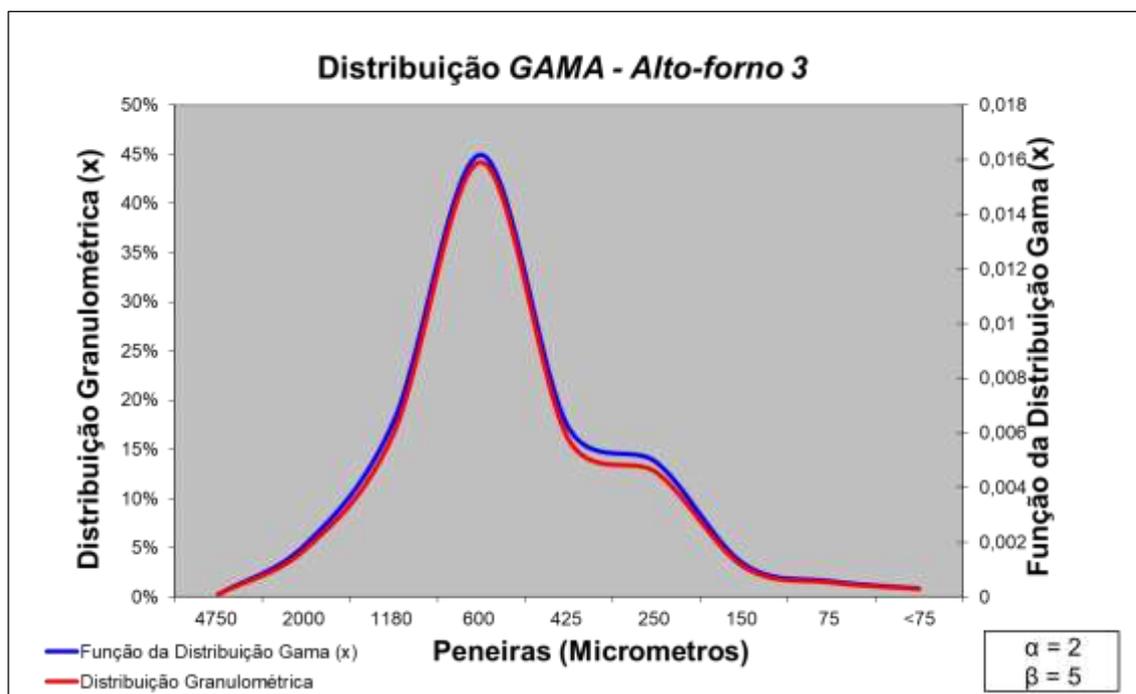


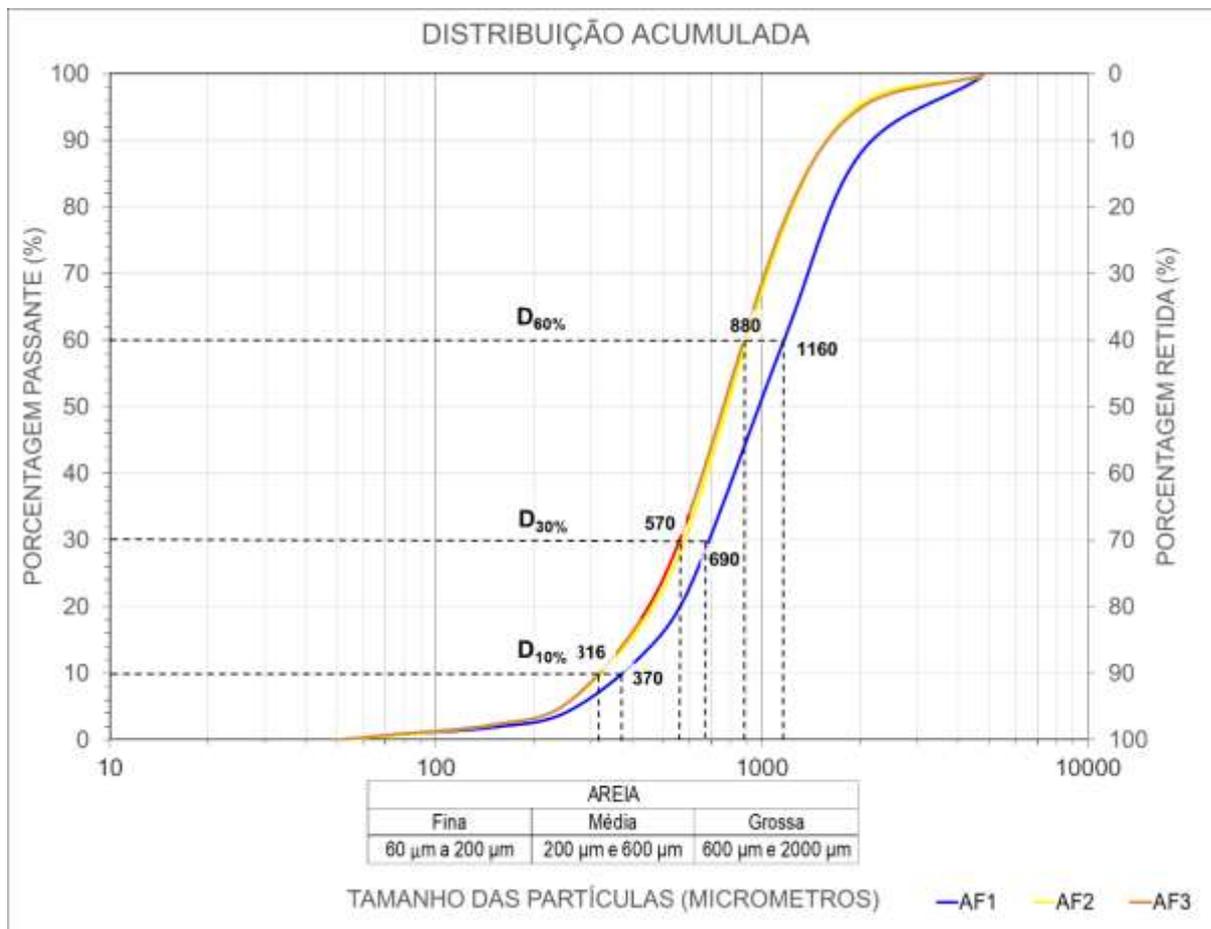
Figura 4.11. Caráter de distribuição gama da escória granulada do alto-forno 3. Fonte: Autor



Observa-se nas Figura 4.9, 4.10 e 4.11 que as distribuições granulométricas dos três altos-fornos apresentam são semelhantes, e a maior quantidade de partículas fica retida na faixa entre 1180 e 600 micrometros. Para as três distribuições Gama, o parâmetro de forma (α) é igual a dois e parâmetro de escala (β) é igual a cinco [55].

Outra forma de visualizar as distribuições granulométricas dos três altos-fornos é apresentada na Figura 4.12, que mostra a quantidade de material retido acumulado e a quantidade de material passante conforme a redução do tamanho das partículas da escória granulada. A região das curvas apresentadas que possui maior inclinação, é o local onde se encontra a maior quantidade de material retido.

Figura 4.12. Distribuição logarítmica acumulada das escórias granuladas dos três altos-fornos. Fonte: Autor



Além disso, através da distribuição granulométrica apresentada na Figura 4.12 pode-se analisar o coeficiente de uniformidade do material (CU), um coeficiente muito usado na análise de solos, que indica a falta de uniformidade de um tipo de solo, sendo que, quanto menor for o coeficiente, mais uniforme é o material. Quando o CU é menor que 5, tem-se um solo muito uniforme, quando o coeficiente de uniformidade fica entre 5 e 15, indica um solo com uniformidade média, e por fim, para valores maiores que 15, tem-se um solo desuniforme [56,57]. O cálculo do coeficiente de uniformidade é obtido através da seguinte fórmula:

$$CU = \frac{D_{60\%}}{D_{10\%}} \quad (3)$$

Em que, $D_{60\%}$ corresponde o diâmetro da peneira que permite a passagem de 60% das partículas da escória granulada e $D_{10\%}$ corresponde o diâmetro da peneira que permite a passagem de 10% das partículas da escória granulada.

Além disso, na através da Figura 4.12, obtém-se ainda, o coeficiente de curvatura do solo (CC):

$$CC = \frac{(D_{30\%})^2}{D_{10\%} \times D_{60\%}} \quad (4)$$

Em que, $D_{60\%}$ corresponde o diâmetro da peneira que permite a passagem de 60% das partículas da escória granulada, $D_{30\%}$ corresponde o diâmetro da peneira que permite a passagem de 30% das partículas da escória granulada e $D_{10\%}$ corresponde o diâmetro da peneira que permite a passagem de 10% das partículas da escória granulada. Para solos bem graduados, o valor do coeficiente de curvatura do solo fica entre 1 e 3 [57].

Através das equações 3 e 4, calcula-se que para o alto-forno 1 o coeficiente de uniformidade é 3,14 e o coeficiente de curvatura é 1,11, enquanto que para os altos-fornos 2 e 3 o coeficiente de uniformidade é 2,78 e coeficiente de curvatura de 1,17, indicando que as amostras analisadas neste trabalho podem ser classificadas como solos muito uniformes e bem graduados.

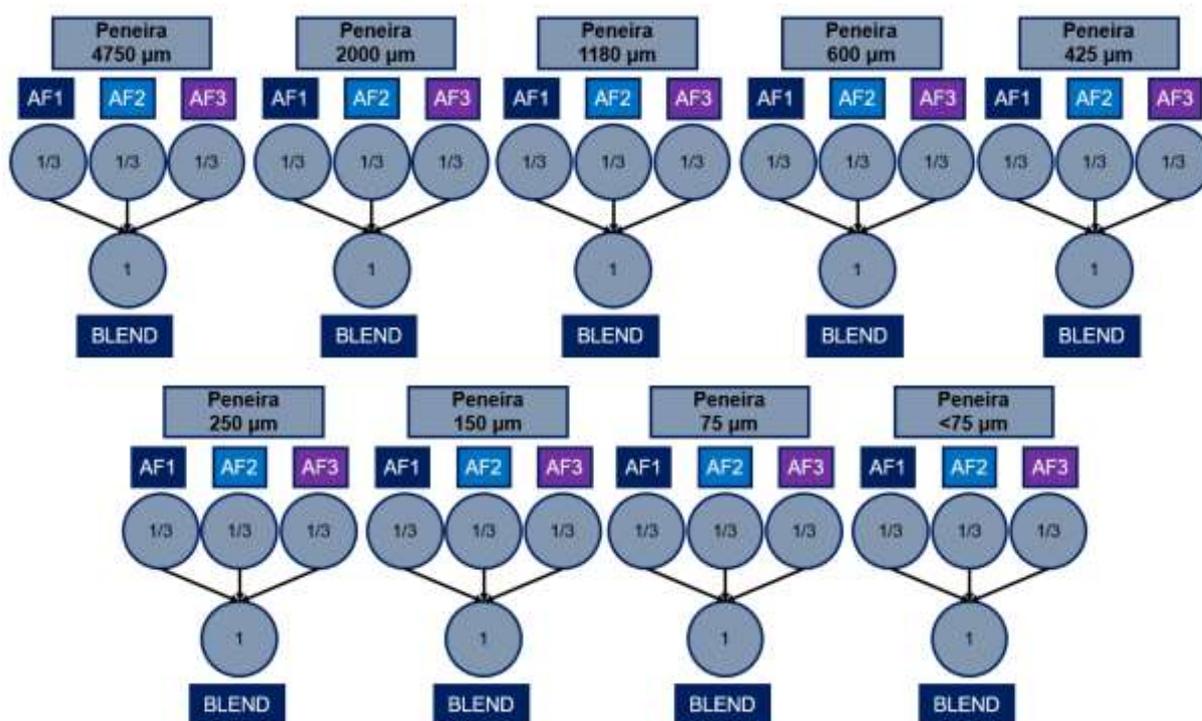
Além disso, de acordo com a norma ABNT NBR 6502, areia é um tipo de solo não coesivo e não plástico composto partículas com diâmetros entre 60 micrometros e 2000 micrometros, sendo que existem três tipos de classificação de areia. O primeiro tipo é a areia fina, que possui com grãos com diâmetros entre 60 micrometros e 200 micrometros, o segundo tipo é a areia média, com grãos com diâmetros entre 200 micrometros e 600 micrometros, por fim, o terceiro tipo é a areia grossa, com grãos com diâmetros entre 600 micrometros e 2000 micrometros [58]. Com isso, pode-se afirmar que as amostras de escória granulada analisadas neste trabalho, possuem características físicas semelhantes a uma areia grossa, sendo esse, um dos fatores que estão diretamente ligados ao seu reuso, pois quando usadas como aglomerantes essas partículas são coesivas e permitem misturas mais fluidas.

4.2 ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

As análises de fluorescência de raios X realizadas neste trabalho, foram feitas em dois laboratórios diferentes, sendo a primeira análise realizada no Laboratório de Engenharia Ambiental na UFES e a segunda análise realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica da USP.

Na primeira análise de fluorescência de raios X, analisou as amostras dos altos-fornos 1, 2, 3 e Blend - mistura composta por frações iguais de amostras de cada uma das peneiras de cada um dos três altos-fornos separadas de acordo com a granulometria. A sistematização para a formação do Blend está apresentada na Figura 4.13.

Figura 4.13. Metodologia utilizada para formação do Blend. Fonte: Autor



Nessa análise realizada no laboratório de engenharia ambiental da UFES, as concentrações dos diversos compostos químicos da escória granulada foram medidas, entretanto, as frações de alguns desses compostos químicos que contêm sódio e magnésio, não foram detectados nesta primeira análise, o que contribuiu no aumento na concentração dos compostos químicos que foram detectados, pois, todas as concentrações detectadas nas frações granulométricas são normalizadas para

100%. A normatização e a quantidade de compostos químicos detectados nessa análise influenciaram no aumento na concentração obtida dos compostos químicos detectados, entretanto, isso não interfere na análise qualitativa dos resultados obtidos.

As Tabelas 4.3, 4.6, 4.9 e 4.12 mostram as concentrações dos compostos químicos detectados que possuem maior representatividade percentual nas amostras de escória granulada dos altos-fornos 1, 2, 3 e Blend analisadas neste trabalho.

Tabela 4.3. Percentual mássico dos compostos químicos obtidos na análise de fluorescência de raios X da escória granulada do alto-forno 1. Fonte: Autor

AF1									
Elementos	Peneira (Micrometros)								
	4750	2000	1180	600	425	250	150	75	<75
CaO	28,5%	52,3%	53,3%	54,1%	53,8%	53,7%	51,6%	51,2%	56,8%
SiO₂	38,1%	30,4%	29,5%	29,7%	29,9%	30,0%	30,1%	29,9%	24,9%
Al₂O₃	25,3%	12,1%	11,6%	11,0%	11,2%	11,2%	13,1%	13,0%	10,3%
Fe₂O₃	3,4%	1,0%	1,1%	0,7%	0,6%	0,7%	0,8%	1,2%	1,4%
SO₃	1,5%	2,2%	2,4%	2,4%	2,4%	2,4%	2,3%	2,6%	4,2%
TiO₂	1,1%	0,9%	0,9%	0,9%	0,9%	0,9%	0,9%	0,9%	0,9%
K₂O	1,8%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,8%
MnO	0,3%	0,7%	0,7%	0,7%	0,7%	0,7%	0,7%	0,7%	0,7%

Observa-se que as concentrações desses compostos variam de acordo com a variação do tamanho das partículas, sendo que as maiores variações de concentração dos compostos ocorrem no material retido na peneira de 4750 micrometros e passante na peneira de 75 micrometros. O material que fica retido entre as peneiras de 4750 micrometros e 75 micrometros, são os que apresentam as menores variações na concentração.

A importância dessas variações está expressa na Tabela 4.4, que apresenta o desvio padrão dos cinco compostos com maior representatividade percentual, que mostra de forma comparativa a influência das concentrações química dos compostos presentes nas amostras retidas na peneira de 4750 micrometros e passante na peneira de 75 micrometros, no desvio padrão da amostra analisada do alto-forno 1.

Tabela 4.4. Comparativo do desvio padrão da concentração química de cinco compostos detectados na amostra de escória granulada do alto-forno 1. Fonte: Autor

DESVIO PADRÃO			
Elementos	Todas as frações granulométricas	Material retido entre 4750 μm e 75 μm	Relação
CaO	7,97%	1,07%	7,43
SiO ₂	3,17%	0,27%	11,74
Al ₂ O ₃	4,37%	0,82%	5,34
Fe ₂ O ₃	0,81%	0,22%	3,65
SO ₃	0,66%	0,12%	5,75

Observa-se que o desvio padrão com todas as frações granulométricas é 11,74 vezes maior para a sílica, quando se analisa apenas o material retido entre 4750 micrometros e 75 micrometros, e 7,43 vezes maior para o óxido de cálcio.

Além disso, como pode ser observado na Tabela 4.5, que mostra o índice de basicidade (BI), calculado conforme equação 1, a variação da concentração dos compostos detectados na análise de fluorescência de raios X, influenciam também no índice de basicidade da amostra.

Tabela 4.5. Índice de Basicidade da escória granulada do alto-forno 1 com base na análise de fluorescência de raios X realizada no laboratório da UFES. Fonte: Autor

Índice de Basicidade do alto-forno 1									
Fórmula do índice de basicidade	Peneira (Micrometros)								
	4750	2000	1180	600	425	250	150	75	<75
$\frac{W_{CaO}}{W_{SiO_2}}$	0,75	1,72	1,81	1,82	1,80	1,79	1,71	1,71	2,28
Tipo de Escória	Ácida	Básica							

De acordo com o cálculo do índice de basicidade, o material que fica retido na peneira de 4750 micrometros apresenta um caráter ácido, enquanto o material passante apresenta um caráter básico, que aumenta para o material passante na peneira de 75 micrometros.

Observa-se na Tabela 4.6, que as concentrações dos compostos detectados nas amostras de escória granulada do alto-forno 2, apresentam variações similares

aos compostos apresentados na Tabela 4.3, que mostra os compostos detectados no alto-forno 1.

Tabela 4.6. Percentual mássico dos compostos químicos obtidos na análise de fluorescência de raios X da escória granulada do alto-forno 2. Fonte: Autor

AF2									
Elementos	Peneira (Micrometros)								
	4750	2000	1180	600	425	250	150	75	<75
CaO	43,7%	55,7%	55,8%	57,2%	56,3%	56,5%	55,8%	55,4%	65,1%
SiO₂	38,9%	28,7%	28,7%	28,6%	28,1%	28,0%	28,5%	28,8%	19,8%
Al₂O₃	12,1%	10,9%	10,8%	9,4%	11,0%	10,8%	11,0%	10,9%	10,4%
Fe₂O₃	1,5%	0,6%	0,5%	0,6%	0,5%	0,4%	0,5%	0,8%	0,9%
SO₃	2,4%	2,8%	2,8%	2,9%	2,8%	2,8%	2,8%	2,7%	2,4%
TiO₂	0,8%	0,7%	0,7%	0,7%	0,7%	0,7%	0,7%	0,7%	0,7%
K₂O	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
MnO	0,4%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%

A Tabela 4.7 apresenta o mesmo comparativo realizado na Tabela 4.4, apresentando o desvio padrão dos cinco compostos com maior representatividade percentual da amostra do alto-forno 2.

Tabela 4.7. Comparativo do desvio padrão da concentração química de cinco compostos detectados na amostra de escória granulada do alto-forno 2. Fonte: Autor

DESVIO PADRÃO			
Elementos	Todas as frações granulométricas	Material retido entre 4750 µm e 75 µm	Relação
CaO	5,10%	0,57%	8,97
SiO ₂	4,52%	0,28%	16,22
Al ₂ O ₃	0,65%	0,53%	1,23
Fe ₂ O ₃	0,31%	0,12%	2,62
SO ₃	0,17%	0,05%	3,58

Observa-se que o desvio padrão com todas as frações granulométricas alcança um valor 11,74 vezes maior para a sílica, quando se analisa apenas o material retido entre 4750 micrometros e 75 micrometros, e 8,97 vezes maior para o óxido de cálcio.

A Tabela 4.12, apresenta as concentrações dos compostos detectados no Blend, que é a mistura em partes iguais das amostras de escória granulada dos altos-fornos 1, 2 e 3.

Tabela 4.12. Percentual mássico compostos químicos obtidos na análise de fluorescência de raios X do Blend das amostras de escória granulada dos três altos-fornos. Fonte: Autor

BLEND									
Elementos	Peneira (Micrometros)								
	4750	2000	1180	600	425	250	150	75	<75
CaO	40,6%	54,3%	40,8%	55,3%	54,6%	55,1%	54,0%	54,1%	52,4%
SiO₂	43,6%	30,1%	38,8%	30,0%	29,9%	30,2%	30,3%	30,6%	29,2%
Al₂O₃	8,9%	10,4%	16,2%	9,3%	10,1%	9,6%	9,7%	9,8%	11,3%
Fe₂O₃	2,7%	1,0%	0,8%	0,9%	0,9%	0,9%	1,1%	0,8%	1,4%
SO₃	2,6%	2,5%	2,2%	2,5%	2,5%	2,3%	2,6%	2,7%	3,5%
TiO₂	0,9%	0,8%	0,5%	0,9%	0,9%	0,9%	1,0%	0,8%	0,9%
K₂O	0,4%	0,4%	0,4%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,8%
MnO	0,3%	0,5%	0,4%	0,7%	0,7%	0,6%	0,8%	0,7%	0,6%

Observa-se que as concentrações desses compostos também variam de acordo com a variação do tamanho das partículas, conforme apresentado para os altos-fornos 1, 2 e 3.

A Tabela 4.13 apresenta o comparativo do desvio padrão dos cinco compostos com maior representatividade percentual da amostra do Blend.

Tabela 4.13. Comparativo do desvio padrão da concentração química de cinco compostos detectados no Blend. Fonte: Autor

DESVIO PADRÃO			
Elementos	Todas as frações granulométricas	Material retido entre 4750 µm e 75 µm	Relação
CaO	5,68%	4,84%	1,17
SiO ₂	4,79%	3,03%	1,58
Al ₂ O ₃	2,07%	2,24%	0,93
Fe ₂ O ₃	0,58%	0,10%	5,98
SO ₃	0,35%	0,15%	2,30

De acordo com o comparativo, o desvio padrão que contém todas as frações granulométricas alcança um valor 1,58 vezes maior para a sílica, quando se analisa apenas o material retido entre 4750 micrometros e 75 micrometros, e 1,57 vezes maior para o óxido de cálcio. Dessa forma, quanto tem-se uma mistura de amostras do três altos-fornos, a relação entre o desvio padrão que contém todas as frações retidas e o desvio padrão do material retido entre 4750 micrometros e 75 micrometros, é menor quando comparado com as análises dos altos-fornos 1, 2 e 3.

Entretanto, conforme apresentado na Tabela 4.14, a variação da concentração dos compostos detectados na análise de fluorescência de raios X afeta o índice de basicidade, sendo que, o material que fica retido na peneira de 4750 micrometros apresenta um caráter ácido, enquanto o material passante apresenta um caráter básico.

Tabela 4.14. Índice de Basicidade da escória granulada do Blend com base na análise de fluorescência de raios X realizada no laboratório da UFES. Fonte: Autor

Índice de Basicidade do Blend									
Fórmula do índice de basicidade	Peneira (Micrometros)								
	4750	2000	1180	600	425	250	150	75	<75
$\frac{W_{CaO}}{W_{SiO_2}}$	0,93	1,80	1,05	1,84	1,83	1,82	1,78	1,77	1,80
Tipo de Escória	Ácida	Básica							

A partir dos resultados apresentados nas tabelas anteriores, pode-se afirmar que a concentração dos compostos químicos é semelhante para os três altos-fornos, apresentando variações na concentração de alguns compostos, que influenciam no índice de basicidade das amostras analisadas.

Alguns compostos químicos são destacados neste trabalho, como o óxido de cálcio, sílica, alumina, óxido de ferro e óxido de enxofre, pois esses compostos químicos são essenciais na qualificação e quantificação da escória granulada, visto que, estão diretamente ligados às aplicações de reuso do material, além de serem os compostos químicos que possuem maior representatividade mássica.

Dada a importância desses compostos químicos na composição da escória granulada e tendo como objetivo melhorar a visualização dos resultados obtidos, tem-se nas Figuras 4.14 a 4.18 a apresentação das variações de concentrações dos

compostos químicos para as amostras dos altos-fornos 1, 2, 3 e Blend, em função da distribuição granulométrica. Verifica-se que as peneiras que apresentam as maiores variações na concentração dos compostos, são as peneiras de 4750 micrometros e de 75 micrometros, sendo essas peneiras as que apresentam a menor quantidade mássica de amostra quando comparado com as outras peneiras.

Figura 4.14. Percentual mássico do óxido de cálcio na análise de fluorescência de raios X em função da distribuição granulométrica da escória granulada dos três altos-fornos. Fonte: Autor

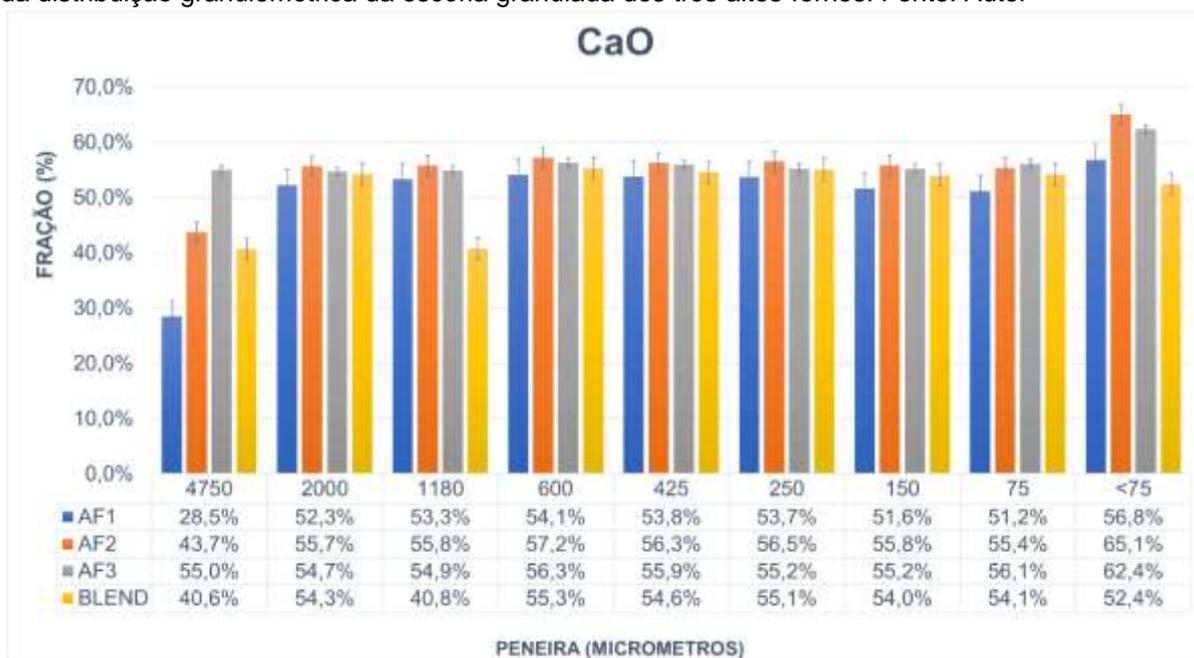


Figura 4.15. Percentual mássico da sílica na análise de fluorescência de raios X em função da distribuição granulométrica da escória granulada dos três altos-fornos. Fonte: Autor



Figura 4.16. Percentual mássico da alumina na análise de fluorescência de raios X em função da distribuição granulométrica da escória granulada dos três altos-fornos. Fonte: Autor



Figura 4.17. Percentual mássico do óxido de ferro na análise de fluorescência de raios X em função da distribuição granulométrica da escória granulada dos três altos-fornos. Fonte: Autor

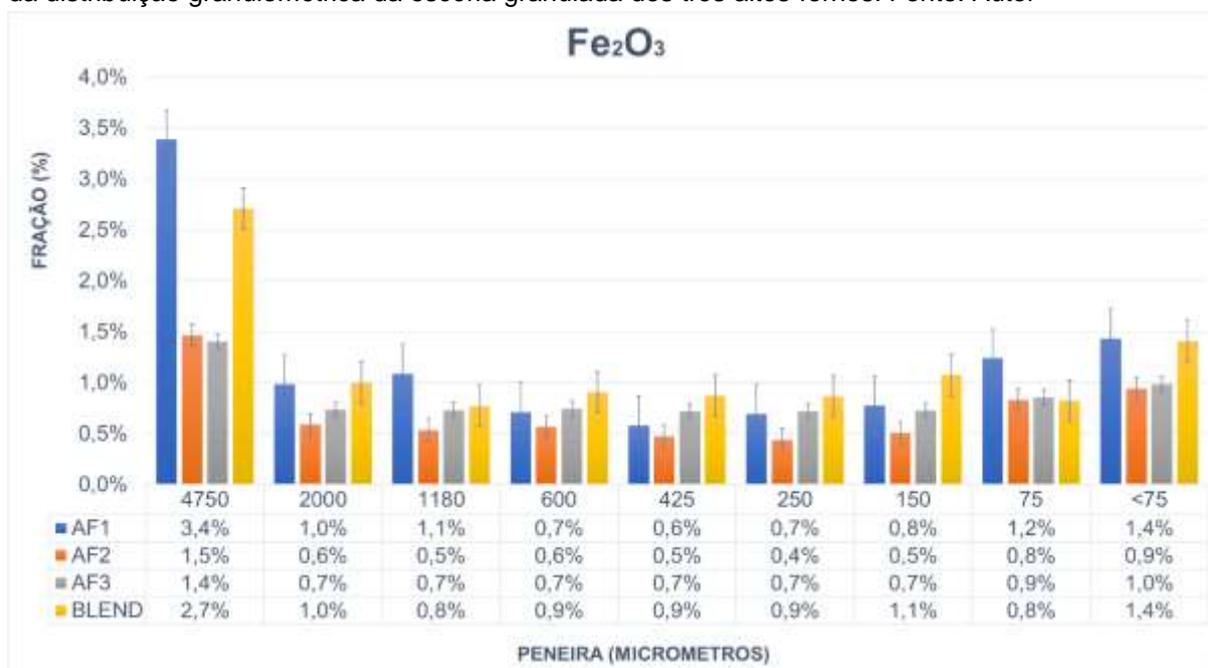


Figura 4.18. Percentual mássico do óxido de enxofre na análise de fluorescência de raios X em função da distribuição granulométrica da escória granulada dos três altos-fornos. Fonte: Autor



A partir dos resultados apresentados nas Figuras 4.14 a 4.18, observa-se que as concentrações de sílica, alumina e óxido de ferro são maiores para as partículas retidas na peneira de 4750 micrometros, representando respectivamente um aumento de 30%, 37% e 205% da concentração desses elementos, quando comparado com a concentração química média desses elementos presentes no material retido na região entre 4750 micrometros e 75 micrometros, região esta que não apresenta variação significativa na concentração destes elementos, podendo ser considerada homogênea. Por fim, o material que passa pela peneira de 75 micrometros, apresenta em média um aumento de 50% da concentração do ferro comparado com a região homogênea do material analisado.

Por outro lado, a concentração de óxido de cálcio presente no material retido na peneira de 4750 micrometros é 21% menor quando comparado com o material retido na região entre 4750 micrometros e 75 micrometros. Como os outros elementos tratados anteriormente, o óxido de cálcio e o óxido de enxofre também apresentam concentrações estáveis para as frações menores que 4750 micrometros e maiores que 75 micrometros. Por fim, o material com partículas menores que 75 micrometros, apresenta um aumento de 28% da concentração do óxido de enxofre comparado com a média de óxido de enxofre presente nas peneiras anteriores.

Para verificar o comportamento de variação das concentrações do óxido de cálcio, sílica, alumina, óxido de ferro e óxido de enxofre, detectados em cada amostra, as Figuras 4.19 a 4.22 apresenta um comparativo entre as concentrações desses compostos químicos e também a flutuação da concentração de cada um de acordo com a distribuição granulométrica nos altos-fornos 1, 2 e 3 e Blend.

Figura 4.19. Condensado do percentual mássico dos principais compostos químicos obtidos na análise de fluorescência de raios X em função da distribuição granulométrica da escória granulada do alto-forno 1. Fonte: Autor

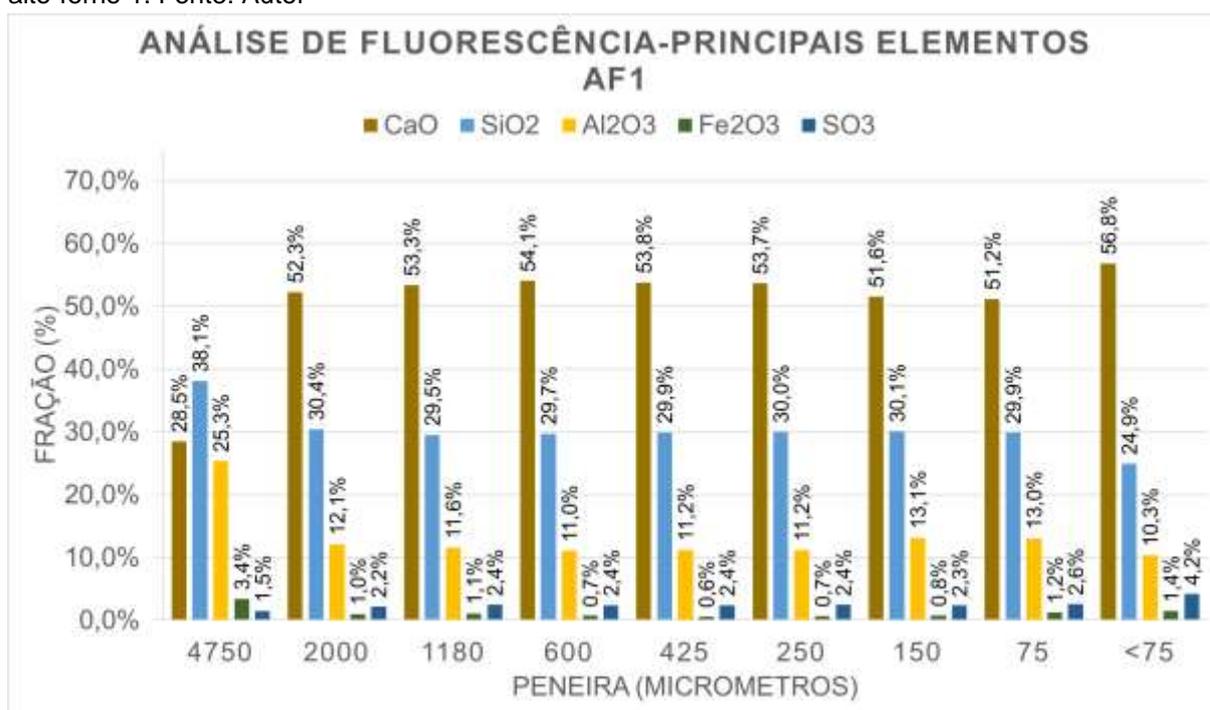


Figura 4.20. Condensado do percentual mássico dos principais compostos químicos obtidos na análise de fluorescência de raios X em função da distribuição granulométrica da escória granulada do alto-forno 2. Fonte: Autor

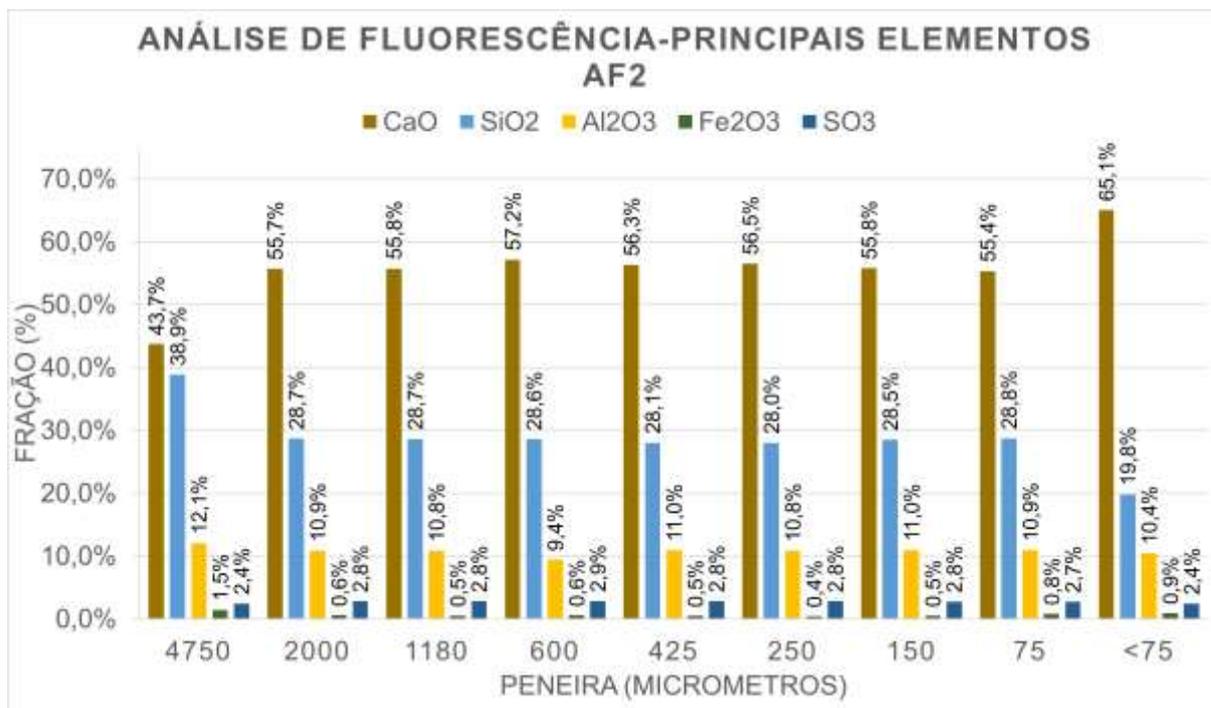


Figura 4.21. Condensado do percentual mássico dos principais compostos químicos obtidos na análise de fluorescência de raios X em função da distribuição granulométrica da escória granulada do alto-forno 3. Fonte: Autor

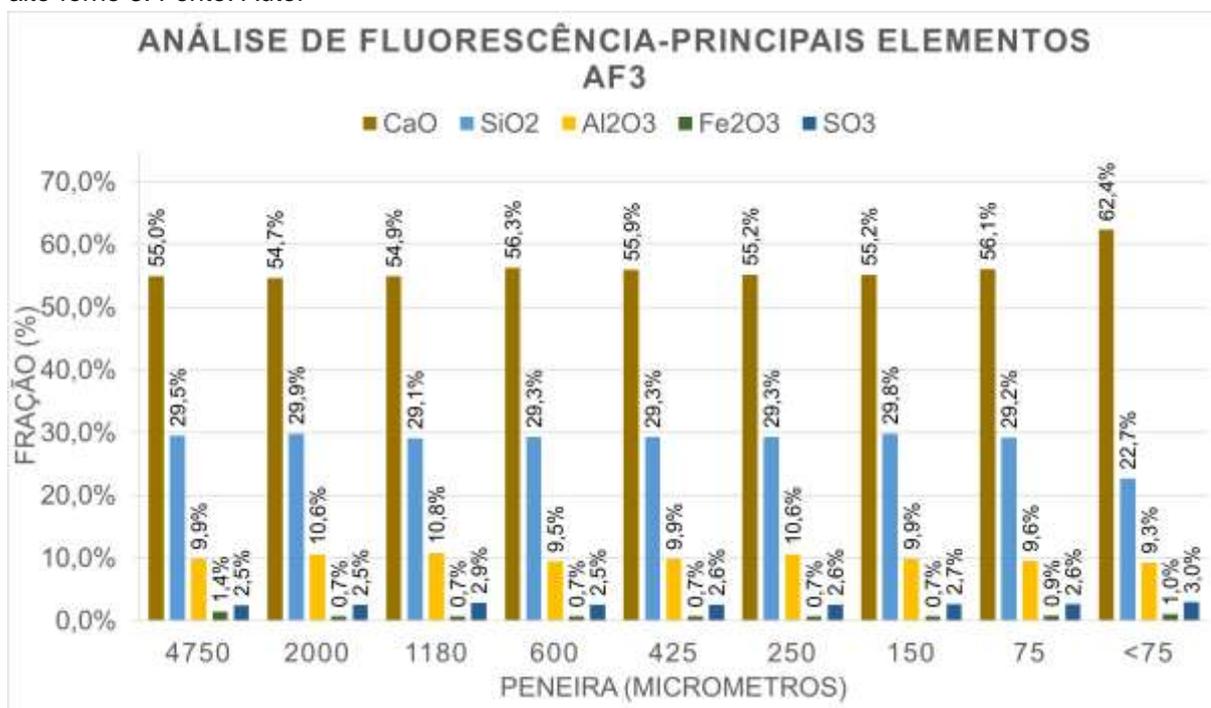
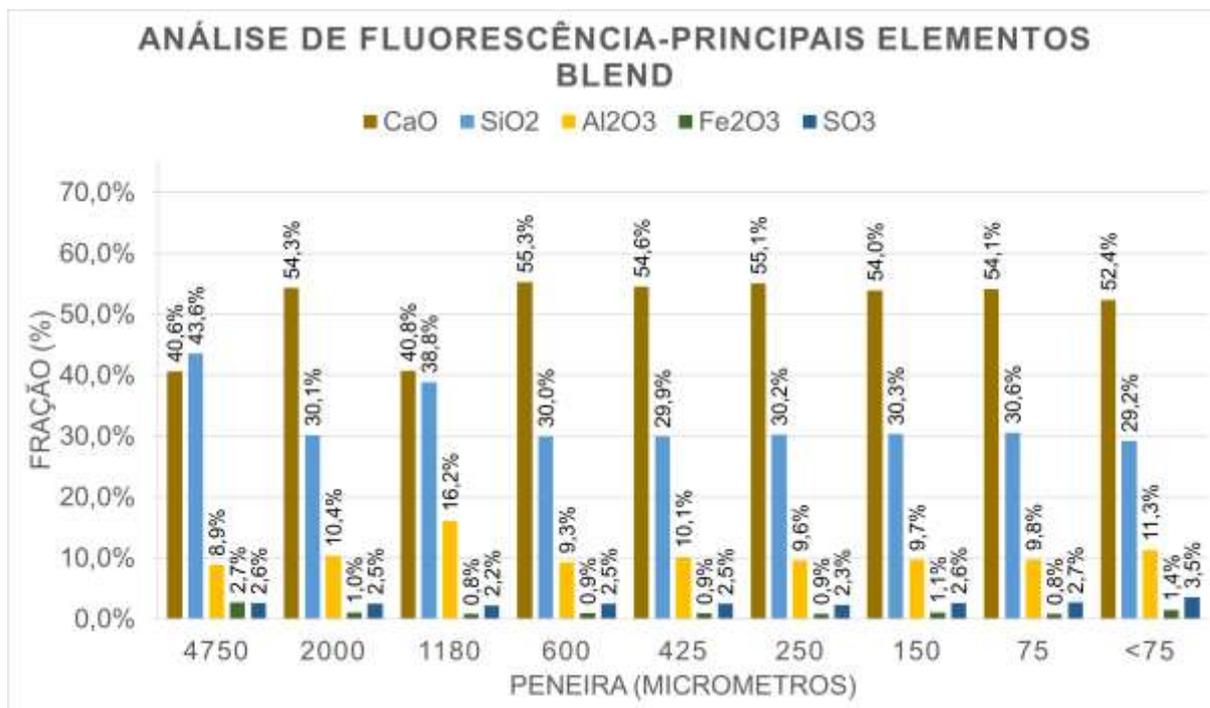


Figura 4.22. Condensado do percentual mássico dos principais compostos químicos obtidos na análise de fluorescência de raios X em função da distribuição granulométrica da escória granulada do blend dos três altos-fornos. Fonte: Autor



Com intuito de verificar a quantidade e concentração de óxidos, não avaliados anteriormente, e medir a concentração de outros compostos químicos que não foram detectados na primeira análise realizada na UFES, foi feito então uma segunda análise de fluorescência de raios X, seguindo o modelo de análise proposto neste trabalho, realizado no Laboratório de Caracterização Tecnológica da USP.

Na análise realizada no laboratório da USP foram detectados a presença de alguns compostos químicos que não haviam sido obtidos anteriormente, dentre eles o sódio e magnésio. A diferença entre a quantidade de compostos químicos detectados no laboratório da UFES e a quantidade de compostos químicos detectados no laboratório USP pode ser explicada pela diferença da metodologia experimental realizada nos dois experimentos.

A principal diferença entre as duas análises realizadas, refere-se ao tratamento dado às amostras, visto que no laboratório da USP, as amostras foram prensadas, medidas à vácuo e realizada perda ao fogo. Na primeira análise as amostras não foram compactadas e a análise não foi realizada no vácuo, o que dificultou a detecção dos elementos de menor número atômico, como sódio e magnésio [59].

Quando o sistema não é operado sob vácuo, como foi feito no primeiro modelo de análise, pode-se ocorrer a absorção dos raios X característicos na camada de ar entre a amostra e o detector ou na própria janela do detector, o que resulta na diminuição da eficiência de detecção para elementos de menor número atômico [15,59,60].

A Tabela 4.15 apresenta os resultados da análise realizada no laboratório da USP, que demonstra as frações dos compostos químicos detectados em sua maioria na forma de óxidos, para os elementos presentes na amostra de escória granulada do alto-forno 1.

Tabela 4.15. Percentual mássico dos compostos químicos identificados na análise de fluorescência de raios X da USP da escória granulada do alto-forno 1. Fonte: Autor

Elementos	AF1								
	Peneira (Micrometros)								
	4750	2000	1180	600	425	250	150	75	<75
CaO	23,1%	42,7%	43,0%	42,8%	43,1%	42,8%	42,4%	41,7%	43,0%
SiO₂	40,3%	33,9%	34,1%	34,4%	34,3%	34,4%	34,1%	33,9%	29,2%
Al₂O₃	20,2%	10,3%	10,1%	10,2%	10,2%	10,2%	10,2%	10,0%	9,0%
MgO	3,2%	5,5%	5,5%	5,5%	5,5%	5,6%	5,5%	5,4%	4,5%
SO₃	2,4%	3,9%	3,9%	4,0%	4,0%	4,0%	4,0%	4,0%	6,1%
Fe₂O₃	2,4%	0,8%	0,8%	0,5%	0,4%	0,5%	0,5%	0,8%	0,9%
TiO₂	0,9%	0,7%	0,7%	0,7%	0,7%	0,7%	0,7%	0,7%	0,7%
K₂O	1,5%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,5%	0,7%
MnO	0,2%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%
Na₂O	0,7%	0,3%	0,3%	0,2%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,4%
Cr₂O₃	0,3%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,1%	0,0%
Cl	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,3%

Observa-se que as concentrações desses compostos variam de acordo com a variação do tamanho das partículas, conforme apresentado na primeira análise de fluorescência de raios X realizada no laboratório da UFES, mostrando que as maiores variações nas concentrações dos compostos químicos ocorrem no material retido na peneira de 4750 micrometros e passante na peneira de 75 micrometros. O material que fica retido entre as peneiras de 4750 micrometros e 75 micrometros, são os que

apresentam as menores variações na concentração, conforme apresentado anteriormente na Tabela 4.3.

A Tabela 4.16 apresenta o comparativo do desvio padrão dos seis compostos com maior representatividade percentual, que mostra novamente a influência das concentrações químicas dos compostos presentes na amostra retida na peneira de 4750 micrometros e passante na peneira de 75 micrometros, no desvio padrão da amostra analisada do alto-forno 1.

Tabela 4.16. Comparativo do desvio padrão da concentração química de seis compostos detectados na amostra de escória granulada do alto-forno 1. Fonte: Autor

DESVIO PADRÃO			
Elementos	Todas as frações granulométricas	Material retido entre 4750 μm e 75 μm	Relação
CaO	6,17%	0,44%	14,11
SiO ₂	2,63%	0,20%	13,24
Al ₂ O ₃	3,22%	0,09%	36,57
MgO	0,76%	0,04%	17,00
Fe ₂ O ₃	0,89%	0,04%	22,51
SO ₃	0,59%	0,15%	3,93

Observa-se que o desvio padrão com todas as frações granulométricas é 36,57 vezes maior para a alumina, quando se analisa apenas o material retido entre 4750 micrometros e 75 micrometros, 22,51 vezes maior para o óxido de ferro e 17 vezes maior para o óxido de magnésio. Os dados apresentados na Tabela 4.16 mostram que se considerarmos apenas o material que fica retido entre 4750 micrometros e 75 micrometros, o maior desvio padrão é de 0,44% para o óxido de cálcio, que nesta faixa tem uma concentração média de 42,64%.

Além disso, conforme apresentado anteriormente, tem-se na Tabela 4.17, o índice de basicidade de acordo com a distribuição granulométrica da escória granulada do alto-forno 1, calculado através das equações 1 e 2 apresentadas anteriormente neste trabalho.

Tabela 4.17. Índice de Basicidade da escória granulada do alto-forno 1 com base na análise de fluorescência de raios X realizada no laboratório da USP. Fonte: Autor

Índice de Basicidade do alto-forno 1									
Fórmula do índice de basicidade	Peneira (Micrometros)								
	4750	2000	1180	600	425	250	150	75	<75
$\frac{W_{CaO}}{W_{SiO_2}}$	0,57	1,26	1,26	1,24	1,26	1,24	1,24	1,23	1,47
$\frac{W_{CaO}+1,4W_{MgO}}{W_{SiO_2}+0,84W_{P_2O_5}}$	0,68	1,49	1,49	1,47	1,48	1,47	1,47	1,45	1,68
Tipo de Escória	Ácida	Básica							

De acordo com as duas fórmulas de cálculo do índice de basicidade, o material que fica retido na peneira de 4750 micrometros apresenta um caráter ácido, enquanto o material passante apresenta um caráter básico, aumentando o caráter básico para o material passante na peneira de 75 micrometros.

Sendo assim, com os dados apresentados na Tabela 4.15, junto aos dados da análise de fluorescência de raios X da UFES, observa-se que as variações nas concentrações de óxido de cálcio, sílica, alumina, óxido de ferro e óxido de enxofre obtidos na análise de fluorescência de raios X da USP, possuem o mesmo comportamento quando comparado ao resultado da análise de fluorescência de raios X da UFES, validando o aspecto qualitativo dessa análise.

Quando se analisa as variações das concentrações da sílica, alumina e óxido de ferro apresentadas na Tabela 4.15, observa-se que a concentração dos materiais retido na peneira de 4750 micrometros é maior quando comparado com a concentração média desses compostos químicos presentes no material retido na região entre 4750 micrometros e 75 micrometros, região esta que apresenta pequenas variações nas concentrações, como observado na Tabela 4.16. Para a sílica, nota-se uma redução da concentração química para as partículas menores que 75 micrometros.

Observa-se também que, o óxido de cálcio apresenta concentrações menores para o material retido na peneira de 4750 micrometros, apresentando comportamento quase homogêneo para as frações que são menores que 4750 micrometros.

A amostra de escória granulada que contém maior concentração de óxido de ferro, apresentam como característica uma coloração escura. Visto que a

concentração do óxido de ferro é três vezes maior na peneira de 4750 micrometros, isso implica em uma escória granulada mais escura.

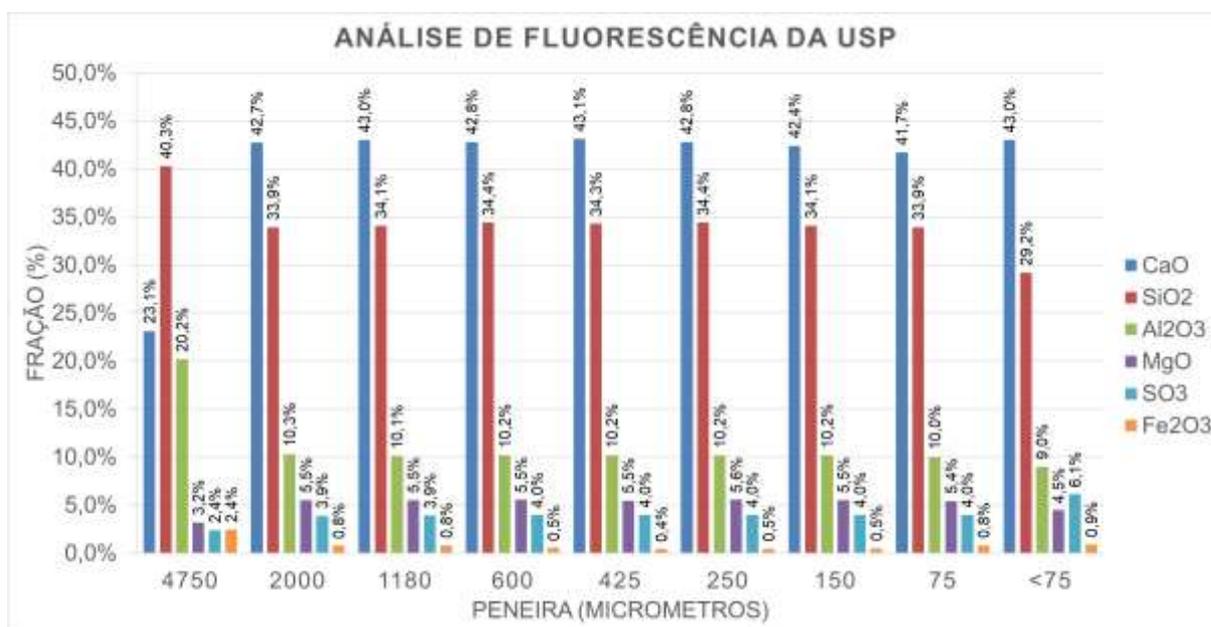
A Figura 4.23 mostra a diferença das escórias granuladas analisadas neste trabalho. A amostra AF1 (4), ilustrada na figura 4.19, corresponde a fração retida na peneira de 4750 micrometros, fração que contem maior quantidade de óxido de ferro, por isso a amostra tem cor mais escurecida. Por outro lado, a amostra AF1 (10) corresponde a fração retida na peneira de 2000 micrometros, contendo menor quantidade de óxido de ferro, por isso a amostra tem cor mais clara.

Figura 4.23. Comparação da coloração das amostras da escória granulada do alto-forno 1. Fonte: Autor



Por fim, a Figura 4.24 apresenta graficamente o percentual mássico dos principais compostos químicos da análise de fluorescência de raios X da USP em função da distribuição granulométrica da escória granulada do alto-forno 1, permitindo a comparação da quantidade de cada composto em cada fração analisada e mostra também as variações nas concentrações conforme a variação da peneira.

Figura 4.24. Condensado do percentual mássico dos principais compostos químicos obtidos na análise de fluorescência de raios X da USP em função da distribuição granulométrica da escória granulada do alto-forno 1. Fonte: Autor



A partir dos resultados obtidos pelas análises de fluorescência de raios X realizadas na UFES e na USP, observa-se que a escória granulada do alto-forno 1 analisada neste trabalho, apresenta variações na concentração de alguns compostos, sendo que, as maiores variações ocorrem em regiões de pequena representatividade mássica, frações estas que correspondem cerca de 1,1% da massa total da amostra analisada.

Considerando então que, a fração de escória granulada que está retida na faixa entre 4750 micrometros e 75 micrometros, representa cerca de 98,9% das amostras analisadas, pode-se afirmar que esse material apresenta características homogêneas, com variações nas concentrações de alguns compostos, principalmente para as partículas com diâmetro maior que 4750 micrometros.

Além disso, duas outras análises foram realizadas na amostra do alto-forno 1, sendo que a primeira foi a análise de morfológica das partículas da escória granulada, realizada através de fotomicrografias que foram obtidas em uma lupa estereoscópica Zeiss, modelo SteREO Discovery.V12 [61]. Para cada fração granulométrica, foram adquiridas cinco imagens, garantindo assim, imagens com resolução e contraste adequados para o processo de análise de imagem e aumentando a quantidade de dados analisados.

Posteriormente essas imagens foram tratadas e analisadas em um software de domínio público conhecido como ImageJ, utilizando técnicas de processamento e análise de imagem, com a aplicação de filtros e alguns processos como a segmentação por threshold, que aumenta o contraste entre o grão e o fundo, e a função watershed, que cria uma divisão entre bordas de grãos sobrepostos, melhoraram a qualidade da imagem e a determinação do fator de esfericidade das partículas [62].

A Figura 4.25 mostra a variação da forma, tamanho e coloração das partículas da escória granulada do alto-forno 1 de acordo com as frações granulométricas. Observa-se que existem partículas com tons de vermelho em todas as frações, indicando a presença do óxido de ferro nessas frações. Além disso, a forma das partículas varia de acordo com o tamanho das partículas da amostra.

Figura 4.25. Comparação de partículas da escória granulada separada em frações granulométricas da amostra da escória granulada do alto-forno 1. Fonte: Autor



A Tabela 4.18 mostra a variação do fator de circularidade das partículas da amostra do alto-forno 1, de acordo com a variação do tamanho dessas partículas, que foram fotomicrografias e análises via software.

Tabela 4.18. Média do fator de circularidade das partículas de escória granulada do alto-forno 1.

Fonte: Autor

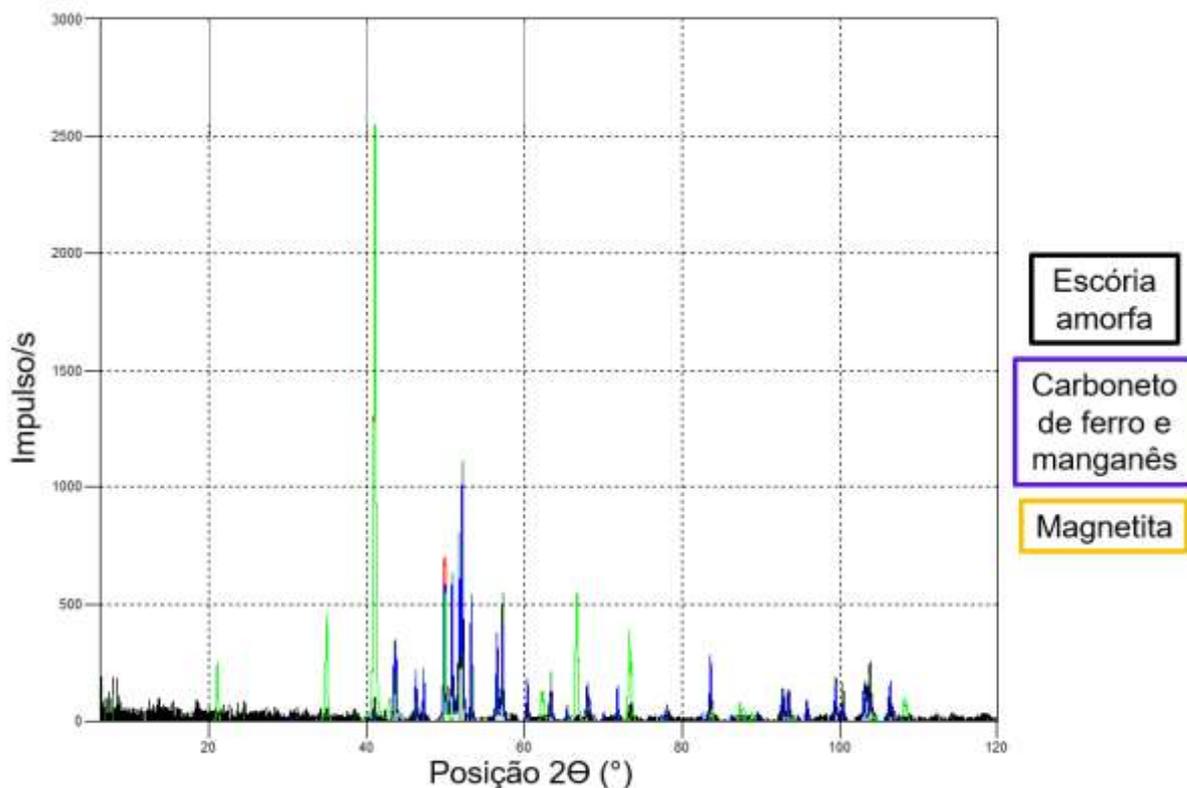
	Peneira (Micrometros)								
	4750	2000	1180	600	425	250	150	75	<75
Fator de Esfericidade	0,855	0,721	0,652	0,578	0,569	0,523	0,501	0,487	0,546

O fator de esfericidade foi calculado via software para cada um dos grãos da escória granulada analisada em todas às cinco imagens, e posteriormente, foi realizada a média desse fator. Com esses dados é possível afirmar que o fator de esfericidade varia de acordo com o tamanho das partículas, indicando que quanto maior for o diâmetro das partículas, mais próximo de uma esfera será o formato dos grãos.

A segunda análise realizada na amostra da escória granulada do alto-forno 1, foi com o objetivo de analisar o grau de cristalinidade do material. Sendo assim, a amostra que estava moída, foi analisada pelo método de difração de raios X, com o uso da máquina Rigaku, modelo Ultima IV. A radiação usada na difração foi a de cobre (Cu K-alpha) e seu comprimento de onda de 0,15420 nanômetros, passo de 0.02°, tempo de 2s e potência de 800kW [63].

Quando se avalia o padrão de difração de raios X, identifica-se que a escória granulada possui composição basicamente amorfa, apresentando cerca de 99% em massa da amostra, resultado esperado em uma escória que foi resfriada rapidamente. Porém, existe uma fração de 1% da amostra que apresenta uma estrutura cristalina, como pode ser observado na Figura 4.26, que mostra o resultado da análise de difração de raios X, sendo a fase amorfa, representada pelo traço preto no gráfico, e a fase cristalina, correspondida pela pelos traços azul e laranja.

Figura 4.26. Resultado da análise de difração de raios X da amostra da escória granulada do alto-forno 1. Fonte: Autor



A partir da análise dos dados da difração de raios X, pode-se verificar (Figura 4.26) que os materiais que compõem a fase cristalina da escória, são a Carboneto de ferro e manganês e Magnetita. As tabelas 4.19 e 4.20 mostram de forma detalhada os parâmetros dos materiais da fase cristalina.

Tabela 4.19. Parâmetros do Carboneto de ferro e manganês. Fonte: Autor

Carboneto de ferro e manganês	
Fórmula química	$\text{Fe}_{2,8}\text{Mn}_{0,2}\text{C}$
Número do Pdf	89-2546
Figura de mérito	61%
Picos totais	66
Picos combinados	39
Novas combinações	32
Deslocamento de Pico	0
Fator de escala	107.821
Concentração	0,9288%

Tabela 4.20. Parâmetros da Magnetita. Fonte: Autor

Magnetita	
Fórmula química	Fe ₃ O ₄
Número do Pdf	75-1609
Figura de mérito	15%
Picos totais	65
Picos combinados	15
Novas combinações	6
Deslocamento de Pico	0
Fator de escala	0,0929348
Concentração	0,0712%

Com os dados das tabelas 4.19 e 4.20, observa-se a importância do grau de cristalinidade da escória granulada, visto que a quantidade da fase amorfa está relacionada com reatividade da escória granulada, fator importante no reuso da mesma como aglomerante, visto que, a variação do grau de cristalinidade está diretamente relacionada com os parâmetros relacionados a geração da escória granulada, como por exemplo a velocidade de resfriamento da escória líquida e a temperatura da água de resfriamento.

4.3 ANÁLISE DE APLICAÇÕES DA ESCÓRIA

Uma das possibilidades de reuso da escória granulada analisada neste trabalho, é através da aplicação frações granulométricas de forma separada em algumas aplicações da engenharia que necessitam de um material com teor elevado de um determinado composto.

De acordo com os resultados obtidos, percebe-se que o aumento da granulometria é sempre acompanhado do aumento de concentração de sílica e alumina, isso indica que um maior potencial de reaproveitamento dessas frações na indústria de refratários, visto que esses dois materiais são componentes principais de diversos tipos de refratários. Além disso, existe a possibilidade de aplicar essas frações em processos de reciclagem que possuem maior valor agregado e necessitam de compostos nessas concentrações, como é o caso da biomedicina ou na produção de membrana para filtros [43-47].

A indústria de revestimentos busca soluções para diminuir o consumo de matéria prima, sendo a escória granulada ótima matéria prima alternativa, que reduz a operação extrativista do setor e, conseqüentemente, diminui o impacto ambiental gerado por indústrias [36-38].

Entretanto, um dos compostos químicos que possui maior concentração na peneira de 4750 micrometros, quando comparado as outras peneiras, é o óxido de ferro, composto que está correlacionado a processos de desgaste de moinhos. Esse composto pode ser extraído a partir de um processo de beneficiamento, como o processo de separação magnética, obtendo então, a redução do teor de óxido de ferro, minimizando ao máximo a quantidade de óxido de ferro, consecutivamente, o desgaste desses moinhos. O beneficiamento do material pode ajudar também, no aumento do volume de escória granulada reciclada na indústria de revestimentos, pois, o óxido de ferro é o composto que está diretamente correlacionado com esse desgaste prematuro dos moinhos [64].

Uma outra vantagem do beneficiamento desse material é na obtenção de uma escória granulada com características homogêneas, visto que quando excluem-se as frações que apresentam as maiores divergências de concentração, tem-se um material que apresenta pequenas variações nas concentrações dos compostos químicos, como também, obtém-se apenas escória granulada com caráter básico, sendo esse, um outro fator importante no reuso desse material como aglomerante. Quanto maior for a basicidade, melhor será a atividade hidráulica, com isso, no processo de substituição de clínquer por escória granulada que apresentam caráter básico, o produto final que é o cimento, deverá apresentar um acréscimo em suas propriedades mecânicas, visto que a atividade hidráulica será maior.

5 CONCLUSÃO

A partir do processo de caracterização elementar das frações granulométricas de escórias granuladas oriundas de altos-fornos, foi analisado o comportamento físico do material através do processo de análise granulométrica e comportamento químico por meio da análise de fluorescência de raios X, e partir dessas análises as escórias granuladas foram classificadas e qualificadas.

As análises de granulometria mostraram que existe um padrão na distribuição granulométrica das amostras de alto-forno. Além disso, quando comparado os resultados obtidos das análises das amostras dos três altos-fornos, percebe-se que as amostras apresentam variações de no máximo 3,04% na quantidade de material retido em cada peneira e a distribuição granulométrica é similar e sistemática. Sabendo que as amostras foram coletadas em períodos diferentes e pontos de coleta distintos, conclui-se que a distribuição granulométrica da escória granulada possui um padrão na distribuição, que têm características de uma distribuição Gama.

Outro resultado obtido com a análise granulométrica, faz-se em relação à faixa granulométrica onde que está concentrado a maior quantidade de material, que é a região entre 1180 a 600 micrometros, retendo cerca de 42,44% do material analisado. Além disso, pode-se afirmar que o tamanho médio das partículas da escória granulada de alto-forno analisada neste trabalho é de 1070 micrometros.

Além disso, de acordo com os cálculos do coeficiente de uniformidade e coeficiente de curvatura, as escórias granuladas analisadas podem ser classificadas como solos muito uniformes e bem graduados, que possuem características físicas semelhantes a uma areia grossa, característica que justifica sua aplicação como aglomerante, pois as partículas de escória granulada permitem misturas com maior coesão e fluidez.

Quanto a composição química das escórias granuladas, observa-se que nas duas análises de fluorescência de raios X realizada, realizada no laboratório da UFES e no laboratório da USP, as frações dos compostos químicos apresentam mudanças de concentração de acordo com a variação do tamanho das partículas. Entretanto, o material que fica retido faixa de 4750 a 75 micrometros, apresentam menores variações nas concentrações dos compostos.

Observa-se que a concentração dos compostos retidos nas peneiras de 4750 e menores que 75 micrometros, influenciam diretamente na média da composição da escória granulada. Quando observa-se os resultados obtidos no laboratório da USP, onde a quantidade de compostos detectados fora maior, o desvio padrão com todas as frações granulométricas é 36,57 vezes maior para a alumina, quando se analisa apenas o material retido entre 4750 micrometros e 75 micrometros, 22,51 vezes maior para o óxido de ferro e 17 vezes maior para o óxido de magnésio.

Com isso, fica evidente que as maiores heterogeneidades ocorrem sempre nas frações retidas que possuem partículas maiores que 4750 micrometros e para as frações de partículas que são menores que 75 micrometros. Entretanto, observa-se que de acordo com a distribuição granulométrica, essas frações correspondem a apenas 1,1% da massa de escória granulada analisada.

Sobre os processos de análise de fluorescência de raios X, as amostras foram analisadas em dois locais diferentes, com metodologias diferentes, mostrando que a ausência de vácuo na medição, afeta a precisão e a efetividade da análise, pois, os elementos de menor número atômico apresentam sensibilidade em seu processo de detecção, fato este que implica na não obtenção de dados de alguns compostos. Entretanto, vale frisar que o comportamento qualitativo de quase todos os compostos detectados nas duas análises, apresentam oscilações similares nas variações da concentração química dos compostos.

Sendo assim, é importante que em processos de análise de fluorescência de raios X de amostras de escória granulada, faz-se necessário a compactação da amostra, perda à fogo e posteriormente a medição de fluorescência de raios X no vácuo, visto que esse material apresenta diversos elementos de menor número atômico, com isso, aumenta a probabilidade da obtenção da concentração química de quase todos os compostos químicos que estarão presentes na escória granulada.

Esse estudo, mostra de forma inovadora que existe uma variação na composição e concentração química dos compostos químicos presentes na escória granulada de acordo com a granulometria do material. Além disso, essas variações também influenciam na morfologia das partículas e no índice de basicidade do material.

O fator de esfericidade, calculado apenas para as amostras do alto-forno 1, varia de acordo com o tamanho das partículas, indicando que quanto maior for o

diâmetro das partículas, mais próximo de uma esfera será o formato dos grãos, visto que partículas que são mais esféricas ajudam a fluidez das misturas, fator importante no reuso desse material como aglomerante.

Conforme o de cálculo do índice de basicidade, o material que fica retido na peneira de 4750 micrometros apresenta um caráter ácido para o alto-forno 1, enquanto o material passante na peneira de 4750 micrometros apresenta um caráter básico, que aumenta ainda mais para o material passante na peneira de 75 micrometros, aumentando a atividade hidráulica da escória granulada.

Uma outra análise importante é a difração de raios X, que mostra que essa escória granulada do alto-forno 1 é basicamente amorfa, garantindo um material altamente reativo em contato com água, característica fundamental em aplicações como aglomerante.

Sendo assim, com intuito de obter-se um material adequado para aplicações com maior valor agregado, faz-se necessário o beneficiamento da escória granulada, permitindo que assim que ela esteja apta para aplicações como na produção de compostos poliméricos ou na produção de cerâmicas de vidro à base de fluorapatita para uso na biomedicina.

Além disso, observa uma movimentação das empresas do setor siderúrgico em melhorar a eficiência energética dos seus processos, sendo que a granulação da escória de alto-forno é uma das possibilidades, visto que existe o processo de granulação da escória a seco que consegue reaproveitar a energia térmica na transformação da escória líquida em escória granulada.

5.1 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Segue algumas sugestões para pesquisas com escória granulada:

- Uma dificuldade encontrada neste trabalho refere-se ao tempo de peneiramento das amostras, visto que de acordo com a norma NBR 7181/84, a quantidade de amostra passante deve ser menor que 1% da escória retida, sendo assim, o peneiramento com um agitador de peneiras com batida intermitente (ROTAP) poderá agilizar este processo.
- Partindo do resultado deste trabalho que mostra que a escória contém algumas heterogeneidades, o próximo passo será buscar métodos de separação da escória

granulada de alto-forno em escala industrial, visto que a fração de maior granulometria é uma das que mais interferem nos processos de reciclagem da escória. Um desses métodos é a separação magnética que é amplamente usada no beneficiamento de matéria prima para a produção de ferro gusa e também com os coprodutos siderúrgicos.

- Realizar testes em diversas aplicações as quais são possíveis a reciclagem da escória granulada, consolidando assim o uso deste material nessas aplicações.
- Avaliar quais são as concentrações de escória granulada permitida em cada uma das aplicações em que o material pode ser aplicado.
- Novas análises laboratoriais devem ser feitas para validar outros parâmetros da escória granulada, como é o caso da difusividade que pode ser medida através do método flash laser.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. SPERANDIO, S. A.; GASPAR, M. A.. **Gestão Socioambiental em Empresas Industriais**. Revista de Administração da UFSM, v. 2, n. 1, p. 21-40, 2009. Disponível em: <<https://periodicos.ufsm.br/reaufsm/article/view/1276/749>>. Acesso em 20 de abril de 2019. DOI: 10.5902/198346591276.
02. NAVARRO, R. F.. **A Evolução dos Materiais. Parte1: da Pré-história ao Início da Era Moderna**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.1, p. 1-11, 2006. Disponível em: <<https://aplicweb.feevale.br/site/files/documentos/pdf/32246.pdf>>. Acesso em 20 de abril de 2019.
03. PEREIRA, D. A.. **Gestão e Tratamento dos Resíduos Sólidos Industriais na Região Sul do Estado do Rio de Janeiro**. Dissertação – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2008. Disponível em <<https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/12857/2/Texto%20integral.pdf>>. Acesso em 07 de abril de 2019.
04. RESCHKE, J. S.. **Escória granulada de fundição utilizada como substituição ao cimento em concretos: Avaliação de propriedades relacionadas com a durabilidade**. Dissertação – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2003. Disponível em <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/4481>>. Acesso em 07 de maio de 2018.
05. THOMAZ, E. C. S.. **Escória de Alto Forno – Parte 1 – Fabricação**. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro-RJ. Disponível em: <http://aquarius.ime.eb.br/~webde2/prof/ethomaz/cimentos_concretos/escoria_fabricacao.pdf>. Acesso em 9 de abril de 2018.
06. DIAS, D. L.. **Produção do ferro gusa**. Brasil Escola. Disponível em <<https://brasilecola.uol.com.br/quimica/producao-ferro-gusa.htm>>. Acesso em 07 de abril de 2019.

07. PREZOTTI, L. C.; MARTINS, A. G.. **Efeito da escória de siderurgia na química do solo e na absorção de nutrientes e metais pesados pela cana-de-açúcar.** Revista Ceres, v. 59, n.4, p. 530-536, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0034-737X2012000400014&script=sci_abstract&tlng=pt>. Acesso em 19 de abril de 2019. DOI: 10.1590/S0034-737X2012000400014.
08. **Estatística Preliminar.** Instituto Aço Brasil, 46 ed., 2019. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site2015/estatisticas.asp?par=20191>>. Acesso em 11 de abril de 2019.
09. MOREIRA, C. C.. **Características e Desempenho da Escória de Alto Forno como Agregado para Utilização em Camadas Granulares de Pavimento.** 37ª Reunião Anual de Pavimentação, 11º Encontro Nacional de Conservação Rodoviária, 37ª RAPv/11º ENACOR, n. 103, 2006. Disponível em: <<http://www.solocap.com.br/trabalhotecnico002.pdf>>. Acesso em 2 de abril de 2018.
10. RAI, A. et al. **Metallurgical slag as a component in blended cement.** Construction and Building Materials, v. 16, p. 489-494, 2002. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/223842785_Metallurgical_slag_as_a_component_in_blended_cement>. Acesso em 2 de abril de 2018. DOI: 10.1016/S0950-0618(02)00046-6.
11. **Resultados Preliminares de Novembro 2019.** Sindicato Nacional da Indústria do Cimento, 2019. Disponível em: <snic.org.br/numeros-resultados-preliminares-ver.php?id=43¬icia=Resultados%20Preliminares%20de%20Novembro%202019>. Acesso em 7 de dezembro de 2019.

12. VÁCLAVÍK, V. et al. **The Use of Blast Furnace Slag**. Metalurgia 51, p. 461-462, 2012. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/275645762_The_use_of_blast_furnace_slag>. Acesso em 11 de abril de 2018.
13. SILVA, L. R. M.; MATOS, E. T. A. R.; FISCILETTI, R. M. S.. **Resíduo Sólido Ontem E Hoje: Evolução Histórica Dos Resíduos Sólidos Na Legislação Ambiental Brasileira**. Amazon's Research and Environmental Law, v. 5, n. 2, 2017. Disponível em <<http://www.faar.edu.br/portal/revistas/ojs/index.php/arel-faar/article/view/249>>. Acesso em 11 de março de 2019. DOI: 10.14690/2317-8442.2017v52249.
14. **Governo Federal Ministério do Meio Ambiente Plano Nacional de Resíduos Sólidos**. Brasília, 2012. Disponível em <https://sinir.gov.br/images/sinir/Arquivos_diversos_do_portal/PNRS_Revisao_Decreto_280812.pdf>. Acesso em 11 de março de 2019.
15. OLIVEIRA, E. A.. **Confiabilidade metrológica na determinação de espécies químicas em materiais siderúrgicos por espectrometria de fluorescência de raios-X**. Dissertação – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, 2011. Disponível em <<https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=18799@1>>. Acesso em 25 de setembro de 2018.
16. **Alto forno 1 da ArcelorMittal Tubarão é recordista mundial**. Disponível em: <<http://www.brasilengenharia.com/portal/noticias/destaque/6332-alto-forno-1-da-arcelormittal-tubarao-e-recordista-mundial>>. Acesso em 8 de setembro de 2018.
17. ARAÚJO, L. A.. **Manual de Siderurgia**. São Paulo: Arte & Ciência, v.2, 1967.

18. ROMEIRO, S. B. B.. **Química na Siderurgia**. Série Química e Tecnologia. Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 1997. Disponível em www.quimica.seed.pr.gov.br/arquivos/File/AIQ_2011/siderurgia_ufrgs.pdf. Acesso em 10 de agosto de 2018.
19. ASSIS, E. M.. **Refratários para altos fornos a carvão vegetal**. Semana de Estudos de Engenharia da EMUFOP, Ouro Preto - MG, 2010. Disponível em http://www.jbconsultoria.com.br/_documentacao/Refratario%20para%20Alto%20Forno%20a%20carvao%20vegetal%20%20.pdf. Acesso em 20 de novembro de 2018.
20. DIAS, C. A. C. M.. **Reciclagem de lama de alto-forno em cerâmica vermelha**. Tese – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes - RJ, 2011. Disponível em <http://uenf.br/posgraduacao/engenharia-de-materiais/wp-content/uploads/sites/2/2013/07/tese-completa-corrigida.pdf>. Acesso em 20 de novembro de 2018.
21. VASCONCELOS, A. et al. **Refratários para alto-forno**. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG, 2017. Disponível em https://www.academia.edu/35203272/TRABALHO_DE_REFRATA_RIOS. Acesso em 20 de abril de 2019.
22. SIEGEL, M.. **Fundição**. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1981.
23. PIESKE, A., REIMER, E., CHAVES FILHO, L. M.. **Ferros fundidos cinzentos de alta qualidade**. Joinville – SC, 1980. 74 p..

24. FERRARO, B. B.. **Estudo das Propriedades Termofísicas de Escória Metalúrgica e de Escórias Sintéticas de CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO**. Monografia – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 2014. Disponível em <<http://sites.poli.usp.br/p/augusto.neiva/TCC/TCCs-finais-2014/2014-07.pdf>>. Acesso em 7 de novembro de 2018.
25. CECHIN, L.. **Análise da viabilidade de produção de painéis de cimento reforçados com biomassa vegetal e escória de alto forno**. Dissertação – Universidade Tecnológica do Paraná, Curitiba - PR, 2017. Disponível em <<http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/2835>>. Acesso em 5 de dezembro de 2018.
26. TURKDOGAN, E. T.. **Fundamentals of steelmaking**. Institute of Materials, London, 1996. Disponível em <<https://www.pdfdrive.com/fundamentals-of-steel-making-e33440579.html>>. Acesso em 11 de maio de 2019.
27. PACHECO, R. F. R.. **Estudo sobre a utilização das escórias de aciaria LD naturais ou modificadas para substituição parcial do cimento ou como adição ao clínquer**. Tese – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 2017. Disponível em <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-28112017-082247/pt-br.php>>. Acesso em 22 de novembro de 2018.
28. SANTIAGO, A.. **Reactivan la extracción de material pétreo en Salina Cruz, Oaxaca**. Salina Cruz, Oaxaca, 2018. Disponível em <<http://imparcialoaxaca.mx/istmo/132644/reactivan-la-extraccion-de-material-petreo-en-salina-cruz-oaxaca/>>. Acesso em 04 de maio de 2019.
29. PEREIRA, A. C. et al. **Cimento portland**. Universidade do Estado do Mato Grosso, Sinop – MT, 2013. Disponível em <http://sinop.unemat.br/site_antigo/prof/foto_p_downloads/fot_7092cimento_po btland_pdf.pdf>. Acesso em 04 de maio de 2019.

30. PAULA, R. R.. **Avaliação do ciclo de vida (ACV) de argamassas e concretos produzidos com resíduos de construção e demolição (RCD)**. Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, 2016. Disponível em <www.coc.ufrj.br/pt/documents2/mestrado/2016/2667-paula-rr-tm-16-pdf>. Acesso em 20 de outubro de 2018.
31. CALLEJA, J.. **Escorias y cementos siderúrgicos**. In: MATERIALES DE CONSTRUCCION. Madrid, 1982. Disponível em <https://www.researchgate.net/publication/270073331_Escorias_y_cementos_siderurgicos>. Acesso em 22 de outubro de 2018. DOI: 10.3989/mc.1982.v32.i186.1024.
32. JOHN, V. M.; AGOPYAN, V.. **Reciclagem De Escória De Alto Forno No Brasil**. Seminário Nacional sobre Reuso/Reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais. Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2000. Disponível em <https://www.academia.edu/17286136/Reciclagem_de_escoria_de_alto_forno_no_Brasil>. Acesso em 22 de agosto de 2018.
33. CARVALHO, S. Z. et al. **Reducing environmental impacts: The use of basic oxygen furnace slag in portland cement**. Journal of Cleaner Production, 172 ed., Elsevier. p. 385 – 390, 2018. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652617324307>>. Acesso em 11 de janeiro de 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.10.130.
34. NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 2 ed., São Paulo: PINI, 1997. 828p..

35. JOHN, V. M.. **Cimento de Escória Ativada com Silicatos de Sódio**. Tese - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo – SP, 1995. Disponível em <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3146/tde-20102014-114027/publico/VMjohn_Cimento_de_Escoria_Ativada_com_Silicato_de_Calcio.pdf>. Acesso em 20 de fevereiro de 2019.
36. KARAMANOVA, E.; AVDEEV, G.; KARAMANOV, A.. **Ceramics from blast furnace slag, kaolin and quartz**. Journal of the European Ceramic Society, 31 ed., Elsevier. p. 989 – 998, 2011. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0955221911000203>>. Acesso em 11 de março de 2019. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.006.
37. OZTURK, Z. B.; GULTEKIN, E. E.. **Preparation of ceramic wall tiling derived from blast furnace slag**. Ceramics International, 41 ed., Elsevier, p. 12020 – 12026, 2015. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027288421501130X>>. Acesso em 11 de março de 2019. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.06.014.
38. OZDEMIR, I.; YILZMAR, S.. **Processing of unglazed ceramic tiles from blast furnace slag**. Journal of Materials Processing Technology, 183 ed., Elsevier. p. 13 – 17, 2007. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013606007825>>. Acesso em 11 de março de 2019. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2006.09.002.
39. OGE, M. et al. **An Overview of Utilization of Blast Furnace and Steelmaking Slag in Various Applications**. Materials Today: Proceedings, 11 ed., Elsevier. p. 516 – 525, 2019. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785319300239>>. Acesso em 18 de maio de 2019. DOI: 10.1016/j.matpr.2019.01.023.

40. MURTHY, I. N.; RAO, J. B.. **Investigations on Physical and Chemical Properties of High Silica Sand, Fe-Cr Slag and Blast Furnace Slag for Foundry Applications.** Procedia Environmental Sciences, 35 ed., Elsevier. p. 583 – 596, 2016. Disponível em [<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878029616301347>](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878029616301347). Acesso em 6 de novembro de 2018. DOI: 10.1016/j.proenv.2016.07.045.
41. SENAMI, M.; FERHOUNE, N.; GUETTALA, A.. **Substitution of the natural sand by crystallized slag of blast furnace in the composition of concrete.** Alexandria Engineering Journal, 57 ed., Elsevier. p. 851 – 857, 2018. Disponível em [<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110016816301028>](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110016816301028). Acesso em 10 de março de 2019. DOI: 10.1016/j.aej.2016.05.006.
42. PRADEEPA, A.V.. **Effect of Blast Furnace Slag on Mechanical Properties of Glass Fiber Polymer Composites.** Procedia Materials Science, 10 ed., Elsevier. p 230 – 237, 2015. Disponível em [<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211812815002837>](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211812815002837). Acesso em 25 de abril de 2019. DOI: 10.1016/j.mspro.2015.06.045.
43. DENRY, I.; HOLLOWAY, J. A.; GUPTA, P. K.. **Effect of crystallization heat treatment on the microstructure of niobium-doped fluorapatite glassceramics.** Journal of Biomedical Materials Research-Part B Applied Biomaterials, 100 B, p. 1198 – 1205, 2012. Disponível em [<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22454333>](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22454333). Acesso em 25 de abril de 2019. DOI: 10.1002/jbm.b.32684

44. STAMBOULIS, A.; HILL, R. G.; LAW, R. V.. **Crystallisation of Apatite Stoichiometric Ionomer Glasses for Medical Applications and Optoelectronics**. Nanostructured and Advanced Materials for Applications in Sensor, Optoelectronic and Photovoltaic Technology, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, v. 204, Springer, p. 395-398, 2005. Disponível em <https://link.springer.com/chapter/10.1007/1-4020-3562-4_43>. Acesso em 25 de abril de 2019. DOI: 10.1007/1-4020-3562-4_43.
45. DENRY, I.; HOLLOWAY, J. A.. **Low temperature sintering of fluorapatite glass-ceramics**. Dental Materials, v. 30 n. 2, Elsevier, p 112 – 121, 2014. Disponível em < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3899825/> >. Acesso em 25 de abril de 2019. DOI: 10.1016/j.dental.2013.10.009.
46. ZHAO, L. et al. **Preparation of novel ceramics with high CaO content from steel slag**. Materials and Design, 64 ed., Elsevier, p. 608 – 613, 2014. Disponível em < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306914006311>>. Acesso em 5 de maio de 2019. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.08.015.
47. AZARSHAB, M. et al. **Ceramic membrane synthesis based on alkali activated blast furnace slag for separation of water from ethanol**. Ceramics International, 42 ed., Elsevier, p. 15568 – 15574, 2016. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216310598>>. Acesso em 24 de outubro de 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.005>.
48. SMITH, M. P.. **Blast Furnace Ironmaking – A View on Future Developments**. Procedia Engineering, 174 ed., Elsevier. p. 19 – 28, 2017. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705817301339>>. Acesso em 24 de outubro de 2018. DOI: 10.1016/j.proeng.2017.01.133.

49. DIAS, J.. **A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos (uma introdução à oceanografia geológica)**. Universidade do Algarve. Abril, 2004. Disponível em <https://www.researchgate.net/profile/Joao_Dias3/publication/236551412_A_ANALISE_SEDIMENTAR_E_O_CONHECIMENTOS_DOS_SISTEMAS_MARINHOS_Uma_Introducao_a_Oceanografia_Geologica/links/0deec517ffe9e2f67400000/A-ANALISE-SEDIMENTAR-E-O-CONHECIMENTOS-DOS-SISTEMAS-MARINHOS-Uma-Introducao-a-Oceanografia-Geologica.pdf>. Acesso em 5 de julho de 2018.
50. **Amostragem de resíduos sólidos**. Norma Brasileira, ABNT NBR 10007. 2004. Disponível em <http://www.suape.pe.gov.br/images/publicacoes/normas/ABNT_NBR_n_10004_2004.pdf>. Acesso em 16 de fevereiro de 2018.
51. **Solo: análise granulométrica**. Método de Ensaio, ABNT NBR 7181. Dezembro, 1984. Disponível em <<https://pt.slideshare.net/titosantos31/nbr-7181-1984-solo-anlise-granulomtrica>>. Acesso em 13 de fevereiro de 2018.
52. **Cimento Portland – Determinação da finura por meio da peneira 75µm (nº 200)**. Método de ensaio. ABNT NBR 11579. Rio de Janeiro - RJ, 1991. Disponível em <http://www.academia.edu/25550859/ABNT_NBR_11579_cimento_portland_de_terminacao_da_finura_por_meio_da_peneira_75_micrometros_1_>. Acesso em 11 de setembro de 2018.
53. NETO, C. A. R.. **Uma Introdução a Fluorescência de Raios X: Análise das curvas de calibração utilizando a técnica EDXRF**. Monografia – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória -ES, 2017.
54. **Fluorescência de raios X**. LCT - Laboratório de Caracterização Tecnológica. Disponível em <<http://www.lct.poli.usp.br/infraestrutura/fluorescencia-de-raios-x>>. Acesso em 02 de maio de 2019.

55. SOBRINHO, S. P. et al. **Determinação dos parâmetros da distribuição gama e média pluviométrica decendial para estações do estado de Mato Grosso.** Revista Brasileira de Meteorologia, v.29, n.2, 183 - 196, 2014. Disponível em < <http://www.scielo.br/pdf/rbmet/v29n2/a04v29n2.pdf>>. Acesso em 19 de novembro de 2019.
56. JUNIOR, J. A. L., SILVA, A. L. P.. **Diâmetro efetivo e coeficiente de uniformidade de areia utilizada em filtros empregados no sistema de irrigação.** Centro Científico Conhecer - Goiânia, Enciclopédia Biosfera, v.6, n.11, 2010. Disponível em < <http://www.conhecer.org.br/enciclop/2010c/diametro%20efetivo.pdf>>. Acesso em 30 de novembro de 2019.
57. CAPUTO, H. P.. **Mecânica dos solos e suas aplicações.** São Paulo: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 6 ed., v. 1, 1989. Disponível em < <https://engenhariacivilfsp.files.wordpress.com/2015/05/mecanica-solos-fundamentos-vol1-6ed-caputo.pdf>>. Acesso em 30 de novembro de 2019.
58. **Rochas e solos.** Terminologia, ABNT NBR 6502. Setembro,1995. Disponível em < <http://licenciadorambiental.com.br/wp-content/uploads/2015/01/NBR-6.502-Rochas-e-Solos.pdf>>. Acesso em 26 de novembro de 2019.
59. SIMABUCO, S. M.. **Emprego da fluorescência de raios X por dispersão de energia no estudo da dinâmica da vinhaça no solo.** Tese – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo - SP, 1993. Disponível em < http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Silvana%20Moreira%20Simabuco_D.pdf>. Acesso em 20 de abril de 2019.
60. ASFORA, V. K.. **Fluorescência de raios-X por dispersão de energia aplicada à caracterização de tijolos de sítios históricos de Pernambuco.** Dissertação – Universidade Federal de Pernambuco, Recife - PE, 2010. Disponível em <<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/9476>>. Acesso em 20 de abril de 2019.

61. NASCIMENTO, F. C. M.. **Análise ecológica de foraminíferos em sedimentos na região de abrolhos, Bahia.** Monografia – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2016. Disponível em <<https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/5972/1/NASCIMENTO%2C%20F.C.M.pdf>>. Acesso em 30 de novembro de 2019.
62. BARBOSA, D. H. B. M., SILVA, A. C., MENDES, M. V. A.. **Caracterização granulométrica e automação do método de Gaudin através do ImageJ.** 2º Seminário de Integração: Mestrado Profissional em Áreas, Centro Científico Conhecer - Goiânia, Enciclopédia Biosfera, v.10, n.19, p.170, 2014. Disponível em <<http://www.conhecer.org.br/enciclop/seminario/caracterizacao.pdf>>. Acesso em 30 de novembro de 2019.
63. SILVA, M. F. et al. **Análise do grau de cristalinidade da escória da ArcelorMittal Tubarão.** VIII Encontro Científico de Física Aplicada, Blucher Physics Proceedings, v. 4, p. 68-71, ISSN 2358-2359, 2017. Disponível em <https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/anlise-do-grau-de-cristalinidade-da-escoria-da-arcelormittal-tubaro-27742?utm_source=eMKTG&utm_medium=email&utm_campaign=NovoDownloadCadastre>. Acesso em 30 de novembro de 2019. DOI: 10.5151/phypro-viii-efa-17
64. JUNIOR, A. J. et al. **Soldagem de manutenção na indústria cimenteira.** FATEC, São Paulo - SP, 2017. Disponível em <<https://infosolda.com.br/wp-content/uploads/Downloads/Artigos/industrial/soldagem-de-manutencao-na-industria-cimenteira.pdf>>. Acesso em 29 de abril de 2019.