

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

AVALIAÇÃO DO TEOR DE CAL LIVRE EM ESCÓRIA DE ACIARIA ELÉTRICA

Daniela Fernandes Graffitti

Dissertação para obtenção do título de Mestre  
em Engenharia

Porto Alegre  
2002

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

AVALIAÇÃO DO TEOR DE CAL LIVRE EM ESCÓRIA DE ACIARIA ELÉTRICA

Daniela Fernandes Graffitti  
Química Industrial

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

Porto Alegre  
2002

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Metalurgia Extrativa, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Elizabeth de Oliveira - USP

Profa. Dra. Ângela Masuero - UFRGS

Prof. Dr. César Petzold - UFRGS

Prof. Dr. Jair Koppe  
Coordenador do PPGEM

Aos meus pais e aos meus irmãos.

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Dr Antônio Cezar Faria Vilela pela orientação e estímulo.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes pela confiança, pelo incentivo e pela orientação.

À Gerdau Riograndense pela disponibilidade de seu pessoal, particularmente ao Sr. Everton Osni Andrade e à Elidiane Jaques do Laboratório Químico pelo auxílio técnico prestado.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Aos meus pais e irmãos pelo amor, pela compreensão e pelo incentivo, incondicionais.

Ao Eduardo Osório pelo apoio e pelas sugestões durante a execução deste estudo.

Às colegas Cláudia Alves, Janaína Gonçalves e Maria de Lourdes Ilha Gomes pela amizade e pela colaboração.

Ao colega Paulo Schilling pela dedicação e amizade.

À Adriana Gumieri pelas contribuições dadas.

Aos colegas Diana Ceccatto e Alexandre Vargas pelo apoio e parceria nas disciplinas de mestrado.

À Leila Ferreira Zettermann pela amizade e pelo apoio nos momentos difíceis.

À Feliciane Andrade Brehm pela amizade e pelo incentivo.

Aos bolsistas Adriana Diaz, Alexandre Teixeira, Cristiano Soares, Maiquel da Rosa e Wagner Bielefeldt pelo apoio e pela dedicação que em muito contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório K-215, do Instituto de Química, pelo auxílio em algumas análises.

Um agradecimento especial às minhas grandes amigas Luciane Monteavaro e Patrícia Krey pelo apoio em todas as situações.

Aos demais colegas do Laboratório de Siderurgia pela cooperação.

A todos aqueles que, de qualquer forma, colaboraram para a realização deste trabalho, o meu sincero reconhecimento.

Ninguém pode saber do que é capaz, se não  
tentar.

Pubio Siro

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	ix
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xi
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS</b> .....	xiii
<b>RESUMO</b> .....	xiv
<b>ABSTRACT</b> .....	xv
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
<b>2.1 ESCÓRIA DE ACIARIA</b> .....	3
<b>2.1.1. Geração de Escória de Aciaria Elétrica</b> .....	4
<b>2.2 A CAL E O PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO AÇO</b> .....	5
<b>2.3 RECICLAGEM INTERNA E EXTERNA DE ESCÓRIA DE ACIARIA</b> .....	6
<b>2.3.1 Reciclagem Interna</b> .....	8
<b>2.3.2 Reciclagem Externa</b> .....	8
<b>2.4 LIMITAÇÕES AO USO DA ESCÓRIA DE ACIARIA NA CONSTRUÇÃO CIVIL</b> .....	11
<b>2.5 DETERMINAÇÃO DE CAL LIVRE EM ESCÓRIAS DE ACIARIA</b> .....	14
<b>2.6 MÉTODOS UTILIZADOS PARA ANÁLISE DE CAL LIVRE</b> .....	15
<b>2.7 IMPORTÂNCIA DA ANÁLISE TÉRMICA NA DETERMINAÇÃO DE CAL LIVRE EM ESCÓRIA DE ACIARIA</b> .....	19
<b>2.8 ANÁLISE CRÍTICA DOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE CAL LIVRE EM ESCÓRIA DE ACIARIA</b> .....	22
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	25
<b>3.1 ESCÓRIA DE ACIARIA E AMOSTRAGEM</b> .....	25
<b>3.2 BRITAGEM E MOAGEM</b> .....	27
<b>3.3 ANÁLISE QUÍMICA</b> .....	28
<b>3.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X</b> .....	29
<b>3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM MICROSSONDA ACOPLADA</b> .....	30
<b>3.6 ANÁLISE TITULOMÉTRICA PARA DETERMINAÇÃO DE CaO LIVRE</b> .....	32
<b>3.6.1 Procedimento do Método do Etilenoglicol</b> .....	33

<b>3.6.2 Procedimento do Método de Franke</b> .....	34
<b>3.7 ANÁLISE TÉRMICA</b> .....	35
<b>3.8 ANÁLISE ESTÁTICA DOS RESULTADOS</b> .....	36
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	38
<b>4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E DE FASES CRISTALINAS</b> .....	38
<b>4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL – MEV/EDS</b> .....	44
<b>4.3 MÉTODO DO ETILENOGLICOL X MÉTODO DE FRANKE</b> .....	48
<b>4.3.1 Determinação de Cálcio</b> .....	49
<b>4.3.2 Influência da Temperatura e do Tempo na Extração de Cálcio pelo Método do Etilenoglicol</b> .....	51
<b>4.3.3. Influência do Tempo na Extração de Cálcio pelo Método de Franke</b> .....	54
<b>4.4 ANÁLISES TÉRMICAS</b> .....	55
<b>4.4.1 DTA/TG/DTG das Amostras de Escória de Aciaria Elétrica</b> .....	55
<b>4.4.2 DTA/TG de Ca(OH)<sub>2</sub> Puro e de CaCO<sub>3</sub> Puro</b> .....	61
<b>4.4.3 DTA/TG da Fase Branca da Amostra EAE 6 (fase branca)</b> .....	64
<b>4.5 DETERMINAÇÃO DA %CaO LIVRE VIA MÉTODO DE FRANKE E ANÁLISE TÉRMICA</b> .....	65
<b>4.6 RELAÇÃO ENTRE %CÁLCIO TOTAL E OS COMPOSTOS DE CÁLCIO IDENTIFICADOS</b> .....	67
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	70
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	72
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	73



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do processo de fabricação do aço, formação e descarte da escória de aciaria elétrica.....	5
Figura 2: Vistas lateral e superior da amostragem de escória estocada em pilha.....	26
Figura 3: Fotografia da pilha de escória de aciaria elétrica (aço carbono) estudada, estocada no pátio da empresa, mostrando os quadrantes de onde as amostras de escória foram coletadas.....	26
Figura 4: Metodologia para determinação do teor de cal livre nas amostras de escória.....	33
Figura 5: Fotografias da extração de cal e hidróxido de cálcio livres, pelo método de Franke: (a) aparelhagem utilizada para extração por refluxo; (b) amostra de escória em etilacetoacetato/álcool isobutílico, durante o refluxo.....	35
Figura 6: Difratoograma da amostra EAE 1, com um mês de exposição ao ambiente...40	40
Figura 7: Difratoograma da amostra EAE 4, com quatro meses de exposição ao ambiente.....	41
Figura 8: Difratoograma da amostra EAE 6, com seis meses de exposição ao ambiente.....	41
Figura 9: Difratoograma da amostra EAE 8, com oito meses de exposição ao ambiente.....	42
Figura 10: Micrografia da amostra de escória com um mês de exposição (aumento de 500x.). Os números representam as diferentes fases identificadas. Análise por elétrons secundários.....	44
Figura 11: Imagem via lupa da amostra de escória EAE 6, com seis meses de exposição ao ambiente. Aumento de 12x. Análise por elétrons secundários.....	46
Figura 12: Micrografia da amostra de escória EAE 6, com seis meses de exposição ao ambiente, sem embutimento. Vista geral da amostra com 49x de aumento. Análise por elétrons secundários.....	46
Figura 13: Micrografia da amostra de escória EAE 6, com seis meses de exposição ao ambiente, sem embutimento. Aproximação da fase branca, com 200x de aumento. Análise por elétrons secundários.....	47
Figura 14: Micrografia de uma amostra de escória EAE 6, com seis meses de exposição ao ambiente, sem embutimento. Aproximação da fase branca, com 800x de aumento. Análise por elétrons secundários.....	47

Figura 15: Estruturas moleculares dos solventes utilizados para extração de cal e  $\text{Ca(OH)}_2$  livres: (a) etilenoglicol e (b) etilacetoacetato.....50

Figura 16: Análise térmica (DTA/TG/DTG) da amostra EAE 1, com um mês de exposição ao ambiente. 1 a 7 = temperaturas dos picos endo ou exotérmicos; I e V = perdas de massas em % na TG. Condições: 50mL/min, atmosfera de  $\text{N}_2$ , 10°C/min.....56

Figura 17: Análise térmica (DTA/TG/DTG) da amostra EAE 4, com 4 meses de exposição ao ambiente. 1 a 4 = temperaturas dos picos endo ou exotérmicos; I e II = perdas de massas em % na TG. Condições: 50mL/min, atmosfera de  $\text{N}_2$ , 10°C/min.....58

Figura 18: Análise térmica (DTA/TG/DTG) da amostra EAE 6, com 6 meses de exposição ao ambiente. 1 a 4 = temperaturas dos picos endo ou exotérmicos; I e II = perdas de massas em % na TG. Condições: 50mL/min, atmosfera de  $\text{N}_2$ , 10°C/min.....59

Figura 19: Análise térmica (DTA/TG/DTG) da amostra EAE 8, com oito meses de exposição ao ambiente. 1 a 4 = temperaturas dos picos endo ou exotérmicos; I e II = perdas de massas em % na TG. Condições: 50mL/min, atmosfera de  $\text{N}_2$ , 10°C/min.....60

Figura 20: Curvas de DTA/TG/DTG de uma amostra de  $\text{Ca(OH)}_2$  com 96 % de pureza. [1] = Picos endotérmicos; % = perdas de massa. Condições: 50mL/min, atmosfera de  $\text{N}_2$ , 10°C/min.....62

Figura 21: Curvas de DTA/TG/DTG de uma amostra de  $\text{CaCO}_3$  com 99 % de pureza. [1] = Picos endotérmicos; % = perdas de massa. Condições: 50mL/min, atmosfera de  $\text{N}_2$ , 10°C/min.....63

Figura 22: Análise de DTA/TG da fase branca extraída de um pedaço de escória de aciaria elétrica exposta ao ambiente. [1] = Picos endotérmicos; % = perdas de massa. Condições: 50mL/min, atmosfera de  $\text{N}_2$ , 10°C/min.....64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Aplicações da escória de aciaria elétrica no mundo.....	10
Tabela 2: Relação de métodos para a determinação de cal livre em escória de aciaria contendo suas fontes, materiais de aplicação, princípios e avaliação de suas respectivas limitações.....	24
Tabela 3: Códigos de cada amostra estudada e suas respectivas proveniências.....	28
Tabela 4: Programa de digestão de escórias de aciaria elétrica em microondas.....	29
Tabela 5: Composição química das amostras de escória via ICP/AES.....	38
Tabela 6: Resumo das fases encontradas nas amostras de escória em estudo via DRX.....	39
Tabela 7: Análise química via EDS das fases identificadas na micrografia da figura 11 (% em massa) .....	45
Tabela 8: Análise química via EDS da área identificada na micrografia da figura 14 (% em massa).....	48
Tabela 9: Teores médios de cálcio extraídos das amostras de escória em estudo, a partir dos métodos para determinação de cal livre.....	49
Tabela 10: Resultados obtidos das extrações repetidas da amostra EAE 1.....	52
Tabela 11: Dados utilizados para construção da tabela ANOVA.....	52
Tabela 12: Tabela ANOVA (Origin 5.0) construída a partir dos resultados da variação do tempo de extração do cálcio ligado ao CaO e o Ca(OH) <sub>2</sub> livres da escória.....	52
Tabela 13: Dados utilizados para construção da tabela ANOVA.....	53
Tabela 14: Tabela ANOVA (Origin 5.0) construída a partir dos resultados da variação da temperatura de extração do cálcio ligado ao CaO e o Ca(OH) <sub>2</sub> livres da escória.....	53
Tabela 15: Dados utilizados para construção da tabela ANOVA.....	54
Tabela 16: Tabela ANOVA (Origin 5.0) construída a partir dos resultados da variação do tempo de extração do cálcio ligado ao CaO e o Ca(OH) <sub>2</sub> livres da escória.....	54
Tabela 17: Faixas de temperatura e perdas de massa correspondentes às reações ocorridas na amostra EAE 1.....	56
Tabela 18: Faixas de temperatura e perdas de massa correspondentes às reações ocorridas na amostra EAE 4.....	58

Tabela 19: Faixas de temperatura e perdas de massa correspondentes às reações ocorridas na amostra EAE 6.....	59
Tabela 20: Faixas de temperatura e perdas de massa correspondentes às reações ocorridas na amostra EAE 8.....	60
Tabela 21: Teores dos compostos de cálcio da escória de aciaria elétrica proveniente das análises térmica e titulométrica.....	65
Tabela 22: Dados utilizados para construção da tabela ANOVA.....	66
Tabela 23: Tabela ANOVA (Origin 5.0) construída a partir dos resultados obtidos de cal livre na variação do tempo de exposição da pilha de escória misturada.....	67
Tabela 24: Cálcio total e compostos de cálcio presentes nas amostras de escória de aciaria elétrica.....	68

## LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

ANOVA – One-Way Analysis of Variance

ASTM – American Society for Test and Methods

DRX - difratometria de raios-x

DTA - análise térmica diferencial

DTG - derivada termogravimétrica

EBT - excentric bottom tapping

EDS – energy dispersive spectrometry

EDTA - ácido etilenodiaminotetracético

EN – European Standard

FEA – forno elétrico a arco

FRX - fluorescência de raios-x

ICP/AES – Inductivaly coupled plasma by atomic emission spectrometry

LAMEF - Laboratório de Metalurgia Física

LD – Linz Donawitz

MAA - Método do Acetato de Amônio

MEV - microscopia eletrônica de varredura

NBR – Norma Brasileira

TG - termogravimetria

## RESUMO

A escória de aciaria elétrica é um resíduo gerado no processo de fabricação de aço, que apresenta propriedades físicas adequadas quando aplicada em alguns materiais da área de construção civil. Entretanto, possui algumas limitações causadas pela presença de compostos que sofrem reações expansivas quando exposta ao ambiente (óxidos de cálcio e magnésio livres, óxidos de ferro e silicatos de cálcio), provocando rupturas e desintegração dos materiais onde é aplicada. Além disso, quando usada como base e sub-base na construção de estradas, pode ocorrer a formação de tufa (calcário precipitado) causando entupimento de drenos das rodovias.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o teor de cal livre em escória de aciaria elétrica utilizando a combinação de um método titulométrico com análise térmica, pois é um dos compostos mais citados pela literatura como responsável pela expansão da escória. Dois métodos titulométricos foram selecionados para determinar o teor de cal livre, onde o primeiro foi desenvolvido para análise em cimento (Método do etilenoglicol) e o segundo foi adaptado para escória de aço (Método de Franke).

Os resultados mostraram que o método de Franke, extraído da norma europeia EN 1744:1998, foi o mais adequado para determinar cal livre em escórias de aciaria elétrica. A quantidade de cal livre encontrada não permitiu avaliar sua variação ao longo do tempo de exposição, somente considerando os métodos titulométricos. Entretanto, utilizando o método de análise térmica, observou-se um decréscimo no número de reações do primeiro mês de exposição com relação aos meses seguintes, sugerindo uma estabilização das escórias ao longo do tempo. Também, os resultados para cal original (em torno de 1%) sugerem uma potencialidade de formação de tufa. Finalmente, esse estudo mostrou que é fundamental a associação dos métodos titulométrico e de análise térmica para uma adequada avaliação de cal livre em escórias de aciaria elétrica.

## ABSTRACT

Slag is a waste generated in the steelmaking process, which presents suitable physical properties in civil construction industry. However, there are some limitations due to the formation of compounds from expansive reactions during your environmental exposition, such as free oxides calcium and magnesium, iron oxides and calcium silicates. These reactions provoke cracks and the disintegration of materials where slag is applied. Furthermore, it can occur the formation of tufa (precipitated limestone) causing roads drains clogging.

The present work aims to evaluate two methods used to free lime determination in steelmaking slags, because it is the most referred compounds in the literature as one of the responsible for slag expansion. The first method evaluated was advanced for analysis in cement (NBR 7227/1989) and the second was adapted for steel slag (EN 1744:1998).

The results showed that the method extracted from the British Standard EN1744:1998 was the most adequate to determine free lime in electric arc furnace slag. The amounts of free lime encountered did not permit to evaluate its variation along exposition time, only considering the titration methods. However, using thermal analysis method, it was observed a decreasing on the number of reactions from the first month of exposition to the following months, suggesting a stabilization of the slag along time. Also, the results for original lime (about 1%) suggest a potentiality of tufa formation. Finally, this study has shown that is fundamental the association of titration and thermal analysis methods for an adequate evaluation of free lime in electric arc furnace slags.

## 1 INTRODUÇÃO

As escórias de aciaria são resíduos gerados a partir da fabricação de aço.

Apesar de sua importância durante o processo, até pouco tempo atrás, as escórias eram consideradas resíduos de pouco ou nenhum valor, sendo depositadas nos pátios das siderúrgicas, ou destinadas a aterros.

A pressão de órgãos ambientais, o espaço que deve ser disponibilizado na indústria para armazená-las e/ou o custo em transporte para mantê-las em aterros fizeram com que estudos sobre o reaproveitamento de escórias de aciaria fossem realizados por diversos países. Os resultados destes estudos mostraram que estas escórias conferem boas propriedades quando aplicadas dentro de algumas áreas da construção civil.

As principais formas de reciclagem externa de escórias siderúrgicas são como base e sub-base de estradas, lastro de ferrovias, agregado do concreto, misturas asfálticas, fertilizante, entre outras.

Embora tenham grande potencial de aplicação na construção civil, apresentam limitações devido à sua expansibilidade quando expostas ao ambiente. Isso ocorre por causa da presença de compostos expansivos em sua composição química, tais como: óxidos de cálcio e de magnésio livres, óxidos de ferro, e silicatos de cálcio, que provocam fissuras e posterior desintegração de pedaços de escória e dos materiais onde é aplicada. Pode-se citar como exemplo as rupturas e cavidades provocadas em estradas devido à exposição da escória ao ambiente, quando utilizada como base e sub-base de estradas. Além disso, a formação de carbonato de cálcio (tufa) pode levar ao entupimento de drenos de estradas.

Como nem todos esses compostos expansivos possuem técnicas adequadas para suas quantificações, exceto o óxido de cálcio livre, é comum sua determinação como uma forma de avaliar o potencial expansivo e de formação de tufa dessas escórias.

A maioria das análises de cal livre realizada em escórias é feita de acordo com técnicas para determinação deste composto em cimento. Embora exista uma norma contendo tais técnicas adaptadas para análise de cal livre em escórias de aço. Em vista disso, há dúvidas com relação aos resultados obtidos por meio dessas análises.

Uma avaliação dos métodos mais utilizados para determinação de cal livre em escória de aço torna-se importante para garantir uma informação confiável com relação ao potencial expansivo deste material. O estudo prévio sobre todos os métodos disponíveis para determinação de cal livre tanto em cimentos, silicatos como em escórias de aciaria, servirá de base para a seleção das técnicas avaliadas.



Como em qualquer pesquisa sobre um determinado resíduo, o primeiro passo é realizar uma caracterização química, de fases cristalinas e microestrutural, cujos resultados servirão de suporte para a continuidade do trabalho.

O objetivo principal deste estudo é determinar o conteúdo de cal livre em escória de aciaria elétrica, combinando um método titulométrico com análise térmica, conforme sugerido pela norma europeia EN 4550: Part 2: 1970. Também é objetivo do trabalho acompanhar a variação dos teores de cal livre determinados ao longo do tempo de exposição de uma pilha de escória ao ambiente, além de identificar os principais elementos presentes na composição química da escória e a forma como estes estão combinados (fases cristalinas), principalmente as fases consideradas expansivas e formadoras de tufa.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ESCÓRIA DE ACIARIA

A maioria das escórias é formada pela solução da mistura de óxidos e silicatos, algumas vezes com aluminatos, fosfatos e boratos em uma reação endotérmica (MOORE, 1993). A escória é um material que apresenta funções fundamentais no processo de fabricação do aço, a fim de garantir boa qualidade ao produto final. Até recentemente, era considerada um resíduo de pouco ou nenhum valor, onde apenas o aço era visto como único produto com valor agregado para as siderúrgicas. Hoje em dia, esta visão está se modificando e a escória já é considerada, em muitos países, um subproduto capaz de conferir valor agregado aos materiais nos quais é aplicada.

O processo de fabricação de aço, segundo KUDRIN (1985) envolve certas operações em forno que são baseadas na introdução de várias adições. Com a existência de uma atmosfera oxidante no processo, inevitavelmente ocorrerão várias reações de oxidação e desgaste do material refratário que faz o revestimento dos fornos. A maioria dos compostos formados nesses processos é mais leve que o ferro e, assim, flutuam sobre a superfície do banho metálico, formando uma camada chamada de escória. Com isto pode-se citar as seguintes fontes de formação de escória no forno:

- os produtos de oxidação de impurezas introduzidas dentro do forno junto com o ferro-gusa e sucata, como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;
- os produtos de desgaste do refratário do forno. Se este for à base de magnesita, por exemplo, ele enriquecerá a escória de  $\text{MgO}$ ; se for a base de sílica é fonte de  $\text{SiO}_2$  na escória;
- impurezas trazidas com a carga (areia, lama, etc.). Por exemplo, a areia e a argila consistem principalmente de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- oxidação da sucata, isto é,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ;
- materiais adicionais e oxidantes (calcário, cal, bauxita, fluorita, minérios de ferro e manganês, etc.) que podem conter  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ , etc.

O autor explica que, durante a fusão, o metal fundido está em contínuo contato e interação com a escória. A composição, temperatura, fluidez e outros parâmetros da escória têm um efeito decisivo na qualidade do aço. É necessário remover cuidadosamente as impurezas (normalmente enxofre e fósforo) do metal. Este problema é solucionado pela remoção destas impurezas para a escória e pela formação de condições que evitam sua passagem de volta para

o banho. Variando a composição, a temperatura e certas propriedades da escória é possível controlar a composição química e a qualidade do aço produzido. Além de remover as impurezas, a escória tem também como função o isolamento do banho da atmosfera evitando assim reoxidação do mesmo e perda de temperatura.

### **2.1.1 Geração da Escória de Aciaria Elétrica**

A primeira escória de aciaria elétrica é gerada em um forno elétrico a arco (FEA) durante a fusão da sucata juntamente com outras cargas adicionadas ao processo. No forno elétrico a arco é realizado o ajuste da composição química entre aço e escória e após este procedimento a escória é vazada em uma baia próxima ao local. A escória do FEA é chamada de escória do refino oxidante. O aço é vazado, então, em uma panela, através de uma válvula chamada de EBT (excentric bottom tapping) na parte inferior do FEA, a qual será encaminhada para o forno-panela, onde ocorrerão as etapas de refino subseqüentes do mesmo. Após o refino ocorre o lingotamento contínuo do aço e a escória gerada no forno-panela é vazada em uma outra baia (próxima ao local). A escória do forno-panela é chamada de escória do refino redutor. Ambas escórias são coletadas das baias por caminhões e carregadas para o pátio da siderúrgica onde são, normalmente, misturadas e, após, processadas. O processamento da escória consiste de algumas etapas, tais como: resfriamento, separação de materiais metálicos, britagem e estocagem em pilhas.

A geração de escória de aciaria elétrica é em média de 100 a 150 kg por tonelada de aço produzido. A produção mundial deste tipo de escória em 1997 foi de 30 milhões de toneladas, cuja projeção para o ano de 2010 é de 45 milhões de toneladas (DAVENÉ e HERBERTSON, 2002). Segundo os dados obtidos pelo Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS, 2002), foram geradas no Brasil em torno de 540,3 a 810 mil toneladas de escória de aciaria elétrica no ano de 2001, sendo que 63 a 94,5 mil toneladas foram geradas no estado do Rio Grande do Sul.

A figura 1 mostra em detalhe um esquema da geração de escória de aciaria elétrica.

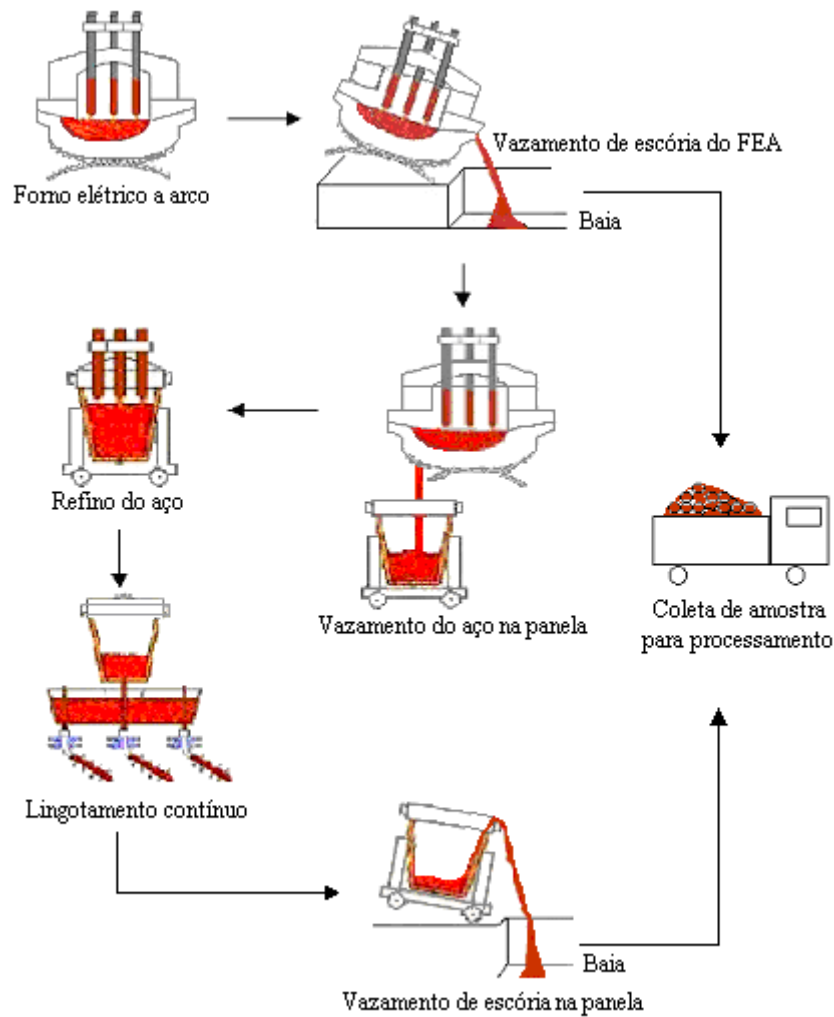


Figura 1: Esquema do processo de fabricação do aço, formação e descarte da escória de aciaria elétrica.

## 2.2 A CAL E O PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO AÇO

A cal ( $\text{CaO}$ ) é um componente essencial da escória na fabricação de aço, onde sua composição química, condições de armazenagem e algumas propriedades físicas podem alterar a qualidade do aço. Em vista disso, análises químicas (por exemplo,  $\% \text{CaO}$ ,  $\% \text{MgO}$ ,  $\% \text{SiO}_2$ ,  $\% \text{fósforo}$ ), granulométricas e de reatividade são realizadas em amostras de cal, a fim de garantir a qualidade deste material. Normalmente, são utilizados dois tipos de cal: a calcítica e a dolomítica, cuja diferença está na composição química das mesmas. A primeira contém essencialmente  $\text{CaO}$  e a segunda contém alto teor de  $\text{MgO}$ , de 15 a 30% (VILELA e MORAES, 1998).

Segundo CAMPOS (1985), a presença da cal provoca uma série de efeitos de significado econômico durante o processo de fabricação de aço:

- retarda e diminui a oxidação de elementos de liga cuja oxidação geralmente forma óxidos básicos;
- cria condições para a eliminação de impurezas como o fósforo e o enxofre;
- retarda e diminui o ataque aos refratários (principalmente óxido de magnésio, MgO) pela escória.

Além disso, objetiva-se que a cal seja dissolvida na escória o mais rapidamente possível de maneira a manter sua composição com alta basicidade e alta reatividade.

TURKDOGAN (1983) afirma que a cal é obtida pela calcinação do calcário e deve conter mais de 90% de CaO (cal) e menos de 3% de SiO<sub>2</sub> (sílica) e um teor menor ainda de enxofre. O enxofre (S) passa para a cal a partir do combustível durante a calcinação do calcário e, se a cal possuir mais do que 0,1% de enxofre será difícil fazer um aço com baixo teor desse elemento. O principal requisito para a cal é que ela deve estar livre de umidade. O motivo é que esta pode reagir com a umidade atmosférica formando hidróxido de cálcio [Ca(OH)<sub>2</sub>]. Depois de poucas horas de armazenagem ao ar, o conteúdo de hidrogênio começa a aumentar e, depois de um dia, o uso de cal calcinada para a fabricação de aços de alta qualidade deve ser evitado, em vista do risco de trazer grande quantidade de hidrogênio para o metal. O autor diz que a porosidade da cal é de grande importância para a formação de escória e que a quantidade de cal carregada para o forno na fabricação de aço está frequentemente em excesso daquilo que é solúvel na escória, até o final do refino. Por causa da presença de cal não dissolvida, a escória é invariavelmente heterogênea.

### **2.3 RECICLAGEM INTERNA E EXTERNA DE ESCÓRIA DE ACIARIA**

Planejamentos de sistemas de gestão e gerenciamento de resíduos sólidos são necessários a fim de obter formas de minimização, reuso e reciclagem dos mesmos. Segundo TEIXEIRA (2000), o resíduo sólido tornou-se um grande problema, devido à sua inevitabilidade, à sua crescente multiplicação e às condições cada vez mais limitantes para o seu descarte final. A minimização consiste em através da redução na fonte, reutilização e reciclagem, diminuir a quantidade de resíduos e/ou seu potencial de contaminação (minimização de sua toxicidade e/ou periculosidade).

Antigamente, a escória de aciaria, apesar de sua importância na fabricação do aço, não era considerada um resíduo com potencial para tornar-se um subproduto. Por isso, ao final dos processos era armazenada em depósitos e depois destinada a aterros.

A grande geração de escória ao final dos processos de fabricação de aço, juntamente com as pressões dos órgãos ambientais, fez com que muitos países investissem na pesquisa de formas de reciclagem e reaproveitamento deste resíduo. EUA, Japão, Brasil, Suécia, Espanha, Alemanha, entre outros, são exemplos de países que desenvolvem pesquisa sobre este material. Enquanto que a escória de alto-forno já é um subproduto consagrado pelas siderúrgicas integradas, as escórias de aciaria elétrica ainda não têm soluções definitivas considerando características específicas de países, processos, exigências ambientais, usuários e obviamente fatores técnicos e econômicos para tornar estes resíduos como fontes de lucro de forma ambientalmente aceitável.

O reaproveitamento de escória na engenharia civil tem sido bastante favorável, pois além de consumir grande quantidade de matéria-prima, a escória confere boas propriedades a certos materiais de construção. Outras áreas como a da agricultura e do reaproveitamento da escória no próprio processo de fabricação de aço também tomam espaço, a fim de melhorar o mesmo e recuperar metais.

Em termos de reciclagem de escória gerada, KALYONCU (2001) cita como exemplo os EUA que consumiram na ordem de 20 milhões de toneladas em 1999, para uma geração na ordem de 25 milhões de toneladas. Desse consumo 43% eram escórias de aciaria geradas nos fornos Siemens-Martin, conversores LD e fornos elétricos a arco, sendo que as principais aplicações foram como base de estrada (30%), agregado asfáltico (27%), e aterro (13%).

A primeira etapa a ser cumprida no estudo de reciclagem de um resíduo envolve conhecer quimicamente, estruturalmente e ambientalmente suas características, para depois avaliar viabilidades de reciclagem específicas. LENZI (1995) buscou elucidar a viabilidade da utilização de algumas técnicas de análise estrutural e microestrutural na identificação dos constituintes minerais em escórias (colocada como um material não-metálico de grande heterogeneidade e, portanto, de difícil caracterização), com ênfase voltada para aquelas existentes em aciaria elétrica. ZETTERMANN (2001), antes de propor estudos de reaproveitamento da escória de aço inoxidável do FEA no próprio processo, caracterizou química e estruturalmente o resíduo. Na medida que o cromo é considerado um metal valioso, a possibilidade da sua recuperação pode conferir maior valor agregado à escória.

A avaliação da potencialidade de aplicação de um resíduo necessita ainda de um estudo sobre o impacto ambiental causado pelo mesmo. ROSA (2001) estudou a importância de avaliar o impacto ambiental da escória de aço inoxidável como gerada e no seu pós-uso como componente de um material cerâmico. Mais especificamente, a autora juntamente com

outros pesquisadores realizou a avaliação da mobilidade do cromo em escória de aço inoxidável como matéria-prima para produtos cerâmicos (ROSA et al, 2002).

O passo seguinte reside no estudo da viabilidade de reciclagem interna e externa de escória de aciaria elétrica, que serão abordados a seguir considerando um panorama mundial e nacional.

### **2.3.1 Reciclagem Interna**

A reciclagem interna refere-se ao aproveitamento da escória dentro do próprio processo a fim de recuperar metais, obter maior eficiência em algumas etapas do processo de fabricação do aço, no consumo de energia, e na formação de nova escória.

No Japão, SUGIHARA et al (2000) introduziram um método de reciclagem a quente da escória de redução (refino secundário), cujos resultados mostraram um aumento de 14% na eficiência da desfosforação, decréscimo de 54% do consumo de cal no forno elétrico a arco. Além disso, a quantidade total de escória residual diminuiu 9% e o consumo de energia no FEA diminuiu 1% utilizando o calor latente da escória de redução quente.

Na Suécia, VIKLUND-WHITE e YE (1999) discutiram métodos que podem ser usados para tratamento de escórias de fabricação de aço e também algumas aplicações como estabilização da escória da produção de aço pelo tratamento metalúrgico, e redução das escórias de aço para recuperar metais.

### **2.3.2 Reciclagem Externa**

No que se refere à reciclagem externa de escória de aciaria pode-se encontrar diversos estudos sobre suas aplicações, tanto no Brasil como no mundo.

As principais aplicações de escória de aciaria elétrica, estudadas no país, são como base e sub-base de estradas, agregado do concreto e matéria-prima na produção de cimento. Vários autores (tabela 1), tanto no Brasil como em outros países, têm estudado as diversas aplicações das escórias de aciaria, onde grande parte deles cita a expansibilidade da escória como limitação para o seu reaproveitamento. Esta instabilidade volumétrica provém da presença de alguns compostos na escória que ao sofrerem reações de hidratação, decomposição ou transformação estrutural provocam expansão da escória. A expansibilidade da escória de aciaria é um assunto que será abordado no item 2.4.

GEYER (2000) demonstrou a possibilidade de utilização da escória de aciaria elétrica como adição ao cimento Portland para confecção do concreto, cujos resultados apontaram a potencialidade de uso deste material como tal. Este tipo de aplicação para a escória mostrou

melhorias nas propriedades do concreto produzido, desde que se considere o tempo de estabilização da mesma.

MANCIO (2001) caracterizou a escória de aciaria elétrica e estudou o fenômeno da instabilidade volumétrica do material, visando ao incremento do valor agregado e aumento nos níveis de utilização deste resíduo em diferentes áreas da engenharia.

ABREU et al (1998) apresentaram em seu trabalho os resultados de um programa experimental cujo objetivo foi avaliar a aplicação de diferentes tipos de escórias siderúrgicas como agregados para concreto e argamassas. As escórias estudadas foram de aciaria elétrica (aço carbono e aço inoxidável), de aciaria LD e de cobre. Os resultados mostraram que a resistência à compressão das argamassas foi influenciada pelo tipo de escória. As escórias de aciaria elétrica e LD apresentaram um aumento desta propriedade, enquanto que a de cobre mostrou uma resistência inferior a da argamassa de referência.

MORAES et al (2000) avaliaram o uso potencial da escória de aciaria elétrica como agregado do concreto e também apresentaram uma análise da expansibilidade destas escórias. Os resultados mostraram que escórias de aço poderiam ser potencialmente usadas na produção do concreto, desde que a instabilidade volumétrica seja controlada.

MASUERO (2001) em seu trabalho propôs um método para a estabilização das escórias de aciaria elétrica e estudou o desempenho mecânico e de durabilidade desta escória tratada em argamassas. Este método foi o de resfriamento brusco da escória, transformando sua estrutura cristalina em amorfa, conferindo assim propriedades hidráulicas à mesma. A autora verificou, com base nos resultados obtidos, que o critério de estipular-se um tempo único de armazenamento para estabilização da escória sem levar em consideração as condições atmosféricas as quais são submetidas parece ser inadequado.

Segundo MOTZ e GEISELER (2001), desde a introdução dos processos de fabricação do aço por meio de conversor LD e de forno elétrico a arco (FEA) da indústria de aço alemã, iniciou-se extensas pesquisas no campo de aplicação das escórias de FEA e LD. Hoje, as escórias de aço são usadas principalmente como agregado para a construção de estradas e como fertilizante na agricultura, sendo que em 1998 cerca de 97% deste material foi utilizado para estes fins. Nesse trabalho, os autores desenvolveram testes para avaliar a estabilidade volumétrica destas escórias e o seu comportamento ambiental. Os resultados mostram que as propriedades das bases e sub-bases de escória de aço são comparáveis àsquelas naturais como o basalto. As propriedades de engenharia e ecológica de escórias de aço são aceitas em vários países e tais escórias são usadas como material de construção.



ROHDE (2002) avaliou a aplicabilidade da escória de aciaria elétrica como agregado para base e sub-base de pavimentos. Durante os ensaios constatou-se a necessidade de corrigir a granulometria da escória, procedimento que melhorou significativamente a capacidade de suporte e a trabalhabilidade do material. Após a correção granulométrica, a escória apresentou módulos de resiliência superiores aos de materiais granulares tradicionais, resultando em pavimentos mais esbeltos e econômicos. Os resultados do estudo permitiram concluir que a escória de aciaria elétrica pode ser empregada como material de pavimentação proporcionando boa qualidade técnica e notável benefício técnico e econômico.

GARCIA et al (1999) fizeram um estudo sobre as várias propriedades das escórias de FEA, a fim de determinar a valorização desse resíduo e do seu potencial de aplicação em misturas betuminosas, bases granulares, agregados do concreto e matéria-prima para a produção de cimento. Os autores concluíram que as escórias FEA com adequado tratamento (por causa do problema da expansão) obedecem às especificações para estradas na Espanha.

A tabela 1 mostra resumidamente as diversas aplicações encontradas para a escória de aciaria elétrica.

Tabela 1: Aplicações da escória de aciaria elétrica no mundo.

<b>Reciclagem Externa</b>	<b>País</b>	<b>Referência</b>
Cimento/concreto/agregado	Brasil/Espanha	GEYER (2000) MORAES et al (2000) GARCIA et al (1999) MASUERO (2001) GUMIERI (2002)
Fertilizante	Alemanha	MOTZ e GEISELER (2001)
Misturas asfálticas	USA/Alemanha/Espanha	KALYONCU (2001) GARCIA et al (1999)
Matéria-prima na produção do cimento	Brasil/Espanha	GARCIA et al (1999)
Base e sub-base de estradas	USA/Brasil/Alemanha/Espanha	KALYONCU (2001) MOTZ e GEISELER (2001) GARCIA et al (1999) ROHDE (2002)
Material cerâmico	Brasil	ROSA (2001)
<b>Reciclagem Interna</b>	<b>País</b>	<b>Referência</b>
Tratamento metalúrgico de escórias de aço	Suécia	VIKLUND-WHITE e YE (1999)
Redução de escória de aço para recuperação de metais	Suécia	VIKLUND-WHITE e YE (1999)
Reciclagem a quente de escória de redução	Japão	SUGIHARA et al (2000)

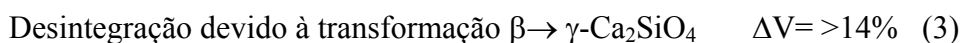
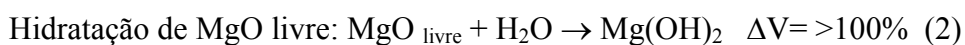
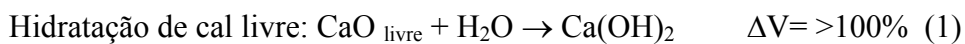
## 2.4 LIMITAÇÕES AO USO DA ESCÓRIA DE ACIARIA NA CONSTRUÇÃO CIVIL

A escória de aciaria, apesar de conferir boas propriedades aos materiais de construção civil, possui uma limitação quanto ao seu reaproveitamento. A presença de compostos expansivos em sua composição torna a escória instável quando exposta ao ambiente, devido a reações de hidratação, decomposição, oxidação e transformação estrutural destes compostos.

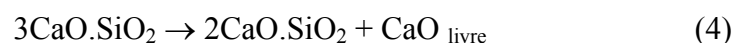
Para melhor compreensão dos fenômenos expansivos que ocorrem em escórias de aciaria, pode-se citar o estudo realizado por VIKLUND-WHITE e YE, 1999. Os autores afirmam que há uma grande demanda na indústria da engenharia civil por agregados para uso principalmente em construção de estradas e em concreto. Escórias da fabricação de aço possuem boas propriedades físicas, sendo adequadas pela sua alta qualidade quando aplicadas em concreto e misturas asfálticas. Entretanto, a qualidade técnica e as características ambientais das escórias não são sempre adequadas e podem algumas vezes limitar seu uso. Com isso, os autores citam importantes aspectos que devem ser considerados quando se objetiva usar as escórias como materiais de construção:

- ◆ presença de cal e magnésia livres causando instabilidade do volume;
- formação de finos devido à desintegração do silicato dicálcico;
- a necessidade de um mercado local devido à competição com agregados naturais;
- conteúdo de metais pesados tendo risco de lixiviação;
- conteúdo de óxido de ferro.

Os autores mostram ainda três mecanismos responsáveis pela instabilidade do volume da escória de aciaria e suas respectivas variações de volume:



Eles explicam ainda que a cal livre origina-se ou a partir da cal não dissolvida residual, ou da dissociação do silicato tricálcico de acordo com a reação:



VIKLUND-WHITE E YE (1999) escreveram também que a magnésia livre, ou é derivada a partir de escória residual (não dissolvida), ou é um resultado da saturação de MgO na escória, ou ambos os casos. Cal livre e magnésia livre são hidratadas em contato com o ar formando hidróxidos de cálcio e de magnésio de acordo com as equações (1) e (2). A

hidratação resulta em uma grande expansão do volume da escória com subsequente desintegração. A hidratação da magnésia livre é um processo muito mais lento que o da cal livre. Conseqüentemente, a presença de magnésia livre é um problema mais sério que o da cal livre, já que é impossível prever quando e qual extensão a reação ocorrerá.

Conforme VIKLUND-WHITE E YE (1999), a instabilidade do volume causada pela cal e pela magnésia livres é comumente resolvida pela exposição da escória ao ambiente. Métodos de tratamento como a refusão ou mistura da escória com um material contendo sílica poderia aliviar bastante este problema. A desintegração causada pela transformação do silicato dicálcico poderia ser evitada pelo resfriamento brusco da escória ou pela mistura de fosfato ou borato. O conteúdo de metais pesados da mesma pode ser significativamente reduzido empregando um processo de redução da escória.

MASUERO (2001) calculou valores mais precisos da expansão provocada pelas reações (1), (2) a partir dos volumes molares dos compostos envolvidos, obtidos por meio de suas densidades e massas moleculares. Abaixo são citados os aumentos de volumes das reações (1), (2) e (3), calculados em percentual, cujas densidades foram obtidas segundo WEAST (1989):

- ◆  $\text{CaO} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$        $\Delta V = 95,79\%$
- ◆  $\text{MgO} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$        $\Delta V = 119,36\%$
- ◆  $\beta \rightarrow \gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$        $\Delta V = 10,44\%$

MEHTA e MONTEIRO (1994), em seu livro sobre concretos, dizem que a transformação de aço metálico em ferrugem é acompanhada por um aumento de volume o qual, dependendo do estado de oxidação, pode ser de até 600% do metal original. Eles acreditam que este aumento de volume seja a causa principal da expansão e fissuração do concreto. Isso serve para reforçar a preocupação com a expansão causada pela oxidação de fases metálicas incrustadas na escória e mostrada por MANCIO (2000), por meio de micrografias e fotos em lupa de pedaços de escórias de aciaria elétrica fissurados e desintegrados.

O potencial expansivo de uma reação também pode ser relacionado com a variação de energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^\circ$ ), 1atm e 298,15K. No caso das reações de hidratação do CaO e do MgO livres, tem-se os seguintes valores de  $\Delta G^\circ$ , respectivamente: -57,1 e -27,2 kJ/mol, calculados a partir de dados obtidos segundo WEAST (1989) e LIDE (1999-2000). Observa-se que a reação de hidratação da cal é energeticamente favorecida (mais espontânea), devido ao seu  $\Delta G^\circ$  ser mais negativo do que o da hidratação do MgO, justificando o fato da primeira ocorrer antes.

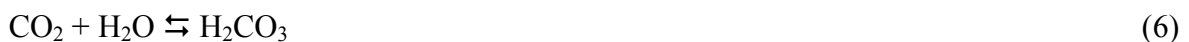
PIRET (1978) em um estudo realizado em escória de aciaria LD mostra que a presença de cal livre acima de 4 a 5% limita a utilização de escórias em obras rodoviárias.

Quando a escória de aço é aplicada como material para base e sub-base de estradas, uma outra limitação encontrada é o fenômeno de formação de tufa a partir da cal livre. KNELLER et al (2000) sugeriram que a cal livre (CaO) presente nestes materiais base e sub-base é responsável pela deposição de uma rocha sedimentária composta de carbonato de cálcio (tufa) que é formada como um precipitado pela evaporação de água rica em carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) dissolvido. Este precipitado foi observado obstruindo vários escoamentos de estradas. Os autores afirmam ainda que escórias com teor de cal livre acima de 1% têm potencial de formação de tufa.

GUPTA et al (1994) e HURD (1988) mostram em seu trabalho as reações entre a cal livre e a água de chuva que ocorrem sob a superfície de um pavimento. A cal livre reage com a água de chuva e forma hidróxido de cálcio [Ca(OH)<sub>2</sub>] em drenos de pavimentos. A formação de tufa é demonstrada pelas seguintes reações químicas (de 5 a 8):



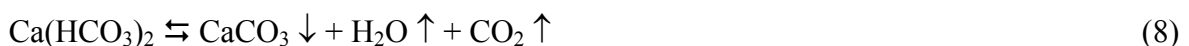
A solução de Ca(OH)<sub>2</sub> na água dos drenos produz valores de pH maiores que 11,0. As altas concentrações de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) provenientes da atmosfera e dos escapamentos de automóveis reagem com a água da chuva formando ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>):



O H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> reage com o Ca(OH)<sub>2</sub> formando o bicarbonato de cálcio [Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], que é mais solúvel em água do que o CaCO<sub>3</sub>.



Nos orifícios dos drenos, a água da solução enriquecida com bicarbonato de cálcio evapora por causa das temperaturas moderadas e o dióxido de carbono escapa para a atmosfera. Estas condições levam à precipitação de carbonato de cálcio e à formação de tufa:



Temperaturas moderadas levam ao aumento das taxas de deposição de tufa, e em temperaturas frias o  $\text{CO}_2$  permanece em solução e favorece a dissolução. Estas condições levam ao aumento da precipitação de tufa nos meses de verão e menor precipitação nos meses de inverno.

## **2.5 DETERMINAÇÃO DE CAL LIVRE EM ESCÓRIAS DE ACIARIA**

Vários estudos, como o de GOLDRING e JUCKES (1997) e de MOTZ e GEISELER (2001), foram realizados sobre o desenvolvimento de métodos para avaliação do potencial expansivo de escórias de aciaria, já que a estabilidade do volume deste material é um critério chave para sua aplicação na construção civil. Esses métodos foram desenvolvidos ou adaptados para identificar e quantificar alguns compostos expansivos encontrados na escória antes de sua aplicação e para avaliar a expansibilidade da mesma quando reaproveitada como material de construção civil. Dentre os estudos realizados, o mais citado na literatura é a determinação do conteúdo de óxidos livres ( $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ) em escória de aciaria, por hidratarem facilmente quando expostos ao ambiente. A determinação de cal livre possui um maior número de técnicas disponíveis do que para o  $\text{MgO}$  livre, apesar da maioria ter sido desenvolvida para quantificar o teor de cal livre em cimento. Como a expansão da cal livre é um fenômeno que acontece mais rápido do que a do  $\text{MgO}$  livre, sua análise pode proporcionar uma indicação mais imediata do potencial expansivo da escória.

Segundo GOLDRING e JUCKES (1997), várias escórias armazenadas há bastante tempo ainda retêm  $\text{MgO}$  livre, apesar da extensiva alteração de outras fases presentes na mesma. Isso pode acontecer porque o  $\text{MgO}$  livre encontra-se normalmente encapsulado por silicatos e óxidos ricos em ferro e manganês, demorando mais tempo para sofrer hidratação.

MOTZ e GEISELER (2001) comentam que o conteúdo de cal livre e  $\text{MgO}$  livre são os mais importantes componentes para avaliar a utilização de escórias de aciaria, quanto a sua estabilidade de volume na engenharia civil. Dependendo da taxa de cal livre e/ou  $\text{MgO}$  livre, estes compostos reagem com água formando hidróxidos quando expostos ao ambiente, o que provoca um aumento de volume combinado com uma desintegração de pedaços de escória e uma perda de resistência. Os autores citam o método do etilenoglicol para determinar o teor de cal livre, mas dizem que este método só é aplicável para escórias de aciaria que trabalham sem adição de cal dolomítica e escórias produzidas com baixo conteúdo de  $\text{MgO}$ . O motivo para esta limitação ao método é o fato de que escórias com alto teor de  $\text{MgO}$  podem conter não somente cal livre, mas também  $\text{MgO}$  livre. Nesse caso, a determinação do conteúdo de

cal livre não é suficiente como critério de avaliação da estabilidade volumétrica de escórias de aciaria. Além disso, os autores dizem que até o momento, não há um método rápido e confiável para determinar MgO livre. Uma das maneiras descritas por eles, de garantir a estabilidade do volume da escória seria a aceleração das reações de expansão pela exposição de pilhas de escória ao ambiente, transformando os óxidos livres em seus hidróxidos. Nesse caso, a adição de água pulverizada é citada como uma forma de aumentar o processo de aceleração das reações expansivas da escória estocada. Outra maneira é o tratamento da escória líquida em painéis separadas (para que a qualidade do aço não seja influenciada pelo tratamento da escória). Esse processo trabalha com base na injeção de oxigênio e de areia seca à escória líquida, onde um calor adicional é gerado para manter a escória líquida e para dissolver a areia. A razão  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  é, então, reduzida e a cal livre dissolvida e quimicamente ligada.

A maioria das técnicas encontradas para determinação de cal livre foi desenvolvida para materiais da indústria de cal e de cimento. Técnicas estas que foram adaptadas para análise de cal livre em escória. Ainda hoje, no Brasil, um dos métodos mais utilizados para esta determinação é extraído de uma norma brasileira para análise em cimento (NBR 7227/1989). Em outros países, como Alemanha, França, EUA, este método também é o mais citado na literatura. O principal obstáculo para a determinação de cal livre é evitar a interferência de outros compostos, por isso, a análise é realizada em duas etapas. A primeira é extrair a cal livre com um solvente adequado seguido de uma filtração, e a segunda etapa seria analisar o teor de cálcio por meio de métodos tradicionais como a titulometria.

Segundo a norma britânica EN 4550: Part 2:1970, várias técnicas publicadas para análise de cal livre foram revistas para serem aplicadas em escórias LD, onde a extração em etilenoglicol é considerada a melhor, embora uma outra extração utilizando como solvente o etilacetato (éster acetoacético) também seja aceitável.

## **2.6 MÉTODOS UTILIZADOS PARA ANÁLISE DE CAL LIVRE**

Os métodos encontrados para análise de cal livre em escória provêm de vários estudos realizados para determinação de CaO e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  livres em materiais como cales, silicatos e seus produtos (cimento). A origem dos métodos, atualmente, utilizados para este tipo de análise é bem antiga, já que os artigos encontrados datam desde o início do século XX. Todos estes métodos extraem, além de cal livre, o hidróxido de cálcio livre.

Os estudos citados, a seguir, apresentam os métodos existentes para determinação de CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres, bem como algumas avaliações com respeito aos parâmetros considerados importantes para se chegar a um método eficaz de análise (melhor solvente, indicador, titulante, tempo de extração, entre outros). Um método adequado deve dar resultados precisos, ser fácil de manusear, consumir pouco tempo, não gerar rejeitos difíceis de recuperar e nem oferecer riscos à saúde e ao ambiente.

LORD e DEMOREST (1916) descreveram em seu livro um método para determinação de cal livre em calcário utilizando o açúcar da cana diluído em água para a extração de cal livre sob agitação, durante sete minutos. Ácido clorídrico foi utilizado como titulante e a fenolftaleína como indicador. Este ácido é citado como melhor padrão para uso geral porque forma imediatamente sais solúveis com todos os radicais comumente titulados com ácidos, é obtido facilmente puro, as soluções diluídas usadas não sofrem perda apreciável durante ebulição e é estável quimicamente durante armazenagem. Os autores basearam-se no fato de que o CaO livre forma compostos solúveis com o açúcar em solução com água e que o carbonato de cálcio, alumina, óxido férrico, carbonato de magnésio e magnésia livre não dissolvem. Eles testaram também cuidadosamente o efeito da presença de magnésia livre sobre esta determinação de cal livre e descobriram que não há influência. Concluíram, então, que este método era conveniente para a determinação de cal livre em calcário.

Nos anos seguintes surgiram vários estudos sobre técnicas que utilizavam como solvente para a cal livre o glicerol, etilenoglicol, éster acetoacético e acetato de amônio em cales, silicatos e seus produtos.

ASSARSSON e BOKSTRÖM (1953) realizaram o estudo de métodos para a determinação volumétrica de CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres, extraídos de produtos de cal e silicatos. Os autores comentam que os métodos de extração são adequados somente quando o solvente for suficientemente seletivo, dissolvendo completamente o óxido e o hidróxido de cálcio, sem decompor os silicatos hidratados ou aluminatos. Os solventes considerados mais adequados pelos autores são: glicerol, etilenoglicol e éster acetoacético. Apenas métodos volumétricos foram empregados em vista das dificuldades encontradas em determinações gravimétricas da cal extraída, durante a precipitação de cálcio a partir de solventes orgânicos. Detalhes sobre os métodos comparados por estes autores, para a determinação de CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres, são descritos a seguir:

◆ Método do glicerol-álcool (Método de Emley modificado)

O método utilizado nesse estudo já é o resultado de algumas modificações realizadas desde a primeira publicação e, atualmente, é conhecido como método de Lerch e Bogue. O

óxido e/ou hidróxido de cálcio livres foram extraídos com uma mistura em ebulição de glicerol em álcool etílico e a solução resultante é titulada com acetato de amônio usando fenolftaleína como indicador. Um dos inconvenientes do método é que a taxa de extração do óxido de cálcio é baixa e a do hidróxido é ainda mais. Para evitar isso, uma das modificações foi adicionar um sal neutro (cloreto de bário-BaCl<sub>2</sub>) que por troca iônica poderia formar um glicerato mais adequado. Outros aceleradores foram avaliados, onde o nitrato de estrôncio apresentou os melhores resultados. Este método possui algumas desvantagens como: a solução deve ser ebulida para remover a amônia; a mudança de cor do indicador é dependente da temperatura da solução e ocorre o desaparecimento gradual da cor até atingir o ponto final; o acetato de amônio deve ser adicionado sucessivamente com ebulição controlada por alguns minutos entre as porções adicionadas. As vantagens são que a extração do óxido de cálcio é rápida e nem sempre é necessário remover o resíduo.

◆ Método do etilacetoacetato/álcool isobutílico (Método de Franke)

Neste método, as amostras são colocadas em um frasco dentro de uma jaqueta aquecida eletricamente e o CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres são extraídos em uma mistura de etilacetoacetato e álcool isobutílico, sob condições de refluxo (106°C), por uma hora. A solução é resfriada e filtrada, e o filtrado obtido lavado com álcool isobutílico anidro e titulado com ácido clorídrico (HCl) usando azul de bromofenol como indicador. Os autores observaram uma certa dificuldade para definir o exato ponto final da reação, já que o indicador proporcionou uma mudança de cor fraca e indefinida. Mas apesar disso, o ponto final da reação foi normalmente encontrado em torno de 2% do valor teórico.

◆ Método do etilenoglicol

Óxido e hidróxido de cálcio livres são extraídos com etilenoglicol puro a uma temperatura de 75 a 85°C, durante 30 minutos. A solução foi titulada com HCl e foi utilizado um indicador misto para identificação do ponto final. As extrações foram realizadas também com etilenoglicol diluído em etanol ou metanol, para tentar usar uma jaqueta de aquecimento ao invés de banho-maria. Nesse caso, somente o CaO foi dissolvido completamente, dentro de um tempo razoável. O etilenoglicol mostrou-se mais adequado para os experimentos por ser mais fácil de manusear do que o glicerol (é mais viscoso), apesar de gerarem resultados semelhantes.

Em todas as determinações volumétricas, ASSARSSOM E BOKSTRÖN (1953) testaram o uso de outros titulantes e indicadores, além dos recomendados pelos métodos originais. Os resultados das titulações com indicador foram comparados com os obtidos pela titulação condutométrica e medidas de pH também foram avaliadas para identificação do ponto final da



reação. Os melhores resultados nesse estudo foram obtidos via titulação condutométrica com um ácido forte. Valores razoáveis podem ser obtidos usando um indicador: vermelho de metila para glicerol e etilenoglicol, e azul de bromofenol para éster acetoacético. As medidas de pH não podem ser usadas para determinações diretas, já que não dão valores precisos, mas podem dar uma orientação com relação ao ponto final.

PRESSLER et al (1956) realizaram uma investigação do método de Franke (ou método do éster acetoacético) para a determinação de óxido de cálcio livre e hidróxido de cálcio livre na presença de substâncias anidras e hidratadas. Esse estudo surgiu de problemas encontrados para obter-se um método confiável para a determinação destes compostos na presença de silicatos de cálcio hidratados. Há duas décadas, este problema já recebia considerável atenção por causa de sua importância em investigações de cimentos e outros materiais industriais. A principal dificuldade é que os métodos analíticos propostos para a análise de  $\text{CaO}$  e  $\text{Ca(OH)}_2$  livres envolvem sua dissolução em algum solvente orgânico e isso é normalmente acompanhado da dissolução de algum cálcio combinado. Os autores investigaram primeiramente o método de Franke, porque em testes anteriores foi o que apresentou os melhores resultados para  $\text{Ca(OH)}_2$  livre na presença de silicatos de cálcio hidratados. A aplicabilidade de uma modificação do método de Franke para a determinação de sistemas anidros também foi investigada nesse estudo, cujos resultados obtidos concordaram com os resultados da norma padrão ASTM C114-53 e apresentaram vantagens sobre esse último. Uma otimização do método de Franke foi realizada comparando titulantes, indicadores, tempo e temperatura de extração e volumes dos solventes utilizados. Uma quantidade maior de  $\text{Ca(OH)}_2$  livre foi obtida durante três horas de extração por refluxo da solução, ao invés de uma hora. Uma solução de 0,2 N de ácido perclórico em álcool isobutílico foi adotada como padrão para a titulação, usando o azul de timol como indicador. Os resultados desse trabalho indicaram que uma extração de Franke única extrai toda a cal livre de substâncias anidras tendo conteúdos de cal livre de 4% ou menos. O método de Lerch e Bogue (glicerol-álcool etílico) e o método de Franke mostraram ser igualmente precisos. Os autores comentam que embora os resultados obtidos revelassem que o método de Franke não apresentava nenhum melhoramento significativo sobre o método de Lerch e Bogue, para a determinação de cal livre em cimento Portland, mostrou algumas vantagens de importante consideração: o método é mais rápido; a filtração proporciona uma solução transparente para a titulação, havendo menor incerteza na identificação do ponto final.

ARJUNAN e KUMAR (1993) realizaram um estudo sobre técnicas rápidas para a determinação de cal livre e magnésia livre em clínquer e portlandita em hidratos. Cal livre foi

estimada pelo refluxo de uma quantidade de amostra de clínquer ou cimento em uma solução alcoólica (etanol) de acetato de amônio sob ebulição. O extrato resultante foi filtrado e titulado com EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) para determinar o teor de cal livre presente nas amostras. O método foi chamado de Método do Acetato de Amônio (MAA). Uma série de experimentos foi conduzida para estabelecer as condições ótimas de determinação de cal livre em termos de volume e concentração de solvente e tempo de extração. A mesma técnica também determina o teor de portlandita  $[Ca(OH)_2]$  em cimento hidratado. Os autores comentam que uma variedade de métodos foi proposta para determinação de cal livre em clínquer e cimento baseado em métodos de extração em solventes aquosos, não-aquosos e ácidos. O uso de sais de amônio para a extração de cal livre em cimento também foi desenvolvido. Entretanto, nenhuma das técnicas convencionais incluiu o uso de sais de amônio para a determinação de cal livre em cimento. O acetato de amônio foi citado apenas como titulante no método de Lerch e Bogue (ASTM C114-88). Os autores chegaram às seguintes conclusões:

- ◆ A reação entre a cal livre e o acetato de amônio é rápida e completa dentro de 30 a 40 minutos;
- ◆ a filtração proporciona uma solução transparente para a titulação;
- ◆ a titulação com EDTA é sensível, precisa e pode ser realizada com facilidade.

Alguns dos métodos existentes para determinações de cal livre são encontrados em normas padrões. O método do etilenoglicol está descrito na norma brasileira NBR 7227/1989 para determinação de cal livre em cimento Portland. Os métodos de Franke e de Lerch e Bogue são citados na norma americana ASTM C114-88 para análise de cal livre em cimento, além de técnicas de análise de outros compostos. Na norma européia EN 1744:1998, entre outras técnicas de análise, pode-se encontrar os métodos do etilenoglicol e de Franke adaptados para determinação de cal livre em escória de aciaria, sendo que o etilenoglicol é utilizado como solvente em dois tipos de determinações titulométricas: por condutometria e por complexometria.

## **2.7 IMPORTÂNCIA DA ANÁLISE TÉRMICA NA DETERMINAÇÃO DE CAL LIVRE EM ESCÓRIA DE ACIARIA**

Todos os métodos desenvolvidos para analisar cal livre extraem junto o hidróxido de cálcio livre. Os solventes dissolvem o cálcio combinado a ambos compostos. Num estudo em que se objetiva determinar somente o teor de CaO livre (para avaliar o potencial expansivo da

escória), se faz necessária a aplicação de uma outra técnica capaz de quantificar o teor de  $\text{Ca(OH)}_2$ . Dados da literatura, a seguir, mostram que a análise térmica (TG e DTA) pode determinar a quantidade de  $\text{Ca(OH)}_2$  com grande precisão.

BIFFEN (1956) em seu estudo utilizou a termobalança para determinar a cal livre hidratada [ $\text{Ca(OH)}_2$ ] e o carbonato ( $\text{CaCO}_3$ ) com boa exatidão em silicatos de cálcio hidratados. Os resultados obtidos são mais confiáveis que aqueles obtidos pelo método de extração com solvente para cal (método de Franke) e o método de evolução para carbonatos. Quantidades tão pequenas quanto 1,0% de  $\text{Ca(OH)}_2$  ou  $\text{CO}_2$  (dióxido de carbono) podem ser determinadas em amostras menores que 0,5g. O autor obteve curvas termogravimétricas de decomposição do  $\text{Ca(OH)}_2$ , a fim de ilustrar o efeito da quantidade de amostra na temperatura e na taxa de decomposição. A faixa de decomposição encontrada para amostras maiores é de 395 a 649°C e para amostras menores de 425 a 534°C. Uma segunda perda de massa ocorreu em torno de 650 a 830°C, correspondendo à decomposição de carbonato de cálcio presente na amostra.

MIDGLEY (1979) comparou vários métodos para estimar a quantidade de hidróxido de cálcio [ $\text{Ca(OH)}_2$ ] em cimento portland, tais como: análise térmica (TG/DTA), difração de raios-x quantitativa (DRX), extração com etilenoglicol ou com glicerol/álcool etílico. O autor explica que as extrações químicas podem extrair além do cálcio proveniente do  $\text{Ca(OH)}_2$ , o cálcio formado a partir de outras fases de cálcio hidratado. Misturas sintéticas foram preparadas com quantidades conhecidas de  $\text{Ca(OH)}_2$  para calibração das técnicas aplicadas. Uma pasta preparada pela hidratação de cimento portland também foi analisada. A extração com etilenoglicol mostrou um alto teor de  $\text{Ca(OH)}_2$ , maior que a extração com glicerol/álcool), pois resultou de extrações repetidas. Uma diminuição do conteúdo de  $\text{Ca(OH)}_2$  ocorreu a partir da quarta extração. O autor comenta que isso poderia indicar que as outras fases de cálcio hidratado foram sendo atacadas pelas soluções de extração. A DRX obteve o menor resultado do hidróxido, pois é uma técnica que quantifica apenas estruturas cristalinas e, de acordo com resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV), uma parte do composto analisado estava presente sob forma amorfa. Os resultados obtidos pela TG/DTA mostraram que a análise térmica é uma técnica confiável para determinação de  $\text{Ca(OH)}_2$  em cimento portland.

Um estudo que utilizou a análise térmica como técnica capaz de auxiliar na quantificação da cal original total em escórias de aciaria foi realizado pelos autores KNELLER et al (2000). Eles determinaram o teor de cal original pela adição dos resultados obtidos pelo teste “Sugar” (método do etilenoglicol) aos obtidos pela desidroxilação de

$\text{Ca(OH)}_2$  e descarbonatação do  $\text{CaCO}_3$ , por meio de análise térmica. A análise química e mineralógica das amostras foi realizada via fluorescência de raios-x (FRX) e difratometria de raios-x (DRX), respectivamente. Esse estudo foi realizado em amostras de escórias de aciaria provenientes de vários processos de fabricação de aço, cujos resultados mostraram que a análise térmica junto com o teste “sugar” são métodos excelentes e econômicos para determinar a cal original em escórias e a tendência das mesmas de precipitar  $\text{CaCO}_3$  em drenos de estradas. Os resultados de TG apresentaram, respectivamente, as seguintes faixas de desidroxilação e descarbonatação dos compostos envolvidos: 400 a 460°C e 490 a 785°C.

GUMIERI (2002), em sua tese de doutorado sobre o estudo da viabilidade técnica da utilização de escórias de aciaria do processo LD como adição de cimentos, determinou o conteúdo de cal livre presente em escórias LD por meio de análise química (método do etilenoglicol) combinada com a análise térmica (TG/DTA). Como o método do etilenoglicol extrai, além da cal livre, o  $\text{Ca(OH)}_2$ , a autora utilizou a termogravimetria (TG) para fazer o cálculo do teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  e por diferença obter o conteúdo real de cal livre nas amostras de escória. Os resultados mostraram que a combinação das técnicas utilizadas foi satisfatória para a determinação de cal livre. A autora associou as perdas de massa encontradas nas análises de DTA/TG aos seguintes compostos e faixas de temperatura: água livre (25 – 350°C);  $\text{Mg(OH)}_2$  (350 – 420°C);  $\text{Ca(OH)}_2$  (420 – 590°C);  $\text{MgCO}_3$  (590 – 680°C);  $\text{CaCO}_3$  (680 – 798°C); sendo as faixas de temperatura citadas de uma das amostras de escória LD analisada.

Quando são realizadas análises de TG/DTA em amostras de escória de aciaria, os termogramas mostram vários picos correspondentes às reações provenientes dos compostos formados a partir do CaO e MgO livres, além de reações de silicatos de cálcio. Portanto, é importante que as faixas de temperatura em que ocorrem essas reações sejam bem definidas, a fim de obter uma identificação e quantificação precisa destes compostos.

CLARK e APRAGUE (1952) fizeram uma comparação crítica sobre métodos instrumentais e químicos de análise de cal dolomítica hidratada. As análises térmicas realizadas mostraram as faixas de temperatura das perdas de massa dos seguintes compostos:

- ◆  $\text{Mg(OH)}_2 \rightarrow 320 - 415^\circ\text{C}$
- ◆  $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow 455 - 570^\circ\text{C}$
- ◆  $\text{CaCO}_3 \rightarrow 735 - 865^\circ\text{C}$

GREENBERG (1954) em seu estudo realizou análise térmica diferencial em amostras de hidrato de silicato de cálcio (com várias composições), de sílica hidratada, de hidróxido de cálcio [ $\text{Ca(OH)}_2$ ], de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e de wolastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ). Ele utilizou uma taxa de

aquecimento de 12,5°C/min e como padrão a alumina. A curva de desidratação do  $\text{Ca(OH)}_2$  apresentou uma perda de massa na faixa de 450 a 650°C. Tanto na curva do  $\text{Ca(OH)}_2$  quanto na do  $\text{CaCO}_3$  observou-se a mesma perda de massa na faixa de 750 a 825°C, correspondente à decomposição do  $\text{CaCO}_3$ . Em uma curva de DTA de um hidrato de silicato de cálcio foi encontrado um pico endotérmico a 865°C e um pico exotérmico a 965°C. O autor relacionou o aparecimento desses picos à transformação do hidrato à  $\beta$ -wollastonita, entre 900 e 1000°C, durante uma investigação utilizando a taxa de aquecimento de 8°C/min.

GOLDRING e JUCKES (1997) citam, em seu trabalho sobre petrologia e estabilidade de escórias, a temperatura de 1250°C como de decomposição do silicato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ) a silicato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) e óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ).

A norma europeia EN 4550: Part 2:1970 afirma que para obter-se o conteúdo real de cal livre em escórias de aço, o teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  deve ser determinado via TG/DTA e subtraído do valor obtido por extração com solvente (etilenoglicol ou éster acetoacético), já que esta última obtém o teor de cálcio ligado ao  $\text{CaO}$  e  $\text{Ca(OH)}_2$ . A norma cita como temperatura de desidratação do  $\text{Ca(OH)}_2$  e decomposição do  $\text{CaCO}_3$  em escórias de aço: 520°C e 900°C, respectivamente.

As faixas de temperatura correspondentes a cada reação podem variar dependendo do tipo de material analisado, das quantidades de amostra e das condições de análise.

## **2.8 ANÁLISE CRÍTICA DOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE CAL LIVRE EM ESCÓRIA DE ACIARIA**

A maior parte dos métodos encontrados na literatura para determinação de cal livre em escória de aciaria foi extraída de técnicas desenvolvidas para análise em cimento. Os estudos publicados até agora mencionam como os solventes mais adequados para extração de cal livre em escória: o etilenoglicol e o éster acetoacético (EN 4550: Part 2: 1970). A norma europeia EN 1744:1998 foi a única encontrada com os métodos normalmente utilizados para determinação de cal livre em cimento, adaptados para análise em escória gerada na fabricação de aço.

Após um estudo sobre os métodos disponíveis para esse tipo de análise, se fez necessária a avaliação dos mesmos para que fosse possível a escolha da melhor técnica de análise. Além disso, a maior parte dos trabalhos foi realizada em escórias de aciaria LD, portanto, para essa escolha levou-se em consideração que a escória em estudo é de aciaria elétrica. Apesar de serem escórias provenientes da fabricação de aço, apresentam diferenças

relativas ao tipo de processo e ao tipo de aço produzido. É importante salientar que todas as técnicas determinam o teor de cálcio ligado ao CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres presente no material a ser analisado.

O método do etilenoglicol, encontrado nas normas NBR 7227/1989 e EN 1744:1998, diferem apenas na técnica de titulação. Este método é fácil de aplicar, leva pouco tempo de extração e seus reagentes são comuns e mais baratos. A EN 1744:1998 apresenta duas versões do método do etilenoglicol que diferem apenas na determinação titulométrica. As titulações condutométrica e complexométrica necessitam de equipamentos adequados para fazer a leitura dos resultados para determinar o teor de cálcio. Enquanto que a titulação por neutralização é mais simples e mais barata de ser aplicada. A titulação complexométrica necessita ainda de um indicador caro, a murexida.

O método de Franke foi encontrado nas normas EN 1744:1998 e na ASTM C114-88, sendo que nesta última para análise de cal livre em cimento e utilizando como titulante o ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>), que é um reagente explosivo.

O método de Lerch e Bogue (glicerol/álcool etílico – ASTM C114-88), bastante citado na literatura para análise de cal livre em cimento, não foi citado por nenhuma norma como um método adequado para extrair cal livre de escória de aciaria. Talvez porque a escória tenha presente em sua composição silicatos de cálcio combinados ainda com outros elementos, dificultando a utilização de certos solventes (PRESSLER et al, 1956).

A tabela 2 mostra uma relação das técnicas encontradas em normas padrão para a análise de cal livre em escória de aciaria e uma avaliação de suas respectivas limitações.

Tabela 2: Relação de métodos para a determinação de cal livre em escória de aciaria contendo suas fontes, materiais de aplicação, princípios e avaliação de suas respectivas limitações.

Métodos	Fonte	Material de aplicação	Princípio	Limitações
Método do etilenoglicol	NBR 7227/1989	Cimento	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Extração com etilenoglicol puro (70°C);</li> <li>◆ Tempo de extração de 30 min;</li> <li>◆ Titulação por neutralização com HCl e indicador misto (vermelho de metila e verde de bromocresol).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Método determina o teor de cálcio combinado ao CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres;</li> <li>◆ É necessária a utilização de TG/DTA e DRX para distinguí-los.</li> </ul>
	EN 1744:1998	Escória	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Extração com etilenoglicol puro (70°C);</li> <li>◆ Tempo de extração de 30 min;</li> <li>◆ Titulação por complexometria com auxílio de um fotômetro, utilizando EDTA como titulante e murexida como indicador.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Método determina o teor de cálcio combinado ao CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres;</li> <li>◆ É necessária a utilização de TG/DTA e DRX para distinguí-los;</li> <li>◆ Necessidade de utilizar um fotômetro para determinar o exato ponto final da reação;</li> <li>◆ Indicador caro.</li> </ul>
			<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Extração com etilenoglicol puro (70°C);</li> <li>◆ Tempo de extração de 30 min;</li> <li>◆ Titulação por condutometria.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Método determina o teor de cálcio combinado ao CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres;</li> <li>◆ É necessária a utilização de TG/DTA e DRX para distinguí-los;</li> <li>◆ Necessidade de utilizar um condutômetro para obter os resultados.</li> </ul>
Método do éster acetoacético (Método de Franke)	ASTM C114-88	Cimento	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Extração com éster acetoacético em álcool isobutílico (106°C);</li> <li>◆ Tempo de extração de 15 min;</li> <li>◆ Titulação por neutralização com HClO<sub>4</sub> e azul de timol como indicador.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Método determina o teor de cálcio combinado ao CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres;</li> <li>◆ É necessária a utilização de TG/DTA e DRX para distinguí-los;</li> <li>◆ Utilização de HClO<sub>4</sub> como titulante (explosivo).</li> </ul>
	EN 1744:1998	Escória	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Extração com éster acetoacético em álcool isobutílico (106°C);</li> <li>◆ Tempo de extração de 3h;</li> <li>◆ Titulação por neutralização com HCl e azul de timol como indicador.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Método determina o teor de cálcio combinado ao CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres;</li> <li>◆ É necessária a utilização de TG/DTA e DRX para distinguí-los.</li> <li>◆ Maior tempo de extração.</li> </ul>

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ESCÓRIA DE ACIARIA

A maioria das escórias é formada pela solução da mistura de óxidos e silicatos, algumas vezes com aluminatos, fosfatos e boratos em uma reação endotérmica (MOORE, 1993). A escória é um material que apresenta funções fundamentais no processo de fabricação do aço, a fim de garantir boa qualidade ao produto final. Até recentemente, era considerada um resíduo de pouco ou nenhum valor, onde apenas o aço era visto como único produto com valor agregado para as siderúrgicas. Hoje em dia, esta visão está se modificando e a escória já é considerada, em muitos países, um subproduto capaz de conferir valor agregado aos materiais nos quais é aplicada.

O processo de fabricação de aço, segundo KUDRIN (1985) envolve certas operações em forno que são baseadas na introdução de várias adições. Com a existência de uma atmosfera oxidante no processo, inevitavelmente ocorrerão várias reações de oxidação e desgaste do material refratário que faz o revestimento dos fornos. A maioria dos compostos formados nesses processos é mais leve que o ferro e, assim, flutuam sobre a superfície do banho metálico, formando uma camada chamada de escória. Com isto pode-se citar as seguintes fontes de formação de escória no forno:

- os produtos de oxidação de impurezas introduzidas dentro do forno junto com o ferro-gusa e sucata, como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;
- os produtos de desgaste do refratário do forno. Se este for à base de magnesita, por exemplo, ele enriquecerá a escória de  $\text{MgO}$ ; se for a base de sílica é fonte de  $\text{SiO}_2$  na escória;
- impurezas trazidas com a carga (areia, lama, etc.). Por exemplo, a areia e a argila consistem principalmente de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- oxidação da sucata, isto é,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ;
- materiais adicionais e oxidantes (calcário, cal, bauxita, fluorita, minérios de ferro e manganês, etc.) que podem conter  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ , etc.

O autor explica que, durante a fusão, o metal fundido está em contínuo contato e interação com a escória. A composição, temperatura, fluidez e outros parâmetros da escória têm um efeito decisivo na qualidade do aço. É necessário remover cuidadosamente as impurezas (normalmente enxofre e fósforo) do metal. Este problema é solucionado pela remoção destas impurezas para a escória e pela formação de condições que evitam sua passagem de volta para



o banho. Variando a composição, a temperatura e certas propriedades da escória é possível controlar a composição química e a qualidade do aço produzido. Além de remover as impurezas, a escória tem também como função o isolamento do banho da atmosfera evitando assim reoxidação do mesmo e perda de temperatura.

### **2.1.1 Geração da Escória de Aciaria Elétrica**

A primeira escória de aciaria elétrica é gerada em um forno elétrico a arco (FEA) durante a fusão da sucata juntamente com outras cargas adicionadas ao processo. No forno elétrico a arco é realizado o ajuste da composição química entre aço e escória e após este procedimento a escória é vazada em uma baia próxima ao local. A escória do FEA é chamada de escória do refino oxidante. O aço é vazado, então, em uma panela, através de uma válvula chamada de EBT (excentric bottom tapping) na parte inferior do FEA, a qual será encaminhada para o forno-panela, onde ocorrerão as etapas de refino subseqüentes do mesmo. Após o refino ocorre o lingotamento contínuo do aço e a escória gerada no forno-panela é vazada em uma outra baia (próxima ao local). A escória do forno-panela é chamada de escória do refino redutor. Ambas escórias são coletadas das baias por caminhões e carregadas para o pátio da siderúrgica onde são, normalmente, misturadas e, após, processadas. O processamento da escória consiste de algumas etapas, tais como: resfriamento, separação de materiais metálicos, britagem e estocagem em pilhas.

A geração de escória de aciaria elétrica é em média de 100 a 150 kg por tonelada de aço produzido. A produção mundial deste tipo de escória em 1997 foi de 30 milhões de toneladas, cuja projeção para o ano de 2010 é de 45 milhões de toneladas (DAVENÉ e HERBERTSON, 2002). Segundo os dados obtidos pelo Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS, 2002), foram geradas no Brasil em torno de 540,3 a 810 mil toneladas de escória de aciaria elétrica no ano de 2001, sendo que 63 a 94,5 mil toneladas foram geradas no estado do Rio Grande do Sul.

A figura 1 mostra em detalhe um esquema da geração de escória de aciaria elétrica.

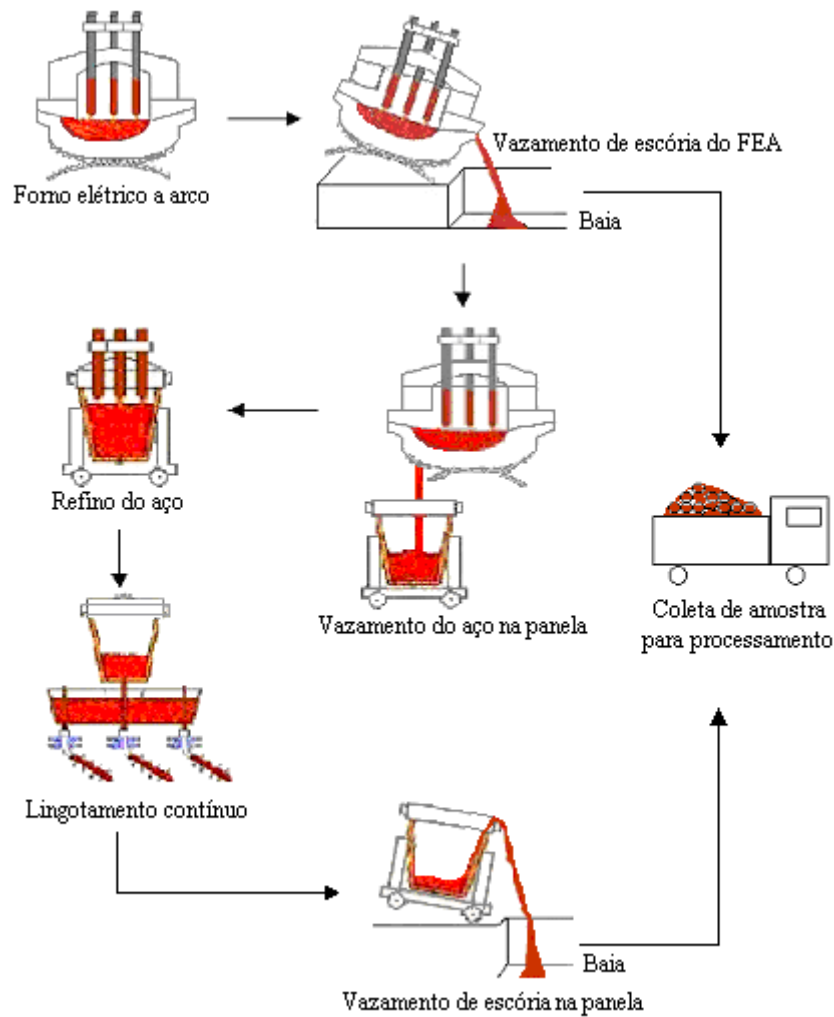


Figura 1: Esquema do processo de fabricação do aço, formação e descarte da escória de aciaria elétrica.

## 2.2 A CAL E O PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO AÇO

A cal ( $\text{CaO}$ ) é um componente essencial da escória na fabricação de aço, onde sua composição química, condições de armazenagem e algumas propriedades físicas podem alterar a qualidade do aço. Em vista disso, análises químicas (por exemplo,  $\%\text{CaO}$ ,  $\%\text{MgO}$ ,  $\%\text{SiO}_2$ ,  $\%$  fósforo), granulométricas e de reatividade são realizadas em amostras de cal, a fim de garantir a qualidade deste material. Normalmente, são utilizados dois tipos de cal: a calcítica e a dolomítica, cuja diferença está na composição química das mesmas. A primeira contém essencialmente  $\text{CaO}$  e a segunda contém alto teor de  $\text{MgO}$ , de 15 a 30% (VILELA e MORAES, 1998).

Segundo CAMPOS (1985), a presença da cal provoca uma série de efeitos de significado econômico durante o processo de fabricação de aço:

- retarda e diminui a oxidação de elementos de liga cuja oxidação geralmente forma óxidos básicos;
- cria condições para a eliminação de impurezas como o fósforo e o enxofre;
- retarda e diminui o ataque aos refratários (principalmente óxido de magnésio, MgO) pela escória.

Além disso, objetiva-se que a cal seja dissolvida na escória o mais rapidamente possível de maneira a manter sua composição com alta basicidade e alta reatividade.

TURKDOGAN (1983) afirma que a cal é obtida pela calcinação do calcário e deve conter mais de 90% de CaO (cal) e menos de 3% de SiO<sub>2</sub> (sílica) e um teor menor ainda de enxofre. O enxofre (S) passa para a cal a partir do combustível durante a calcinação do calcário e, se a cal possuir mais do que 0,1% de enxofre será difícil fazer um aço com baixo teor desse elemento. O principal requisito para a cal é que ela deve estar livre de umidade. O motivo é que esta pode reagir com a umidade atmosférica formando hidróxido de cálcio [Ca(OH)<sub>2</sub>]. Depois de poucas horas de armazenagem ao ar, o conteúdo de hidrogênio começa a aumentar e, depois de um dia, o uso de cal calcinada para a fabricação de aços de alta qualidade deve ser evitado, em vista do risco de trazer grande quantidade de hidrogênio para o metal. O autor diz que a porosidade da cal é de grande importância para a formação de escória e que a quantidade de cal carregada para o forno na fabricação de aço está frequentemente em excesso daquilo que é solúvel na escória, até o final do refino. Por causa da presença de cal não dissolvida, a escória é invariavelmente heterogênea.

### **2.3 RECICLAGEM INTERNA E EXTERNA DE ESCÓRIA DE ACIARIA**

Planejamentos de sistemas de gestão e gerenciamento de resíduos sólidos são necessários a fim de obter formas de minimização, reuso e reciclagem dos mesmos. Segundo TEIXEIRA (2000), o resíduo sólido tornou-se um grande problema, devido à sua inevitabilidade, à sua crescente multiplicação e às condições cada vez mais limitantes para o seu descarte final. A minimização consiste em através da redução na fonte, reutilização e reciclagem, diminuir a quantidade de resíduos e/ou seu potencial de contaminação (minimização de sua toxicidade e/ou periculosidade).

Antigamente, a escória de aciaria, apesar de sua importância na fabricação do aço, não era considerada um resíduo com potencial para tornar-se um subproduto. Por isso, ao final dos processos era armazenada em depósitos e depois destinada a aterros.

A grande geração de escória ao final dos processos de fabricação de aço, juntamente com as pressões dos órgãos ambientais, fez com que muitos países investissem na pesquisa de formas de reciclagem e reaproveitamento deste resíduo. EUA, Japão, Brasil, Suécia, Espanha, Alemanha, entre outros, são exemplos de países que desenvolvem pesquisa sobre este material. Enquanto que a escória de alto-forno já é um subproduto consagrado pelas siderúrgicas integradas, as escórias de aciaria elétrica ainda não têm soluções definitivas considerando características específicas de países, processos, exigências ambientais, usuários e obviamente fatores técnicos e econômicos para tornar estes resíduos como fontes de lucro de forma ambientalmente aceitável.

O reaproveitamento de escória na engenharia civil tem sido bastante favorável, pois além de consumir grande quantidade de matéria-prima, a escória confere boas propriedades a certos materiais de construção. Outras áreas como a da agricultura e do reaproveitamento da escória no próprio processo de fabricação de aço também tomam espaço, a fim de melhorar o mesmo e recuperar metais.

Em termos de reciclagem de escória gerada, KALYONCU (2001) cita como exemplo os EUA que consumiram na ordem de 20 milhões de toneladas em 1999, para uma geração na ordem de 25 milhões de toneladas. Desse consumo 43% eram escórias de aciaria geradas nos fornos Siemens-Martin, conversores LD e fornos elétricos a arco, sendo que as principais aplicações foram como base de estrada (30%), agregado asfáltico (27%), e aterro (13%).

A primeira etapa a ser cumprida no estudo de reciclagem de um resíduo envolve conhecer quimicamente, estruturalmente e ambientalmente suas características, para depois avaliar viabilidades de reciclagem específicas. LENZI (1995) buscou elucidar a viabilidade da utilização de algumas técnicas de análise estrutural e microestrutural na identificação dos constituintes minerais em escórias (colocada como um material não-metálico de grande heterogeneidade e, portanto, de difícil caracterização), com ênfase voltada para aquelas existentes em aciaria elétrica. ZETTERMANN (2001), antes de propor estudos de reaproveitamento da escória de aço inoxidável do FEA no próprio processo, caracterizou química e estruturalmente o resíduo. Na medida que o cromo é considerado um metal valioso, a possibilidade da sua recuperação pode conferir maior valor agregado à escória.

A avaliação da potencialidade de aplicação de um resíduo necessita ainda de um estudo sobre o impacto ambiental causado pelo mesmo. ROSA (2001) estudou a importância de avaliar o impacto ambiental da escória de aço inoxidável como gerada e no seu pós-uso como componente de um material cerâmico. Mais especificamente, a autora juntamente com

outros pesquisadores realizou a avaliação da mobilidade do cromo em escória de aço inoxidável como matéria-prima para produtos cerâmicos (ROSA et al, 2002).

O passo seguinte reside no estudo da viabilidade de reciclagem interna e externa de escória de aciaria elétrica, que serão abordados a seguir considerando um panorama mundial e nacional.

### **2.3.1 Reciclagem Interna**

A reciclagem interna refere-se ao aproveitamento da escória dentro do próprio processo a fim de recuperar metais, obter maior eficiência em algumas etapas do processo de fabricação do aço, no consumo de energia, e na formação de nova escória.

No Japão, SUGIHARA et al (2000) introduziram um método de reciclagem a quente da escória de redução (refino secundário), cujos resultados mostraram um aumento de 14% na eficiência da desfosforação, decréscimo de 54% do consumo de cal no forno elétrico a arco. Além disso, a quantidade total de escória residual diminuiu 9% e o consumo de energia no FEA diminuiu 1% utilizando o calor latente da escória de redução quente.

Na Suécia, VIKLUND-WHITE e YE (1999) discutiram métodos que podem ser usados para tratamento de escórias de fabricação de aço e também algumas aplicações como estabilização da escória da produção de aço pelo tratamento metalúrgico, e redução das escórias de aço para recuperar metais.

### **2.3.2 Reciclagem Externa**

No que se refere à reciclagem externa de escória de aciaria pode-se encontrar diversos estudos sobre suas aplicações, tanto no Brasil como no mundo.

As principais aplicações de escória de aciaria elétrica, estudadas no país, são como base e sub-base de estradas, agregado do concreto e matéria-prima na produção de cimento. Vários autores (tabela 1), tanto no Brasil como em outros países, têm estudado as diversas aplicações das escórias de aciaria, onde grande parte deles cita a expansibilidade da escória como limitação para o seu reaproveitamento. Esta instabilidade volumétrica provém da presença de alguns compostos na escória que ao sofrerem reações de hidratação, decomposição ou transformação estrutural provocam expansão da escória. A expansibilidade da escória de aciaria é um assunto que será abordado no item 2.4.

GEYER (2000) demonstrou a possibilidade de utilização da escória de aciaria elétrica como adição ao cimento Portland para confecção do concreto, cujos resultados apontaram a potencialidade de uso deste material como tal. Este tipo de aplicação para a escória mostrou

melhorias nas propriedades do concreto produzido, desde que se considere o tempo de estabilização da mesma.

MANCIO (2001) caracterizou a escória de aciaria elétrica e estudou o fenômeno da instabilidade volumétrica do material, visando ao incremento do valor agregado e aumento nos níveis de utilização deste resíduo em diferentes áreas da engenharia.

ABREU et al (1998) apresentaram em seu trabalho os resultados de um programa experimental cujo objetivo foi avaliar a aplicação de diferentes tipos de escórias siderúrgicas como agregados para concreto e argamassas. As escórias estudadas foram de aciaria elétrica (aço carbono e aço inoxidável), de aciaria LD e de cobre. Os resultados mostraram que a resistência à compressão das argamassas foi influenciada pelo tipo de escória. As escórias de aciaria elétrica e LD apresentaram um aumento desta propriedade, enquanto que a de cobre mostrou uma resistência inferior a da argamassa de referência.

MORAES et al (2000) avaliaram o uso potencial da escória de aciaria elétrica como agregado do concreto e também apresentaram uma análise da expansibilidade destas escórias. Os resultados mostraram que escórias de aço poderiam ser potencialmente usadas na produção do concreto, desde que a instabilidade volumétrica seja controlada.

MASUERO (2001) em seu trabalho propôs um método para a estabilização das escórias de aciaria elétrica e estudou o desempenho mecânico e de durabilidade desta escória tratada em argamassas. Este método foi o de resfriamento brusco da escória, transformando sua estrutura cristalina em amorfa, conferindo assim propriedades hidráulicas à mesma. A autora verificou, com base nos resultados obtidos, que o critério de estipular-se um tempo único de armazenamento para estabilização da escória sem levar em consideração as condições atmosféricas as quais são submetidas parece ser inadequado.

Segundo MOTZ e GEISELER (2001), desde a introdução dos processos de fabricação do aço por meio de conversor LD e de forno elétrico a arco (FEA) da indústria de aço alemã, iniciou-se extensas pesquisas no campo de aplicação das escórias de FEA e LD. Hoje, as escórias de aço são usadas principalmente como agregado para a construção de estradas e como fertilizante na agricultura, sendo que em 1998 cerca de 97% deste material foi utilizado para estes fins. Nesse trabalho, os autores desenvolveram testes para avaliar a estabilidade volumétrica destas escórias e o seu comportamento ambiental. Os resultados mostram que as propriedades das bases e sub-bases de escória de aço são comparáveis àquelas naturais como o basalto. As propriedades de engenharia e ecológica de escórias de aço são aceitas em vários países e tais escórias são usadas como material de construção.

ROHDE (2002) avaliou a aplicabilidade da escória de aciaria elétrica como agregado para base e sub-base de pavimentos. Durante os ensaios constatou-se a necessidade de corrigir a granulometria da escória, procedimento que melhorou significativamente a capacidade de suporte e a trabalhabilidade do material. Após a correção granulométrica, a escória apresentou módulos de resiliência superiores aos de materiais granulares tradicionais, resultando em pavimentos mais esbeltos e econômicos. Os resultados do estudo permitiram concluir que a escória de aciaria elétrica pode ser empregada como material de pavimentação proporcionando boa qualidade técnica e notável benefício técnico e econômico.

GARCIA et al (1999) fizeram um estudo sobre as várias propriedades das escórias de FEA, a fim de determinar a valorização desse resíduo e do seu potencial de aplicação em misturas betuminosas, bases granulares, agregados do concreto e matéria-prima para a produção de cimento. Os autores concluíram que as escórias FEA com adequado tratamento (por causa do problema da expansão) obedecem às especificações para estradas na Espanha.

A tabela 1 mostra resumidamente as diversas aplicações encontradas para a escória de aciaria elétrica.

Tabela 1: Aplicações da escória de aciaria elétrica no mundo.

<b>Reciclagem Externa</b>	<b>País</b>	<b>Referência</b>
Cimento/concreto/agregado	Brasil/Espanha	GEYER (2000) MORAES et al (2000) GARCIA et al (1999) MASUERO (2001) GUMIERI (2002)
Fertilizante	Alemanha	MOTZ e GEISELER (2001)
Misturas asfálticas	USA/Alemanha/Espanha	KALYONCU (2001) GARCIA et al (1999)
Matéria-prima na produção do cimento	Brasil/Espanha	GARCIA et al (1999)
Base e sub-base de estradas	USA/Brasil/Alemanha/Espanha	KALYONCU (2001) MOTZ e GEISELER (2001) GARCIA et al (1999) ROHDE (2002)
Material cerâmico	Brasil	ROSA (2001)
<b>Reciclagem Interna</b>	<b>País</b>	<b>Referência</b>
Tratamento metalúrgico de escórias de aço	Suécia	VIKLUND-WHITE e YE (1999)
Redução de escória de aço para recuperação de metais	Suécia	VIKLUND-WHITE e YE (1999)
Reciclagem a quente de escória de redução	Japão	SUGIHARA et al (2000)

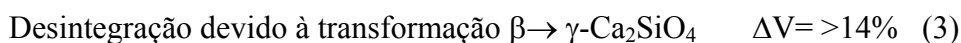
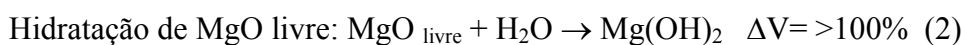
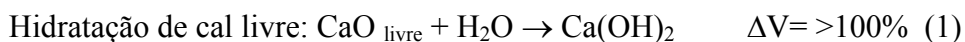
## 2.4 LIMITAÇÕES AO USO DA ESCÓRIA DE ACIARIA NA CONSTRUÇÃO CIVIL

A escória de aciaria, apesar de conferir boas propriedades aos materiais de construção civil, possui uma limitação quanto ao seu reaproveitamento. A presença de compostos expansivos em sua composição torna a escória instável quando exposta ao ambiente, devido a reações de hidratação, decomposição, oxidação e transformação estrutural destes compostos.

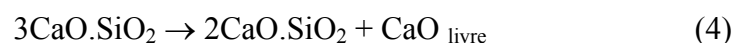
Para melhor compreensão dos fenômenos expansivos que ocorrem em escórias de aciaria, pode-se citar o estudo realizado por VIKLUND-WHITE e YE, 1999. Os autores afirmam que há uma grande demanda na indústria da engenharia civil por agregados para uso principalmente em construção de estradas e em concreto. Escórias da fabricação de aço possuem boas propriedades físicas, sendo adequadas pela sua alta qualidade quando aplicadas em concreto e misturas asfálticas. Entretanto, a qualidade técnica e as características ambientais das escórias não são sempre adequadas e podem algumas vezes limitar seu uso. Com isso, os autores citam importantes aspectos que devem ser considerados quando se objetiva usar as escórias como materiais de construção:

- ◆ presença de cal e magnésia livres causando instabilidade do volume;
- formação de finos devido à desintegração do silicato dicálcico;
- a necessidade de um mercado local devido à competição com agregados naturais;
- conteúdo de metais pesados tendo risco de lixiviação;
- conteúdo de óxido de ferro.

Os autores mostram ainda três mecanismos responsáveis pela instabilidade do volume da escória de aciaria e suas respectivas variações de volume:



Eles explicam ainda que a cal livre origina-se ou a partir da cal não dissolvida residual, ou da dissociação do silicato tricálcico de acordo com a reação:



VIKLUND-WHITE E YE (1999) escreveram também que a magnésia livre, ou é derivada a partir de escória residual (não dissolvida), ou é um resultado da saturação de MgO na escória, ou ambos os casos. Cal livre e magnésia livre são hidratadas em contato com o ar formando hidróxidos de cálcio e de magnésio de acordo com as equações (1) e (2). A



hidratação resulta em uma grande expansão do volume da escória com subsequente desintegração. A hidratação da magnésia livre é um processo muito mais lento que o da cal livre. Conseqüentemente, a presença de magnésia livre é um problema mais sério que o da cal livre, já que é impossível prever quando e qual extensão a reação ocorrerá.

Conforme VIKLUND-WHITE E YE (1999), a instabilidade do volume causada pela cal e pela magnésia livres é comumente resolvida pela exposição da escória ao ambiente. Métodos de tratamento como a refusão ou mistura da escória com um material contendo sílica poderia aliviar bastante este problema. A desintegração causada pela transformação do silicato dicálcico poderia ser evitada pelo resfriamento brusco da escória ou pela mistura de fosfato ou borato. O conteúdo de metais pesados da mesma pode ser significativamente reduzido empregando um processo de redução da escória.

MASUERO (2001) calculou valores mais precisos da expansão provocada pelas reações (1), (2) a partir dos volumes molares dos compostos envolvidos, obtidos por meio de suas densidades e massas moleculares. Abaixo são citados os aumentos de volumes das reações (1), (2) e (3), calculados em percentual, cujas densidades foram obtidas segundo WEAST (1989):

- ◆  $\text{CaO} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$        $\Delta V = 95,79\%$
- ◆  $\text{MgO} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$        $\Delta V = 119,36\%$
- ◆  $\beta \rightarrow \gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$        $\Delta V = 10,44\%$

MEHTA e MONTEIRO (1994), em seu livro sobre concretos, dizem que a transformação de aço metálico em ferrugem é acompanhada por um aumento de volume o qual, dependendo do estado de oxidação, pode ser de até 600% do metal original. Eles acreditam que este aumento de volume seja a causa principal da expansão e fissuração do concreto. Isso serve para reforçar a preocupação com a expansão causada pela oxidação de fases metálicas incrustadas na escória e mostrada por MANCIO (2000), por meio de micrografias e fotos em lupa de pedaços de escórias de aciaria elétrica fissurados e desintegrados.

O potencial expansivo de uma reação também pode ser relacionado com a variação de energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^\circ$ ), 1atm e 298,15K. No caso das reações de hidratação do CaO e do MgO livres, tem-se os seguintes valores de  $\Delta G^\circ$ , respectivamente: -57,1 e -27,2 kJ/mol, calculados a partir de dados obtidos segundo WEAST (1989) e LIDE (1999-2000). Observa-se que a reação de hidratação da cal é energeticamente favorecida (mais espontânea), devido ao seu  $\Delta G^\circ$  ser mais negativo do que o da hidratação do MgO, justificando o fato da primeira ocorrer antes.

PIRET (1978) em um estudo realizado em escória de aciaria LD mostra que a presença de cal livre acima de 4 a 5% limita a utilização de escórias em obras rodoviárias.

Quando a escória de aço é aplicada como material para base e sub-base de estradas, uma outra limitação encontrada é o fenômeno de formação de tufa a partir da cal livre. KNELLER et al (2000) sugeriram que a cal livre (CaO) presente nestes materiais base e sub-base é responsável pela deposição de uma rocha sedimentária composta de carbonato de cálcio (tufa) que é formada como um precipitado pela evaporação de água rica em carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) dissolvido. Este precipitado foi observado obstruindo vários escoamentos de estradas. Os autores afirmam ainda que escórias com teor de cal livre acima de 1% têm potencial de formação de tufa.

GUPTA et al (1994) e HURD (1988) mostram em seu trabalho as reações entre a cal livre e a água de chuva que ocorrem sob a superfície de um pavimento. A cal livre reage com a água de chuva e forma hidróxido de cálcio [Ca(OH)<sub>2</sub>] em drenos de pavimentos. A formação de tufa é demonstrada pelas seguintes reações químicas (de 5 a 8):



A solução de Ca(OH)<sub>2</sub> na água dos drenos produz valores de pH maiores que 11,0. As altas concentrações de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) provenientes da atmosfera e dos escapamentos de automóveis reagem com a água da chuva formando ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>):



O H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> reage com o Ca(OH)<sub>2</sub> formando o bicarbonato de cálcio [Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], que é mais solúvel em água do que o CaCO<sub>3</sub>.



Nos orifícios dos drenos, a água da solução enriquecida com bicarbonato de cálcio evapora por causa das temperaturas moderadas e o dióxido de carbono escapa para a atmosfera. Estas condições levam à precipitação de carbonato de cálcio e à formação de tufa:



Temperaturas moderadas levam ao aumento das taxas de deposição de tufa, e em temperaturas frias o  $\text{CO}_2$  permanece em solução e favorece a dissolução. Estas condições levam ao aumento da precipitação de tufa nos meses de verão e menor precipitação nos meses de inverno.

## **2.5 DETERMINAÇÃO DE CAL LIVRE EM ESCÓRIAS DE ACIARIA**

Vários estudos, como o de GOLDRING e JUCKES (1997) e de MOTZ e GEISELER (2001), foram realizados sobre o desenvolvimento de métodos para avaliação do potencial expansivo de escórias de aciaria, já que a estabilidade do volume deste material é um critério chave para sua aplicação na construção civil. Esses métodos foram desenvolvidos ou adaptados para identificar e quantificar alguns compostos expansivos encontrados na escória antes de sua aplicação e para avaliar a expansibilidade da mesma quando reaproveitada como material de construção civil. Dentre os estudos realizados, o mais citado na literatura é a determinação do conteúdo de óxidos livres ( $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ) em escória de aciaria, por hidratarem facilmente quando expostos ao ambiente. A determinação de cal livre possui um maior número de técnicas disponíveis do que para o  $\text{MgO}$  livre, apesar da maioria ter sido desenvolvida para quantificar o teor de cal livre em cimento. Como a expansão da cal livre é um fenômeno que acontece mais rápido do que a do  $\text{MgO}$  livre, sua análise pode proporcionar uma indicação mais imediata do potencial expansivo da escória.

Segundo GOLDRING e JUCKES (1997), várias escórias armazenadas há bastante tempo ainda retêm  $\text{MgO}$  livre, apesar da extensiva alteração de outras fases presentes na mesma. Isso pode acontecer porque o  $\text{MgO}$  livre encontra-se normalmente encapsulado por silicatos e óxidos ricos em ferro e manganês, demorando mais tempo para sofrer hidratação.

MOTZ e GEISELER (2001) comentam que o conteúdo de cal livre e  $\text{MgO}$  livre são os mais importantes componentes para avaliar a utilização de escórias de aciaria, quanto a sua estabilidade de volume na engenharia civil. Dependendo da taxa de cal livre e/ou  $\text{MgO}$  livre, estes compostos reagem com água formando hidróxidos quando expostos ao ambiente, o que provoca um aumento de volume combinado com uma desintegração de pedaços de escória e uma perda de resistência. Os autores citam o método do etilenoglicol para determinar o teor de cal livre, mas dizem que este método só é aplicável para escórias de aciaria que trabalham sem adição de cal dolomítica e escórias produzidas com baixo conteúdo de  $\text{MgO}$ . O motivo para esta limitação ao método é o fato de que escórias com alto teor de  $\text{MgO}$  podem conter não somente cal livre, mas também  $\text{MgO}$  livre. Nesse caso, a determinação do conteúdo de

cal livre não é suficiente como critério de avaliação da estabilidade volumétrica de escórias de aciaria. Além disso, os autores dizem que até o momento, não há um método rápido e confiável para determinar MgO livre. Uma das maneiras descritas por eles, de garantir a estabilidade do volume da escória seria a aceleração das reações de expansão pela exposição de pilhas de escória ao ambiente, transformando os óxidos livres em seus hidróxidos. Nesse caso, a adição de água pulverizada é citada como uma forma de aumentar o processo de aceleração das reações expansivas da escória estocada. Outra maneira é o tratamento da escória líquida em painéis separadas (para que a qualidade do aço não seja influenciada pelo tratamento da escória). Esse processo trabalha com base na injeção de oxigênio e de areia seca à escória líquida, onde um calor adicional é gerado para manter a escória líquida e para dissolver a areia. A razão  $\text{CaO/SiO}_2$  é, então, reduzida e a cal livre dissolvida e quimicamente ligada.

A maioria das técnicas encontradas para determinação de cal livre foi desenvolvida para materiais da indústria de cal e de cimento. Técnicas estas que foram adaptadas para análise de cal livre em escória. Ainda hoje, no Brasil, um dos métodos mais utilizados para esta determinação é extraído de uma norma brasileira para análise em cimento (NBR 7227/1989). Em outros países, como Alemanha, França, EUA, este método também é o mais citado na literatura. O principal obstáculo para a determinação de cal livre é evitar a interferência de outros compostos, por isso, a análise é realizada em duas etapas. A primeira é extrair a cal livre com um solvente adequado seguido de uma filtração, e a segunda etapa seria analisar o teor de cálcio por meio de métodos tradicionais como a titulometria.

Segundo a norma britânica EN 4550: Part 2:1970, várias técnicas publicadas para análise de cal livre foram revistas para serem aplicadas em escórias LD, onde a extração em etilenoglicol é considerada a melhor, embora uma outra extração utilizando como solvente o etilacetato (éster acetoacético) também seja aceitável.

## **2.6 MÉTODOS UTILIZADOS PARA ANÁLISE DE CAL LIVRE**

Os métodos encontrados para análise de cal livre em escória provêm de vários estudos realizados para determinação de  $\text{CaO}$  e  $\text{Ca(OH)}_2$  livres em materiais como cales, silicatos e seus produtos (cimento). A origem dos métodos, atualmente, utilizados para este tipo de análise é bem antiga, já que os artigos encontrados datam desde o início do século XX. Todos estes métodos extraem, além de cal livre, o hidróxido de cálcio livre.

Os estudos citados, a seguir, apresentam os métodos existentes para determinação de CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres, bem como algumas avaliações com respeito aos parâmetros considerados importantes para se chegar a um método eficaz de análise (melhor solvente, indicador, titulante, tempo de extração, entre outros). Um método adequado deve dar resultados precisos, ser fácil de manusear, consumir pouco tempo, não gerar rejeitos difíceis de recuperar e nem oferecer riscos à saúde e ao ambiente.

LORD e DEMOREST (1916) descreveram em seu livro um método para determinação de cal livre em calcário utilizando o açúcar da cana diluído em água para a extração de cal livre sob agitação, durante sete minutos. Ácido clorídrico foi utilizado como titulante e a fenolftaleína como indicador. Este ácido é citado como melhor padrão para uso geral porque forma imediatamente sais solúveis com todos os radicais comumente titulados com ácidos, é obtido facilmente puro, as soluções diluídas usadas não sofrem perda apreciável durante ebulição e é estável quimicamente durante armazenagem. Os autores basearam-se no fato de que o CaO livre forma compostos solúveis com o açúcar em solução com água e que o carbonato de cálcio, alumina, óxido férrico, carbonato de magnésio e magnésia livre não dissolvem. Eles testaram também cuidadosamente o efeito da presença de magnésia livre sobre esta determinação de cal livre e descobriram que não há influência. Concluíram, então, que este método era conveniente para a determinação de cal livre em calcário.

Nos anos seguintes surgiram vários estudos sobre técnicas que utilizavam como solvente para a cal livre o glicerol, etilenoglicol, éster acetoacético e acetato de amônio em cales, silicatos e seus produtos.

ASSARSSON e BOKSTRÖM (1953) realizaram o estudo de métodos para a determinação volumétrica de CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres, extraídos de produtos de cal e silicatos. Os autores comentam que os métodos de extração são adequados somente quando o solvente for suficientemente seletivo, dissolvendo completamente o óxido e o hidróxido de cálcio, sem decompor os silicatos hidratados ou aluminatos. Os solventes considerados mais adequados pelos autores são: glicerol, etilenoglicol e éster acetoacético. Apenas métodos volumétricos foram empregados em vista das dificuldades encontradas em determinações gravimétricas da cal extraída, durante a precipitação de cálcio a partir de solventes orgânicos. Detalhes sobre os métodos comparados por estes autores, para a determinação de CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres, são descritos a seguir:

◆ Método do glicerol-álcool (Método de Emley modificado)

O método utilizado nesse estudo já é o resultado de algumas modificações realizadas desde a primeira publicação e, atualmente, é conhecido como método de Lerch e Bogue. O

óxido e/ou hidróxido de cálcio livres foram extraídos com uma mistura em ebulição de glicerol em álcool etílico e a solução resultante é titulada com acetato de amônio usando fenolftaleína como indicador. Um dos inconvenientes do método é que a taxa de extração do óxido de cálcio é baixa e a do hidróxido é ainda mais. Para evitar isso, uma das modificações foi adicionar um sal neutro (cloreto de bário- $\text{BaCl}_2$ ) que por troca iônica poderia formar um glicerato mais adequado. Outros aceleradores foram avaliados, onde o nitrato de estrôncio apresentou os melhores resultados. Este método possui algumas desvantagens como: a solução deve ser ebulida para remover a amônia; a mudança de cor do indicador é dependente da temperatura da solução e ocorre o desaparecimento gradual da cor até atingir o ponto final; o acetato de amônio deve ser adicionado sucessivamente com ebulição controlada por alguns minutos entre as porções adicionadas. As vantagens são que a extração do óxido de cálcio é rápida e nem sempre é necessário remover o resíduo.

◆ Método do etilacetoacetato/álcool isobutílico (Método de Franke)

Neste método, as amostras são colocadas em um frasco dentro de uma jaqueta aquecida eletricamente e o  $\text{CaO}$  e  $\text{Ca(OH)}_2$  livres são extraídos em uma mistura de etilacetoacetato e álcool isobutílico, sob condições de refluxo ( $106^\circ\text{C}$ ), por uma hora. A solução é resfriada e filtrada, e o filtrado obtido lavado com álcool isobutílico anidro e titulado com ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) usando azul de bromofenol como indicador. Os autores observaram uma certa dificuldade para definir o exato ponto final da reação, já que o indicador proporcionou uma mudança de cor fraca e indefinida. Mas apesar disso, o ponto final da reação foi normalmente encontrado em torno de 2% do valor teórico.

◆ Método do etilenoglicol

Óxido e hidróxido de cálcio livres são extraídos com etilenoglicol puro a uma temperatura de  $75$  a  $85^\circ\text{C}$ , durante 30 minutos. A solução foi titulada com  $\text{HCl}$  e foi utilizado um indicador misto para identificação do ponto final. As extrações foram realizadas também com etilenoglicol diluído em etanol ou metanol, para tentar usar uma jaqueta de aquecimento ao invés de banho-maria. Nesse caso, somente o  $\text{CaO}$  foi dissolvido completamente, dentro de um tempo razoável. O etilenoglicol mostrou-se mais adequado para os experimentos por ser mais fácil de manusear do que o glicerol (é mais viscoso), apesar de gerarem resultados semelhantes.

Em todas as determinações volumétricas, ASSARSSOM E BOKSTRÖN (1953) testaram o uso de outros titulantes e indicadores, além dos recomendados pelos métodos originais. Os resultados das titulações com indicador foram comparados com os obtidos pela titulação condutométrica e medidas de pH também foram avaliadas para identificação do ponto final da

reação. Os melhores resultados nesse estudo foram obtidos via titulação condutométrica com um ácido forte. Valores razoáveis podem ser obtidos usando um indicador: vermelho de metila para glicerol e etilenoglicol, e azul de bromofenol para éster acetoacético. As medidas de pH não podem ser usadas para determinações diretas, já que não dão valores precisos, mas podem dar uma orientação com relação ao ponto final.

PRESSLER et al (1956) realizaram uma investigação do método de Franke (ou método do éster acetoacético) para a determinação de óxido de cálcio livre e hidróxido de cálcio livre na presença de substâncias anidras e hidratadas. Esse estudo surgiu de problemas encontrados para obter-se um método confiável para a determinação destes compostos na presença de silicatos de cálcio hidratados. Há duas décadas, este problema já recebia considerável atenção por causa de sua importância em investigações de cimentos e outros materiais industriais. A principal dificuldade é que os métodos analíticos propostos para a análise de  $\text{CaO}$  e  $\text{Ca(OH)}_2$  livres envolvem sua dissolução em algum solvente orgânico e isso é normalmente acompanhado da dissolução de algum cálcio combinado. Os autores investigaram primeiramente o método de Franke, porque em testes anteriores foi o que apresentou os melhores resultados para  $\text{Ca(OH)}_2$  livre na presença de silicatos de cálcio hidratados. A aplicabilidade de uma modificação do método de Franke para a determinação de sistemas anidros também foi investigada nesse estudo, cujos resultados obtidos concordaram com os resultados da norma padrão ASTM C114-53 e apresentaram vantagens sobre esse último. Uma otimização do método de Franke foi realizada comparando titulantes, indicadores, tempo e temperatura de extração e volumes dos solventes utilizados. Uma quantidade maior de  $\text{Ca(OH)}_2$  livre foi obtida durante três horas de extração por refluxo da solução, ao invés de uma hora. Uma solução de 0,2 N de ácido perclórico em álcool isobutílico foi adotada como padrão para a titulação, usando o azul de timol como indicador. Os resultados desse trabalho indicaram que uma extração de Franke única extrai toda a cal livre de substâncias anidras tendo conteúdos de cal livre de 4% ou menos. O método de Lerch e Bogue (glicerol-álcool etílico) e o método de Franke mostraram ser igualmente precisos. Os autores comentam que embora os resultados obtidos revelassem que o método de Franke não apresentava nenhum melhoramento significativo sobre o método de Lerch e Bogue, para a determinação de cal livre em cimento Portland, mostrou algumas vantagens de importante consideração: o método é mais rápido; a filtração proporciona uma solução transparente para a titulação, havendo menor incerteza na identificação do ponto final.

ARJUNAN e KUMAR (1993) realizaram um estudo sobre técnicas rápidas para a determinação de cal livre e magnésia livre em clínquer e portlandita em hidratos. Cal livre foi

estimada pelo refluxo de uma quantidade de amostra de clínquer ou cimento em uma solução alcoólica (etanol) de acetato de amônio sob ebulição. O extrato resultante foi filtrado e titulado com EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) para determinar o teor de cal livre presente nas amostras. O método foi chamado de Método do Acetato de Amônio (MAA). Uma série de experimentos foi conduzida para estabelecer as condições ótimas de determinação de cal livre em termos de volume e concentração de solvente e tempo de extração. A mesma técnica também determina o teor de portlandita  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  em cimento hidratado. Os autores comentam que uma variedade de métodos foi proposta para determinação de cal livre em clínquer e cimento baseado em métodos de extração em solventes aquosos, não-aquosos e ácidos. O uso de sais de amônio para a extração de cal livre em cimento também foi desenvolvido. Entretanto, nenhuma das técnicas convencionais incluiu o uso de sais de amônio para a determinação de cal livre em cimento. O acetato de amônio foi citado apenas como titulante no método de Lerch e Bogue (ASTM C114-88). Os autores chegaram às seguintes conclusões:

- ◆ A reação entre a cal livre e o acetato de amônio é rápida e completa dentro de 30 a 40 minutos;
- ◆ a filtração proporciona uma solução transparente para a titulação;
- ◆ a titulação com EDTA é sensível, precisa e pode ser realizada com facilidade.

Alguns dos métodos existentes para determinações de cal livre são encontrados em normas padrões. O método do etilenoglicol está descrito na norma brasileira NBR 7227/1989 para determinação de cal livre em cimento Portland. Os métodos de Franke e de Lerch e Bogue são citados na norma americana ASTM C114-88 para análise de cal livre em cimento, além de técnicas de análise de outros compostos. Na norma européia EN 1744:1998, entre outras técnicas de análise, pode-se encontrar os métodos do etilenoglicol e de Franke adaptados para determinação de cal livre em escória de aciaria, sendo que o etilenoglicol é utilizado como solvente em dois tipos de determinações titulométricas: por condutometria e por complexometria.

## **2.7 IMPORTÂNCIA DA ANÁLISE TÉRMICA NA DETERMINAÇÃO DE CAL LIVRE EM ESCÓRIA DE ACIARIA**

Todos os métodos desenvolvidos para analisar cal livre extraem junto o hidróxido de cálcio livre. Os solventes dissolvem o cálcio combinado a ambos compostos. Num estudo em que se objetiva determinar somente o teor de CaO livre (para avaliar o potencial expansivo da



escória), se faz necessária a aplicação de uma outra técnica capaz de quantificar o teor de  $\text{Ca(OH)}_2$ . Dados da literatura, a seguir, mostram que a análise térmica (TG e DTA) pode determinar a quantidade de  $\text{Ca(OH)}_2$  com grande precisão.

BIFFEN (1956) em seu estudo utilizou a termobalança para determinar a cal livre hidratada [ $\text{Ca(OH)}_2$ ] e o carbonato ( $\text{CaCO}_3$ ) com boa exatidão em silicatos de cálcio hidratados. Os resultados obtidos são mais confiáveis que aqueles obtidos pelo método de extração com solvente para cal (método de Franke) e o método de evolução para carbonatos. Quantidades tão pequenas quanto 1,0% de  $\text{Ca(OH)}_2$  ou  $\text{CO}_2$  (dióxido de carbono) podem ser determinadas em amostras menores que 0,5g. O autor obteve curvas termogravimétricas de decomposição do  $\text{Ca(OH)}_2$ , a fim de ilustrar o efeito da quantidade de amostra na temperatura e na taxa de decomposição. A faixa de decomposição encontrada para amostras maiores é de 395 a 649°C e para amostras menores de 425 a 534°C. Uma segunda perda de massa ocorreu em torno de 650 a 830°C, correspondendo à decomposição de carbonato de cálcio presente na amostra.

MIDGLEY (1979) comparou vários métodos para estimar a quantidade de hidróxido de cálcio [ $\text{Ca(OH)}_2$ ] em cimento portland, tais como: análise térmica (TG/DTA), difração de raios-x quantitativa (DRX), extração com etilenoglicol ou com glicerol/álcool etílico. O autor explica que as extrações químicas podem extrair além do cálcio proveniente do  $\text{Ca(OH)}_2$ , o cálcio formado a partir de outras fases de cálcio hidratado. Misturas sintéticas foram preparadas com quantidades conhecidas de  $\text{Ca(OH)}_2$  para calibração das técnicas aplicadas. Uma pasta preparada pela hidratação de cimento portland também foi analisada. A extração com etilenoglicol mostrou um alto teor de  $\text{Ca(OH)}_2$ , maior que a extração com glicerol/álcool), pois resultou de extrações repetidas. Uma diminuição do conteúdo de  $\text{Ca(OH)}_2$  ocorreu a partir da quarta extração. O autor comenta que isso poderia indicar que as outras fases de cálcio hidratado foram sendo atacadas pelas soluções de extração. A DRX obteve o menor resultado do hidróxido, pois é uma técnica que quantifica apenas estruturas cristalinas e, de acordo com resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV), uma parte do composto analisado estava presente sob forma amorfa. Os resultados obtidos pela TG/DTA mostraram que a análise térmica é uma técnica confiável para determinação de  $\text{Ca(OH)}_2$  em cimento portland.

Um estudo que utilizou a análise térmica como técnica capaz de auxiliar na quantificação da cal original total em escórias de aciaria foi realizado pelos autores KNELLER et al (2000). Eles determinaram o teor de cal original pela adição dos resultados obtidos pelo teste “Sugar” (método do etilenoglicol) aos obtidos pela desidroxilação de

$\text{Ca(OH)}_2$  e descarbonatação do  $\text{CaCO}_3$ , por meio de análise térmica. A análise química e mineralógica das amostras foi realizada via fluorescência de raios-x (FRX) e difratometria de raios-x (DRX), respectivamente. Esse estudo foi realizado em amostras de escórias de aciaria provenientes de vários processos de fabricação de aço, cujos resultados mostraram que a análise térmica junto com o teste “sugar” são métodos excelentes e econômicos para determinar a cal original em escórias e a tendência das mesmas de precipitar  $\text{CaCO}_3$  em drenos de estradas. Os resultados de TG apresentaram, respectivamente, as seguintes faixas de desidroxilação e descarbonatação dos compostos envolvidos: 400 a 460°C e 490 a 785°C.

GUMIERI (2002), em sua tese de doutorado sobre o estudo da viabilidade técnica da utilização de escórias de aciaria do processo LD como adição de cimentos, determinou o conteúdo de cal livre presente em escórias LD por meio de análise química (método do etilenoglicol) combinada com a análise térmica (TG/DTA). Como o método do etilenoglicol extrai, além da cal livre, o  $\text{Ca(OH)}_2$ , a autora utilizou a termogravimetria (TG) para fazer o cálculo do teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  e por diferença obter o conteúdo real de cal livre nas amostras de escória. Os resultados mostraram que a combinação das técnicas utilizadas foi satisfatória para a determinação de cal livre. A autora associou as perdas de massa encontradas nas análises de DTA/TG aos seguintes compostos e faixas de temperatura: água livre (25 – 350°C);  $\text{Mg(OH)}_2$  (350 – 420°C);  $\text{Ca(OH)}_2$  (420 – 590°C);  $\text{MgCO}_3$  (590 – 680°C);  $\text{CaCO}_3$  (680 – 798°C); sendo as faixas de temperatura citadas de uma das amostras de escória LD analisada.

Quando são realizadas análises de TG/DTA em amostras de escória de aciaria, os termogramas mostram vários picos correspondentes às reações provenientes dos compostos formados a partir do CaO e MgO livres, além de reações de silicatos de cálcio. Portanto, é importante que as faixas de temperatura em que ocorrem essas reações sejam bem definidas, a fim de obter uma identificação e quantificação precisa destes compostos.

CLARK e APRAGUE (1952) fizeram uma comparação crítica sobre métodos instrumentais e químicos de análise de cal dolomítica hidratada. As análises térmicas realizadas mostraram as faixas de temperatura das perdas de massa dos seguintes compostos:

- ◆  $\text{Mg(OH)}_2 \rightarrow 320 - 415^\circ\text{C}$
- ◆  $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow 455 - 570^\circ\text{C}$
- ◆  $\text{CaCO}_3 \rightarrow 735 - 865^\circ\text{C}$

GREENBERG (1954) em seu estudo realizou análise térmica diferencial em amostras de hidrato de silicato de cálcio (com várias composições), de sílica hidratada, de hidróxido de cálcio [ $\text{Ca(OH)}_2$ ], de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e de wolastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ). Ele utilizou uma taxa de

aquecimento de 12,5°C/min e como padrão a alumina. A curva de desidratação do  $\text{Ca(OH)}_2$  apresentou uma perda de massa na faixa de 450 a 650°C. Tanto na curva do  $\text{Ca(OH)}_2$  quanto na do  $\text{CaCO}_3$  observou-se a mesma perda de massa na faixa de 750 a 825°C, correspondente à decomposição do  $\text{CaCO}_3$ . Em uma curva de DTA de um hidrato de silicato de cálcio foi encontrado um pico endotérmico a 865°C e um pico exotérmico a 965°C. O autor relacionou o aparecimento desses picos à transformação do hidrato à  $\beta$ -wollastonita, entre 900 e 1000°C, durante uma investigação utilizando a taxa de aquecimento de 8°C/min.

GOLDRING e JUCKES (1997) citam, em seu trabalho sobre petrologia e estabilidade de escórias, a temperatura de 1250°C como de decomposição do silicato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ) a silicato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) e óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ).

A norma europeia EN 4550: Part 2:1970 afirma que para obter-se o conteúdo real de cal livre em escórias de aço, o teor de  $\text{Ca(OH)}_2$  deve ser determinado via TG/DTA e subtraído do valor obtido por extração com solvente (etilenoglicol ou éster acetoacético), já que esta última obtém o teor de cálcio ligado ao  $\text{CaO}$  e  $\text{Ca(OH)}_2$ . A norma cita como temperatura de desidratação do  $\text{Ca(OH)}_2$  e decomposição do  $\text{CaCO}_3$  em escórias de aço: 520°C e 900°C, respectivamente.

As faixas de temperatura correspondentes a cada reação podem variar dependendo do tipo de material analisado, das quantidades de amostra e das condições de análise.

## **2.8 ANÁLISE CRÍTICA DOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE CAL LIVRE EM ESCÓRIA DE ACIARIA**

A maior parte dos métodos encontrados na literatura para determinação de cal livre em escória de aciaria foi extraída de técnicas desenvolvidas para análise em cimento. Os estudos publicados até agora mencionam como os solventes mais adequados para extração de cal livre em escória: o etilenoglicol e o éster acetoacético (EN 4550: Part 2: 1970). A norma europeia EN 1744:1998 foi a única encontrada com os métodos normalmente utilizados para determinação de cal livre em cimento, adaptados para análise em escória gerada na fabricação de aço.

Após um estudo sobre os métodos disponíveis para esse tipo de análise, se fez necessária a avaliação dos mesmos para que fosse possível a escolha da melhor técnica de análise. Além disso, a maior parte dos trabalhos foi realizada em escórias de aciaria LD, portanto, para essa escolha levou-se em consideração que a escória em estudo é de aciaria elétrica. Apesar de serem escórias provenientes da fabricação de aço, apresentam diferenças

relativas ao tipo de processo e ao tipo de aço produzido. É importante salientar que todas as técnicas determinam o teor de cálcio ligado ao CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres presente no material a ser analisado.

O método do etilenoglicol, encontrado nas normas NBR 7227/1989 e EN 1744:1998, diferem apenas na técnica de titulação. Este método é fácil de aplicar, leva pouco tempo de extração e seus reagentes são comuns e mais baratos. A EN 1744:1998 apresenta duas versões do método do etilenoglicol que diferem apenas na determinação titulométrica. As titulações condutométrica e complexométrica necessitam de equipamentos adequados para fazer a leitura dos resultados para determinar o teor de cálcio. Enquanto que a titulação por neutralização é mais simples e mais barata de ser aplicada. A titulação complexométrica necessita ainda de um indicador caro, a murexida.

O método de Franke foi encontrado nas normas EN 1744:1998 e na ASTM C114-88, sendo que nesta última para análise de cal livre em cimento e utilizando como titulante o ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>), que é um reagente explosivo.

O método de Lerch e Bogue (glicerol/álcool etílico – ASTM C114-88), bastante citado na literatura para análise de cal livre em cimento, não foi citado por nenhuma norma como um método adequado para extrair cal livre de escória de aciaria. Talvez porque a escória tenha presente em sua composição silicatos de cálcio combinados ainda com outros elementos, dificultando a utilização de certos solventes (PRESSLER et al, 1956).

A tabela 2 mostra uma relação das técnicas encontradas em normas padrão para a análise de cal livre em escória de aciaria e uma avaliação de suas respectivas limitações.

Tabela 2: Relação de métodos para a determinação de cal livre em escória de aciaria contendo suas fontes, materiais de aplicação, princípios e avaliação de suas respectivas limitações.

Métodos	Fonte	Material de aplicação	Princípio	Limitações
Método do etilenoglicol	NBR 7227/1989	Cimento	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Extração com etilenoglicol puro (70°C);</li> <li>◆ Tempo de extração de 30 min;</li> <li>◆ Titulação por neutralização com HCl e indicador misto (vermelho de metila e verde de bromocresol).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Método determina o teor de cálcio combinado ao CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres;</li> <li>◆ É necessária a utilização de TG/DTA e DRX para distinguí-los.</li> </ul>
	EN 1744:1998	Escória	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Extração com etilenoglicol puro (70°C);</li> <li>◆ Tempo de extração de 30 min;</li> <li>◆ Titulação por complexometria com auxílio de um fotômetro, utilizando EDTA como titulante e murexida como indicador.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Método determina o teor de cálcio combinado ao CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres;</li> <li>◆ É necessária a utilização de TG/DTA e DRX para distinguí-los;</li> <li>◆ Necessidade de utilizar um fotômetro para determinar o exato ponto final da reação;</li> <li>◆ Indicador caro.</li> </ul>
			<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Extração com etilenoglicol puro (70°C);</li> <li>◆ Tempo de extração de 30 min;</li> <li>◆ Titulação por condutometria.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Método determina o teor de cálcio combinado ao CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres;</li> <li>◆ É necessária a utilização de TG/DTA e DRX para distinguí-los;</li> <li>◆ Necessidade de utilizar um condutômetro para obter os resultados.</li> </ul>
Método do éster acetoacético (Método de Franke)	ASTM C114-88	Cimento	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Extração com éster acetoacético em álcool isobutílico (106°C);</li> <li>◆ Tempo de extração de 15 min;</li> <li>◆ Titulação por neutralização com HClO<sub>4</sub> e azul de timol como indicador.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Método determina o teor de cálcio combinado ao CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres;</li> <li>◆ É necessária a utilização de TG/DTA e DRX para distinguí-los;</li> <li>◆ Utilização de HClO<sub>4</sub> como titulante (explosivo).</li> </ul>
	EN 1744:1998	Escória	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Extração com éster acetoacético em álcool isobutílico (106°C);</li> <li>◆ Tempo de extração de 3h;</li> <li>◆ Titulação por neutralização com HCl e azul de timol como indicador.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Método determina o teor de cálcio combinado ao CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres;</li> <li>◆ É necessária a utilização de TG/DTA e DRX para distinguí-los.</li> <li>◆ Maior tempo de extração.</li> </ul>

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 ESCÓRIA DE ACIARIA E AMOSTRAGEM

A amostragem, por ser a primeira etapa ao se estudar um determinado material, deve ser realizada da maneira mais representativa possível. No caso da escória, que é um material bastante heterogêneo, a preocupação com a coleta de amostras é de extrema importância.

Neste estudo, escórias de aciaria elétrica de aço ao carbono foram coletadas mensalmente de uma pilha de estocagem formada com várias corridas de produção de aço em nível industrial. Esta pilha foi formada por escórias provenientes do forno-panela e do forno elétrico (escória misturada), cujas dimensões foram de 3m de altura, 20m de largura e 25m de comprimento (figura 2). Estas escórias foram vazadas numa baía próxima dos fornos e, posteriormente, empilhadas no pátio da aciaria para sofrerem resfriamento ao ar, com auxílio de jatos fracos de água. Após o resfriamento foram encaminhadas para o processamento, onde aconteceu uma britagem primária, separação magnética de materiais metálicos, britagem em granulometrias de 0-25,4mm e de 25,4-50,8mm e, por último, a estocagem em pilhas expostas ao ambiente. As pilhas escolhidas para o estudo foram as de granulometria de 0-25,4mm, por serem mais fáceis de enquadrar na granulometria requerida para as análises químicas.

Uma avaliação estatística foi feita pelo departamento de engenharia de produção da UFRGS para verificar a melhor forma de amostrar escórias estocadas em pilhas deste porte. Optou-se, então, por dividir a pilha em seis pontos e em duas alturas, de acordo com as figuras 2 e 3, para que a coleta de amostras fosse a mais representativa possível. Como este estudo estava inserido em um projeto Universidade-Empresa, onde três laboratórios estavam envolvidos, uma quantidade grande de amostra se fez necessária para suprir os ensaios desses laboratórios, sempre levando em consideração a representatividade do material a ser estudado.

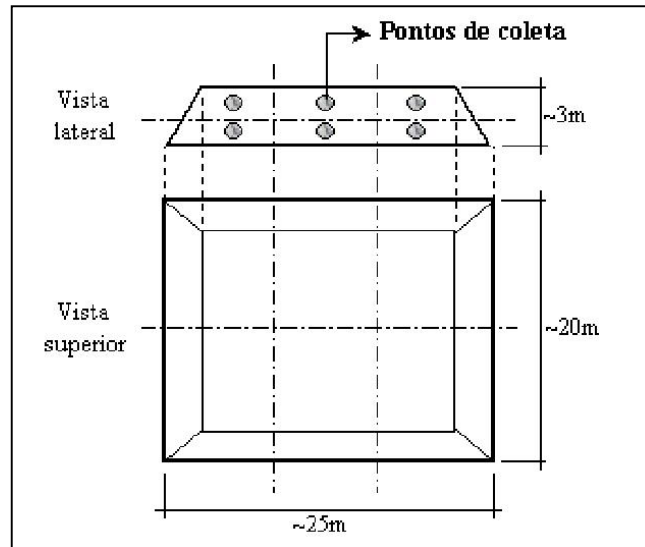


Figura 2: Vistas lateral e superior da amostragem de escória estocada em pilha.

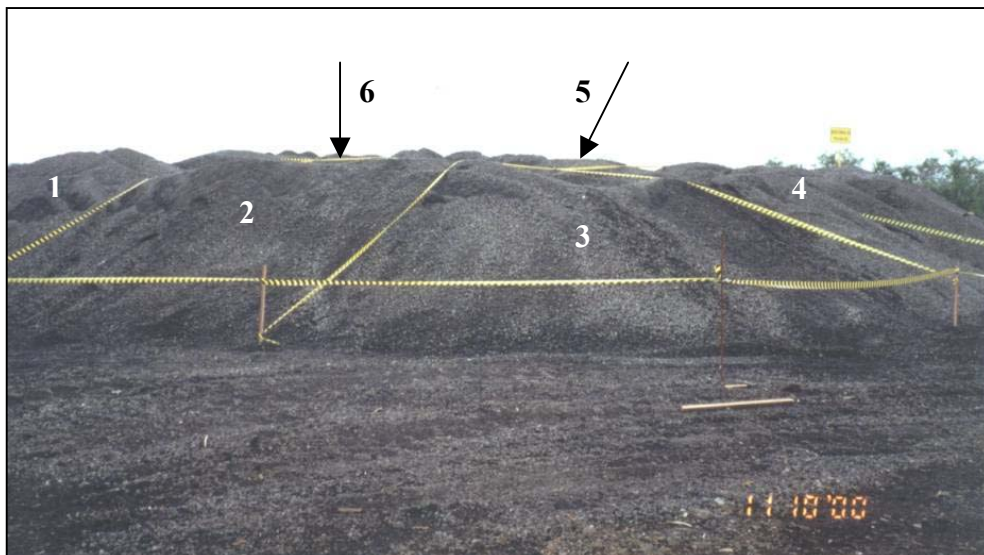


Figura 3: Fotografia da pilha de escória de aciaria elétrica (aço carbono) estudada, estocada no pátio da empresa, mostrando os quadrantes de onde as amostras de escória foram coletadas.

Cerca de 500kg de escória (granulometria de 0-25,4mm) foram coletados em tonéis, mensalmente, com o auxílio de uma retroescavadeira, que posteriormente foram quarteados, separando-se as quantidades necessárias para cada laboratório. Para a caracterização química e de fases cristalinas, aproximadamente 1,5 kg de amostra foram separados.

### 3.2 BRITAGEM E MOAGEM

Os procedimentos de britagem e moagem são importantes para que as amostras atinjam granulometrias que facilitem a interação das mesmas com as substâncias utilizadas para suas digestões, extrações e, conseqüentemente, análise de seus constituintes.

Primeiramente, as amostras de escória foram britadas em britador de mandíbulas até atingir uma granulometria que favorecesse a sua moagem. Os próximos procedimentos foram, então, a secagem das amostras em estufa a 60°C e posterior moagem em moinho de bolas até que a amostra passasse em peneira de 0,074mm. Para as análises de difratometria de raios-x foi necessária moagem das amostras em gral de ágata até uma granulometria inferior a 0,044mm. Todas as amostras foram mantidas, desde a coleta, em dessecador com sílica gel e sob vácuo, a fim de evitar a hidratação das amostras de escória.

No início dos experimentos, decidiu-se realizar a determinação de cal livre em amostras de escória a cada três meses de exposição. Essa decisão foi tomada em função de trabalho desenvolvido anteriormente por VILELA et al (2002), a partir da análise química e da difratometria de raios-x que não apresentaram diferenças significativas entre os meses de coleta. Porém, ao analisar-se a segunda amostra de escória selecionada, com quatro meses de exposição ao ambiente, EAE 4, observou-se uma diferença entre os resultados de cal livre. A partir desse momento, decidiu-se realizar os experimentos em amostras a cada dois meses, para uma melhor avaliação dos teores de cal ao longo do tempo. Para tanto, algumas observações também foram levadas em conta na escolha, onde se decidiu analisar:

- ◆ Uma amostra de escória da pilha recém formada, com um mês de exposição (EAE 1);
- ◆ uma amostra em cujo mês de exposição foi observado um lixiviado ao redor da pilha de escória, provavelmente, característico da formação de tufa (EAE 4);
- ◆ uma amostra cujo mês de exposição foram identificados sinais de desintegração de pedaços de escória (EAE 6);
- ◆ a última amostragem deste estudo (EAE 8).

A tabela 3 mostra os códigos utilizados para a identificação das amostras de escória em estudo e os seus respectivos significados conforme a sua proveniência.



Tabela 3: Códigos de cada amostra estudada e suas respectivas proveniências.

<b>Amostra</b>	<b>Proveniência</b>
EAE 1	Escória de aciaria elétrica de aço ao carbono misturada, com 1 mês de exposição ao ambiente.
EAE 4	Escória de aciaria elétrica de aço ao carbono misturada, com 4 meses de exposição ao ambiente.
EAE 6	Escória de aciaria elétrica de aço ao carbono misturada, com 6 meses de exposição ao ambiente.
EAE 8	Escória de aciaria elétrica de aço ao carbono misturada, com 8 meses de exposição ao ambiente.

### 3.3 ANÁLISE QUÍMICA

A caracterização química das amostras de escória foi feita via espectrometria de emissão atômica, objetivando conhecer a composição química elementar deste material. Esse tipo de análise foi realizado por meio da espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), utilizando o equipamento SPECTRO FLAME MODULA S/E.

Na espectrometria de emissão atômica, uma pequena parte da amostra é vaporizada e excitada termicamente do estado fundamental para o estado excitado. A energia requerida para isso é suprida por um arco elétrico ou centelha, ou mais recentemente por um laser ou plasma composto de gás inerte. O espectro atômico emitido por uma amostra é usado para determinar sua composição elementar. O comprimento de onda em que a intensidade é medida identifica o elemento, considerando que a intensidade da radiação emitida quantifica sua concentração. A análise via ICP/OES permite uma atomização da amostra mais completa, já que o plasma atinge uma temperatura de aproximadamente 10000 K. Por isso, são pequenos os problemas causados por interferências químicas. A alta temperatura das fontes de plasma possui uma sensibilidade capaz de analisar traços em partes por bilhão (ppb). A precisão dos resultados é na maioria dos casos melhor que 0,5%. Apesar de ser uma técnica que requer digestão de amostra, é multielementar e analisa uma ampla faixa espectral (WILLARD, 1981).

Por todas estas vantagens e pela disponibilidade do equipamento, optou-se pela utilização desta técnica para a determinação da composição elementar das escórias estudadas, cuja solubilização das amostras ocorreram por digestão ácida. A digestão da escória de aciaria elétrica foi realizada segundo a rotina adotada pelo laboratório químico da siderúrgica cujas amostras foram fornecidas.

Durante a digestão ácida das amostras de escória pesou-se 0,1g de amostra em balança analítica, transferindo-a para o copo de digestão de um microondas marca Milestone 1200 Mega. Adicionou-se, então, à amostra a mistura dos seguintes ácidos:

- 2 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ );
- 2 mL de ácido orto-fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ );
- 1 mL de ácido fluorbórico ( $\text{H}_2\text{FBO}_3$ ).

O programa de digestão utilizado para solubilizar as amostras em microondas é mostrado na tabela 4.

Tabela 4: Programa de digestão de escórias de aciaria elétrica em microondas.

Tempo (min)	Potência (W)
7	300
3	400
3	500
2	ventilação

Após digestão em microondas, a amostra foi resfriada e diluída a 100 mL, para posterior análise química via ICP/OES.

### 3.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A difratometria de raios-X (DRX) foi realizada com objetivo de caracterizar as fases cristalinas das amostras de escória. Por meio desta técnica, verificou-se de que forma os elementos encontrados na análise química (ICP) estavam combinados e, ainda, pretendia-se analisar a presença de fases expansivas. O equipamento utilizado para estas análises foi um difratômetro Siemens D5000, no Instituto de Física da UFRGS. As difratometrias de raios-x foram efetuadas com fonte de cobre, cujas medições foram de 2 a 140°, num passo de 0,05° e tempo de 1s em cada passo. No decorrer das análises de DRX observou-se que os picos característicos das fases presentes na escória encontravam-se sempre na região de 10 a 80° e, com isso, decidiu-se fazer as análises subseqüentes restringindo-as nesta região.

A difratometria de raios-x fornece um método rápido e preciso para identificar as fases cristalinas em um material. É uma análise considerada como a “impressão digital” de um composto cristalino, onde também os componentes de uma mistura podem ser identificados individualmente (WILLARD, 1981).

Nesta técnica, se um feixe de radiação monocromática é direcionado em um material cristalino, observa-se a reflexão e difração dos raios-x em vários ângulos com relação ao feixe primário. A relação entre o comprimento de onda do sinal de raios-x,  $\lambda$ , o ângulo de difração,  $2\theta$ , e a distância entre cada conjunto de planos atômicos do reticulado cristalino,  $d$ , é dada pela equação de Bragg,  $n\lambda = 2d \sin \theta$ , onde  $n$  representa a ordem de difração. A partir desta equação pode-se calcular as distâncias interplanares do material cristalino em estudo. Os espaçamentos interplanares dependem somente da dimensão das células unitárias dos cristais enquanto que as intensidades dos raios difratados são uma função da localização dos átomos na célula unitária. Desta forma, um composto pode ser identificado comparando os espaçamentos interplanares e as intensidades dos picos da amostra com os padrões de DRX. Embora métodos de difração sejam usados para análise quantitativa, é mais usual a sua utilização na identificação qualitativa de fases cristalinas (SIBILIA, 1988).

### **3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM MICROSSONDA ACOPLADA**

As análises microscópicas das amostras de escória foram realizadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV) por emissão de elétrons secundário e com microanálise elementar via espectrometria de raios-x por dispersão em energia (EDS). O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL20, com Espectrômetro por Dispersão em Energia EDAX acoplado. Algumas imagens das fases consideradas expansivas foram realizadas antes das amostras serem analisadas microscopicamente, via lupa Steni SV11 com câmera digital Sony CCC-Íris/RGB. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) da Escola de Engenharia da UFRGS.

As análises de MEV/EDS objetivaram, inicialmente, identificar as fases que compunham amostras de escórias, e se estas eram coerentes com os elementos e compostos identificados via análise química e de fases cristalinas, respectivamente. Para isso, foram selecionadas duas amostras com um mês de exposição, EAE 1, e com seis meses de exposição, EAE 6. A EAE 1 foi selecionada para análise por ser a primeira amostra coletada durante o estudo e a EAE 6 por ser coletada no mês em que começou-se observar a desintegração de pedaços de escória, expondo algumas fases expansivas. Além disso, objetivou-se identificar compostos de cálcio que dessem uma indicação da presença de cal livre ou de seus produtos de reação como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{CaCO}_3$ .

Segundo KISS (1992), a microscopia eletrônica de varredura analisa a interação do feixe de elétrons com o corpo de prova por meio de radiações emitidas pela amostra. As mais

empregadas são a emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados ou refletidos e raios-x característicos que permitem obter informações da microestrutura, topografia, composição química elementar e mapeamento de elementos químicos da superfície do corpo de prova.

Elétrons secundários são considerados aqueles que são emitidos com energias inferiores a 50eV e se originam embaixo da superfície do corpo de prova por interação entre os elétrons do feixe e os das camadas externas dos átomos (choques inelásticos) que são ejetados da amostra. Como estes elétrons possuem baixa energia, eles têm dificuldade para sair do material, portanto, sua origem é de uma profundidade não maior que uns 500Å, mas geralmente menor que 100Å. Como provém de uma zona reduzida, permitem uma boa resolução e são, por isso, empregados para imagens de grande aumento.

Os elétrons retroespalhados, que possuem energia superior a 50eV, provém de choques elásticos, conservando sua alta energia. Depois de vários choques eles são retroespalhados, mas suas altas energias permitem a saída deles da grande profundidade, o que reduz notavelmente a resolução.

O princípio do MEV baseia-se na geração de um feixe de elétrons a partir de um canhão composto de um cátodo (filamento de tungstênio) que emite os elétrons. O cátodo é mantido geralmente a uma tensão de -10 a 30 kV em relação ao ânodo. O feixe de elétrons é focalizado por um sistema de lentes sobre o corpo de prova, varrendo o mesmo e os sinais produzidos pelo espécime são detectados por meios apropriados. O feixe tem um diâmetro mínimo entre 0,1 e 1 µm para microanálise. Uma coluna é que vai gerar, sob vácuo, toda a informação e imagem do corpo de prova, que normalmente são apresentados sobre uma tela.

A microsonda utiliza para a detecção de raios-x o sistema dispersivo em energia (EDS), que é composto de um detector que tem como finalidade a conversão de fóton de raios-x em um pulso elétrico de intensidade proporcional à energia do fóton. Um sistema eletrônico amplifica e dá forma ao pulso, que é classificado, segundo a energia, em canais. Cada canal deste analisador multicanal representa uma faixa estreita de energia e ele receberá uma contagem a mais para cada fóton de energia compreendida dentro desta faixa que for detectada. Se o conteúdo dos canais for graficado em função da energia de cada canal é possível obter um espectro de raios-x do material sob análise.

O espectro característico corresponde à interação dos elétrons do feixe com elétrons das órbitas internas dos átomos. Estes são ejetados no choque e os elétrons de níveis superiores descem para ocupar os espaços vagos emitindo a diferença de energia como um

raio-x de energia que depende do átomo e do elétron ejetado, sendo característico de cada elemento químico.

No presente estudo, pedaços de escória foram coletados e preparados até atingirem um tamanho aproximado de  $1\text{ cm}^2$ , sendo então enviados para análise de microscopia eletrônica de varredura acoplada a microsonda - MEV/EDS. As amostras de escória também foram analisadas microscopicamente utilizando um outro tipo de preparação, onde foram embutidas em resina, lixadas e polidas a seco, de acordo com LENZI (1995), para evitar ataque e remoção de compostos da escória.

### **3.6 ANÁLISE TITULOMÉTRICA PARA DETERMINAÇÃO DE CaO LIVRE**

A análise titulométrica é uma determinação quantitativa baseada na capacidade de combinação de um analito com um reagente. O caminho mais comum de realizar uma determinação deste tipo é encontrar o volume de um reagente padrão necessário para consumir completamente o analito. Uma análise realizada desta forma pode também ser chamada de análise volumétrica. Um método volumétrico emprega uma ou mais soluções padrões, que são reagentes cujas concentrações são exatamente conhecidas. Soluções padrões são usadas para realizar análises em que a quantidade de analito na solução é determinada a partir do volume de solução padrão que é consumida. A precisão de um método volumétrico é limitada pela precisão com que a concentração da solução padrão é conhecida; por esta razão, um maior cuidado deve ser tomado na preparação de tais soluções (SKOOG et al, 1997).

Apesar dos métodos instrumentais serem mais rápidos em muitas determinações, os métodos clássicos são preferidos quando exatidão e alta precisão são requeridas, ou quando padrões devem ser analisados antes de serem utilizados para calibração de outras técnicas. A maior desvantagem é o tempo consumido pelos vários procedimentos requeridos para isolar o constituinte desejado em uma única forma adequada para a determinação. Além disso, precipitados indesejados ou espécies coloridas podem também estar presentes como interferências. As quantidades de amostra são dependentes do elemento ou grupo investigado e dos níveis de concentração previstos. Uma amostra adequada tem normalmente de 1 a 5g, mas análises bem sucedidas podem frequentemente ser feitas com poucos miligramas, mas no caso de determinações traço aproximadamente 100 mg são requeridos (SIBILIA, 1988).

Neste estudo dois métodos foram selecionados: Método do Etilenoglicol (NBR7227/1989) e o Método de Franke (EN 1744-1/1998) com a finalidade de determinar o teor de cal livre presente nas amostras de escória, por meio da titulometria de neutralização. O

método do etilenoglicol foi selecionado por ser um dos mais citados pela literatura brasileira e do mundo para este tipo de análise e por já ser descrito em uma norma brasileira. O segundo método, método de Franke, foi extraído de uma norma europeia adaptada para análise de cal livre em escória de aço e ferro. Ambos os métodos foram escolhidos para possibilitar a comparação entre um método bastante utilizado (etilenoglicol) para análise de cal livre em escória, mas que foi desenvolvido para análise deste composto em cimento e um método já adaptado para escória (Franke). Estes métodos diferem no tipo de solvente utilizado para a extração da cal livre onde o primeiro utiliza o etilenoglicol e o segundo o etilacetato em álcool isobutílico. Ambos solventes extraem a cal (CaO) e o hidróxido de cálcio [Ca(OH)<sub>2</sub>] juntos e, conseqüentemente, determinam o teor de cálcio ligado a estas duas substâncias. Portanto, necessitam da utilização das técnicas de difratometria de raios-x e análise termogravimétrica, para, respectivamente, identificar a presença destes dois compostos e determinar o teor de Ca(OH)<sub>2</sub> (pela perda de massa da sua reação de desidratação), que por diferença determina-se o teor de cal livre na amostra (figura 4).

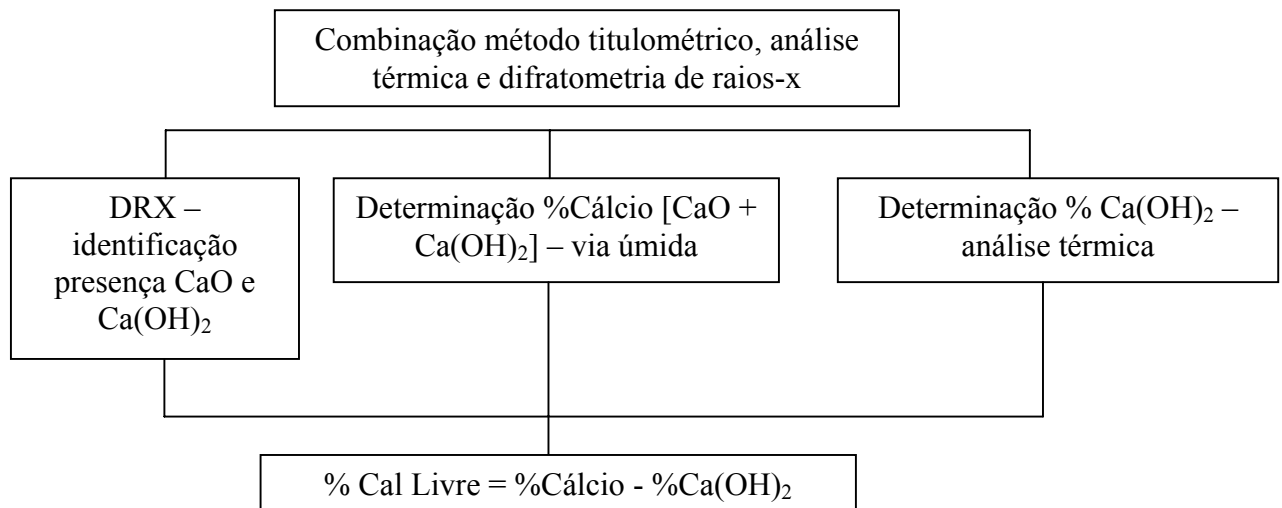


Figura 4: Metodologia para determinação do teor de cal livre nas amostras de escória.

### 3.6.1 Procedimento do Método do Etilenoglicol

O método do etilenoglicol baseia-se na extração do CaO livre e Ca(OH)<sub>2</sub> de 1g de escória com 30mL de etilenoglicol, cuja solução é aquecida em banho-maria a 70°C, por 30 minutos, sob agitação de 5 em 5min. A temperatura do banho-maria foi selecionada levando-se em consideração as faixas de temperatura de extração utilizadas no trabalho de KNELLER et al (2000) em escórias de aciaria (60°C – 70°C), já que a NBR 7227/1989 não especificou a temperatura do banho-maria. Após extração, a solução é filtrada em funil de Buchner e o filtrado, então, titulado com uma solução padrão de HCl 0,1M. Uma solução mista de

indicadores (vermelho de metila e verde de bromocresol) foi utilizada para identificação do ponto final da titulação. Todas as determinações de cal livre por este método foram realizadas em três vias, considerando como variação máxima permitida entre dois resultados o valor de 0,20mL e entre valores extremos de três resultados o valor de 0,30mL (NBR 5740/1977).

### 3.6.2 Procedimento do Método de Franke

No método de Franke, para extrair o CaO livre e o Ca(OH)<sub>2</sub> presentes, utilizou-se a extração por refluxo de 0,1g de escória em 70mL de uma solução de etilacetato e álcool isobutílico anidros, na proporção de 3 para 20, durante 3h, na temperatura de ebulição dos solventes. A solução resultante foi resfriada e, então, filtrada em funil de Buchner. O filtrado foi titulado com uma solução padrão de HCl 0,2 mol/L, utilizando-se como indicador a solução de azul de timol. A norma européia EN 1744:1998 cita que os resultados devem ser expressos por meio de duas determinações com variação entre estes valores de 0,02mL. Caso ocorra uma diferença maior que a estipulada, uma terceira determinação deverá ser realizada, e o resultado final deverá ser obtido pela média dos dois valores mais próximos.

O álcool isobutílico passou por um procedimento de purificação, antes de ser utilizado. Ele foi colocado em um balão onde foi adicionado carbonato de potássio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) para secagem de água e, a seguir, destilado fracionadamente (PERRIN e ARMARECIO, 1966).

Para confirmação dos pontos de viragem de ambas técnicas utilizou-se um medidor de pH DIGIMED DMPH-2, de acordo com o pH de neutralização dos indicadores.

As figuras 5a e 5b apresentam fotografias da extração de cal e hidróxido de cálcio livres de uma das amostras de escória. A figura 5a mostra a aparelhagem para extração em série, a fim de extrair os compostos em duas vias simultaneamente.

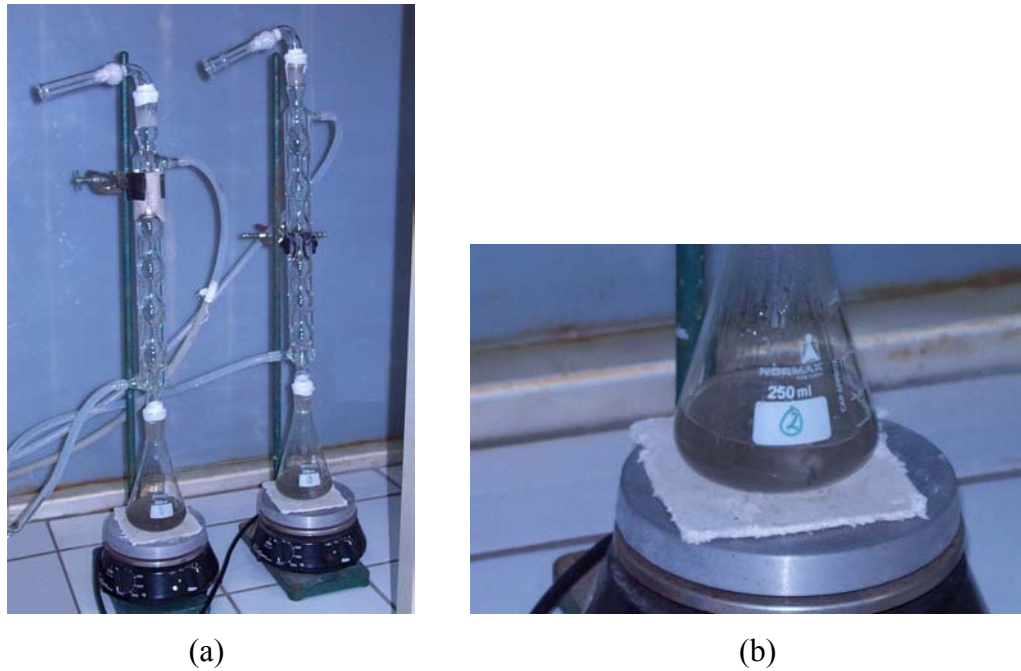


Figura 5: Fotografias da extração de cal e hidróxido de cálcio livres, pelo método de Franke: (a) aparelhagem utilizada para extração por refluxo; (b) amostra de escória em etilacetoacetato/álcool isobutílico, durante o refluxo.

### 3.7 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica foi realizada utilizando-se as técnicas termogravimétricas (TG), derivadas termogravimétricas (DTG) e análise térmica diferencial (DTA). O objetivo principal foi o de auxiliar no método titulométrico para o cálculo do teor de CaO livre e também avaliar os outros fenômenos que ocorrem durante estas análises. O Equipamento usado foi a termobalança NETZSCH STA 409, cujas condições de análise são citadas abaixo:

- aquecimento até 1450°C;
- resfriamento até 140°C;
- taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min;
- atmosfera de nitrogênio com vazão de 50mL/min;
- 100mg de amostra e material referência (alumina);
- cadinhos de platina-irídio.

A análise termogravimétrica é usada para determinar mudanças na massa de uma amostra que pode resultar de uma transformação química ou física como função da temperatura ou tempo.

A TG é uma técnica que mede e registra automaticamente mudanças na massa como uma função da temperatura. A TG isotérmica mede as mudanças de massa como uma função



do tempo em uma temperatura constante. Os dados obtidos dão informações a respeito da estabilidade térmica, composição e decomposição da amostra original (SIBILIA, 1988).

Para atingir os passos na curva termogravimétrica, a derivada termogravimétrica (DTG) é freqüentemente obtida pela taxa de mudança de massa com o tempo,  $dm/dt$  (HAINES, 1995).

Segundo SIBILIA (1988) a análise térmica diferencial (DTA) pode ser usada para detectar mudanças físicas e químicas que são acompanhadas por um ganho ou perda de calor num material quando sua temperatura é aumentada, diminuída ou isotermicamente mantida. A DTA é uma técnica para estudos do comportamento térmico de materiais, os quais tendem a sofrer mudanças físicas e químicas durante tratamento térmico. Quando uma substância é aquecida, várias transformações físicas e químicas podem ocorrer envolvendo a absorção de calor (processo endotérmico) ou liberação de calor (processo exotérmico). A DTA mede a diferença de temperatura que acontece entre uma amostra e um material referência inerte quando ambos são aquecidos a uma taxa constante no mesmo ambiente obtendo-se picos endotérmicos e exotérmicos e as faixas de temperatura sobre as quais ocorrem. A TG e a DTA são freqüentemente usadas em conjunto por serem complementares. É possível obter resultados de ambas as técnicas simultaneamente em uma amostra única usando a combinação de instrumentos analíticos térmicos. As amostras podem ser analisadas no estado sólido ou líquido com uma quantidade mínima de 1mg, sendo normalmente usado entre 20 e 1000mg. Ambiente inerte, sob vácuo, alta pressão ou reativo e várias taxas de aquecimento podem ser aplicadas em experimentos na faixa de 150 a 2400°C para taxas de aquecimento de 0,1 a 320°C/min.

### **3.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS**

Os resultados obtidos durante a determinação de cal livre passaram por uma avaliação estatística utilizando-se a análise de variância ANOVA, do programa Origin 5.0.

RIBEIRO e CATEN (2000) explicam que este tipo de análise serve para identificar se os valores da variável de resposta, medidos em diversos níveis, diferem entre si. A análise de variância ANOVA diz se o fator controlável influencia ou não a variável de resposta. Variáveis de resposta são os aspectos do produto que podem ser medidos e que permitem quantificar as características de qualidade, e fatores controláveis são aqueles parâmetros do processo que foram escolhidos para serem estudados em vários níveis do experimento. Cada

nível do fator controlável deverá ter no mínimo duas repetições dos resultados para que a análise de variância possa ser realizada.

Os experimentos realizados neste estudo envolvem sempre uma variável de resposta e um fator controlável. O limite de decisão foi estabelecido usando os valores tabelados da distribuição F, cuja probabilidade de erro (nível de significância) é de 5%. Se o valor de F calculado for maior do que o valor de F teórico, então, haverá diferenças significativas entre as médias. O programa Origin 5.0 monta a tabela ANOVA em cima dos dados fornecidos e compara o valor de F obtido com o valor teórico, fornecendo o resultado da análise estatística.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E DE FASES CRISTALINAS

A tabela 5 apresenta os conteúdos dos elementos identificados na composição das amostras de escória com um, quatro, seis e oito meses de exposição ao ambiente.

Tabela 5: Composição química das amostras de escória via ICP/AES.

Amostra	% Ca	%Si	%Mg	%Al	%Mn	%Fe	%Cr	%Mo	%Zn	%Cu	%Cd	%Ni
<b>EAE 1</b>	18,3	11,1	6,9	2,3	2,8	20,1	0,24	0,005	0,19	0,016	0,006	0,034
<b>EAE 4</b>	18,5	9,5	5,9	2,5	2,9	22,6	0,54	0,003	0,20	0,018	0,006	0,037
<b>EAE 6</b>	18,1	8,4	8,4	2,0	2,7	21,3	0,30	0,003	1,70	0,130	0,001	0,017
<b>EAE 8</b>	16,9	8,5	7,7	2,9	2,9	26,5	0,32	0,013	1,60	0,038	0,002	0,034

As análises químicas das escórias em estudo mostraram que os elementos majoritários encontrados na composição da escória foram: ferro, cálcio, silício, magnésio, alumínio e manganês, conforme a tabela 5.

De acordo com os resultados obtidos e levando-se em consideração o erro experimental do equipamento, de 2 a 4%, observou-se algumas variações nos teores dos elementos presentes nas amostras. A amostra EAE 8 mostrou um aumento do teor de Fe e um decréscimo do teor de Ca. O aumento do teor de Fe pode ser atribuído à preparação de amostras, pois nem sempre é possível moer completamente as fases metálicas presentes na escória dentro da granulometria exigida para os ensaios, o que pode levar à preparação de amostras com quantidades maiores ou menores deste elemento. O decréscimo de Ca pode estar relacionado à lixiviação deste elemento quando seus compostos são expostos ao ambiente (por exemplo,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{CaCO}_3$ ). As amostras EAE 6 e EAE 8 tiveram um aumento considerável dos teores de Zn e para esse comportamento não foram encontradas explicações, a não ser erro de análise. Em todos os casos, com exceção do cádmio, foram observadas variações nos teores dos elementos presentes na composição das escórias. Essas variações podem ser atribuídas à natural heterogeneidade da pilha de escória que foi formada a partir de diversas corridas de aço. Embora as amostras tenham sido coletadas da

forma mais representativa possível, tal procedimento não foi suficiente para minimizar as diferenças encontradas nas composições dos elementos, assim como não foi possível precisar a influência do tempo de exposição sobre os elementos majoritários através desta análise.

A tabela 6 apresenta um resumo das fases encontradas nas escórias e a numeração correspondente conforme são identificadas nos difratogramas. As células marcadas com x confirmam a presença dessas fases nas amostras em estudo. Os compostos considerados expansivos na literatura e a calcita, responsável pela formação de tufa, são evidenciados pela cor cinza.

Tabela 6: Resumo das fases encontradas nas amostras de escória em estudo via DRX.

Fases	Fórmulas	EAE 01	EAE 04	EAE 06	EAE 08
1. Kirschsteinita	CaFeSiO <sub>4</sub>	X	X	X	X
2. Gehlenita	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>	X	X	X	X
3. Akermanita	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	X	X	X	X
4. Monticelita	CaMgSiO <sub>4</sub>	X	X	X	X
5. Wustita	FeO	X	X	X	X
6. Periclásio	MgO	X	X	X	X
7. Calcita	CaCO <sub>3</sub>	X		X	X
8. Merwinita	Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	X	X	X	X
9. Melilita	Ca <sub>8</sub> Al <sub>6</sub> MgSi <sub>5</sub> O <sub>28</sub>	X			
10. Fayalita	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	X	X	X	
11. Quartzo	SiO <sub>2</sub>	X	X	X	X
12. Cal	CaO			X	
13. Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		X		

A tabela 6 mostra que as seis primeiras fases e a 8<sup>a</sup> e 11<sup>a</sup> estão presentes em todas as amostras e, portanto, são as mais representativas. Dentre as fases expansivas destacam-se o FeO e MgO, presentes em todas as amostras. A cal só foi detectada na EAE 6 e a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na EAE 4, onde a presença destas fases deve ser considerada com um certo cuidado, já que os seus picos característicos ou são pequenos, ou estão agrupados podendo ser confundidos com ruídos. A calcita, importante pela formação de tufa, foi encontrada em todas as amostras, com exceção da EAE 4, a qual tem o menor teor de calcita, conforme análise térmica (item 4.4). O MgO foi encontrado em todas as amostras de escória, sendo identificados por picos pequenos e, portanto, devem ser considerados com reservas, apesar

de que ZETTERMANN (2001), em seu estudo sobre caracterização de escórias de aço inox, também encontrou MgO identificado por picos pequenos em suas amostras.

A presença da cal em apenas uma amostra pode ser atribuída a heterogeneidade da escória e também aos baixos teores com que este composto é encontrado. Outro aspecto importante é que a presença da cal em apenas uma amostra confirma a necessidade de utilizar-se outras técnicas para sua identificação e quantificação.

O fato do MgO ser encontrado em todas as amostras e a cal em somente uma mostra a necessidade de realizar um estudo sobre o potencial expansivo deste composto. MOTZ GEISELER e (2001) afirmam que em processos onde se adiciona cal dolomítica (rica em MgO), só a análise de cal livre não é suficiente para avaliar-se o potencial expansivo de escórias, sendo necessário a determinação de MgO livre também.

Os gráficos das figuras de 6 a 9 apresentam os difratogramas obtidos para as amostras de escória para os diferentes tempos de exposição.

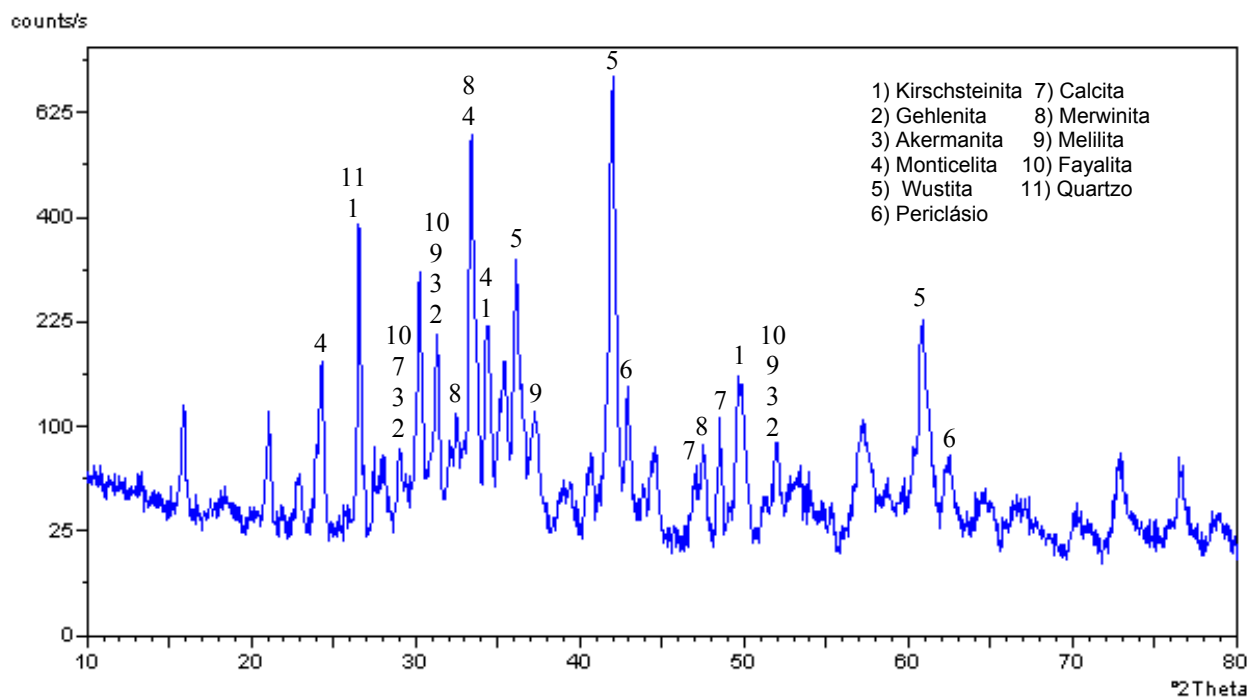


Figura 6: Difratograma da amostra EAE 1, com um mês de exposição ao ambiente.

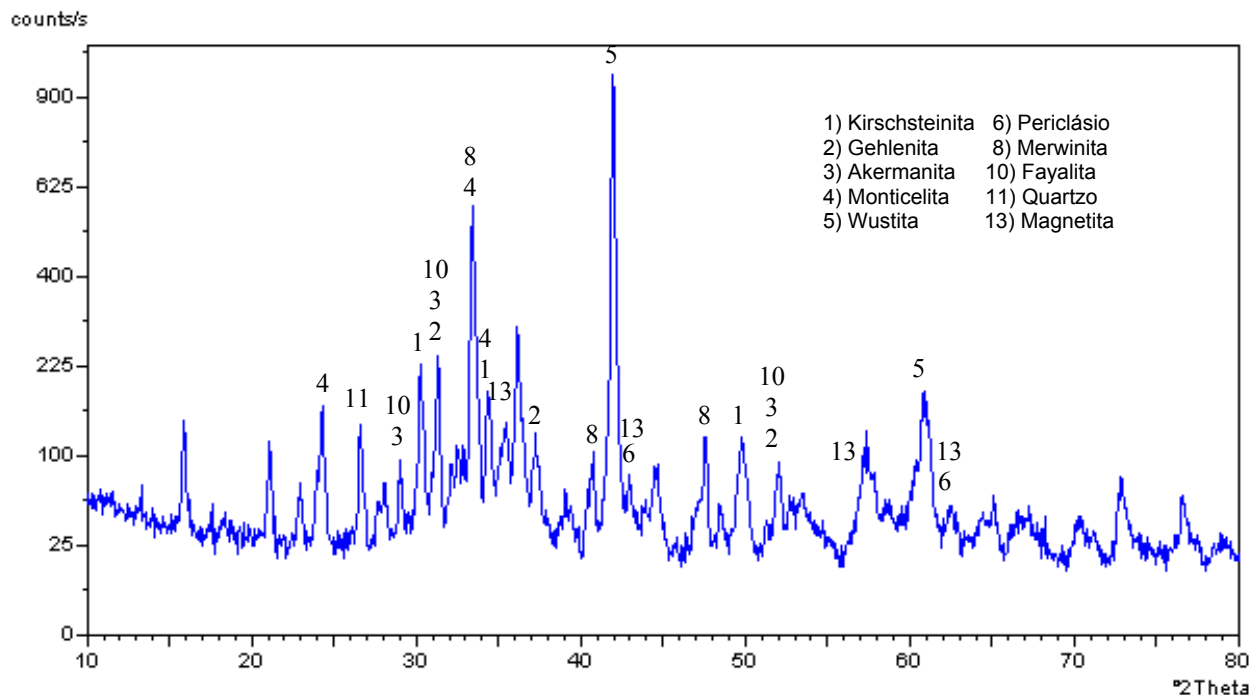


Figura 7: Difratoograma da amostra EAE 4, com quatro meses de exposição ao ambiente.

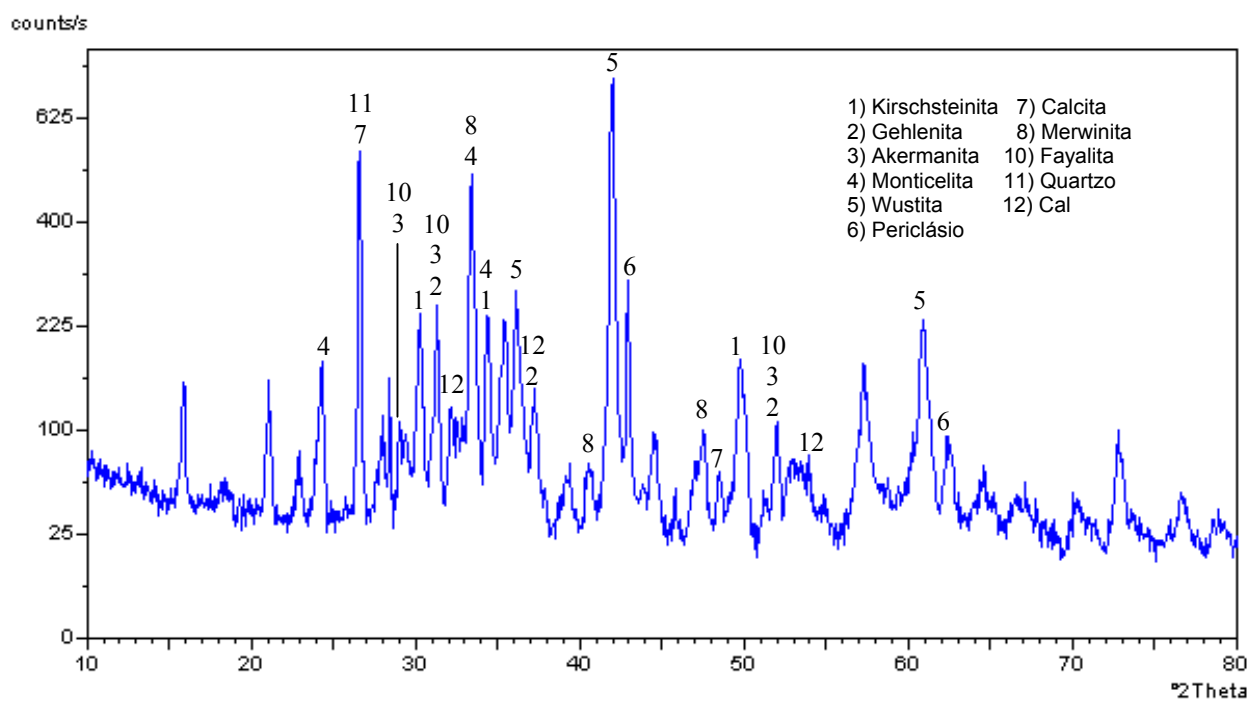


Figura 8: Difratoograma da amostra EAE 6, com seis meses de exposição ao ambiente.

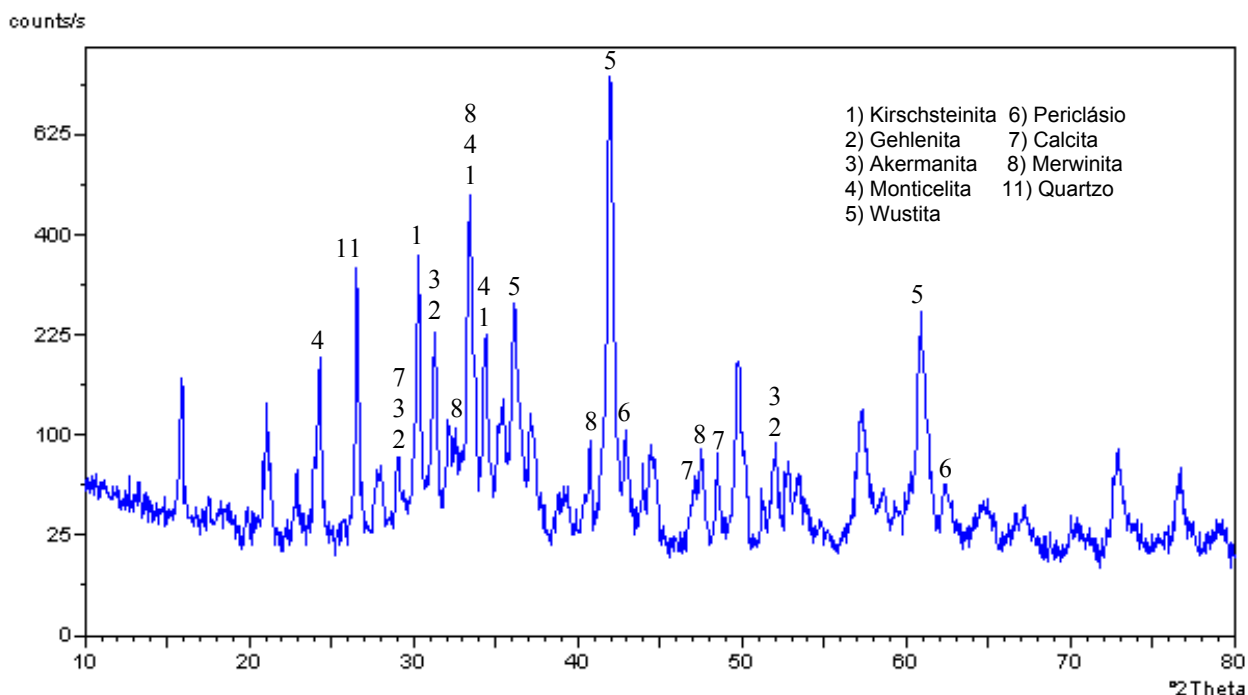


Figura 9: Difratograma da amostra EAE 8, com oito meses de exposição ao ambiente.

A difratometria de raios-x confirmou a presença de alguns compostos expansivos, tais como: óxidos de ferro ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), óxido de cálcio (cal) livre e óxido de magnésio (periclásio) livre. Verificou-se também a presença do carbonato de cálcio (calcita), responsável pela formação de tufa. O silicato dicálcico, um composto que também pode ser expansivo e comumente encontrado na composição de escórias de aciaria não foi identificado por meio dessa análise. O mesmo ocorreu com os compostos formados a partir de óxidos livres,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Como a DRX é uma técnica que permite a detecção apenas de compostos cristalinos com teores, geralmente, acima de 5% (CULLITY, 1959), não é possível afirmar que esses compostos não estejam presentes nas amostras, até porque  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  foram identificados via DTA/TG na amostra EAE 1. Possivelmente, uma das perdas de massa, identificadas em todas as amostras, correspondam à perda de água de hidratação de um hidrato de silicato de cálcio, conforme será visto no item 4.4.

Os resultados da caracterização química e de fases cristalinas (tabelas 5 e 6) realizadas neste estudo coincidem com os obtidos no trabalho de LUXÁN et al (1999). Os autores ao realizarem a caracterização de escórias de aciaria elétrica encontraram os mesmos elementos majoritários via análise química. Eles identificaram os seguintes compostos via DRX: silicatos de cálcio anidros e silício-aluminatos como gehlenita

[Ca<sub>2</sub>Al(Al, Si)<sub>2</sub>O], bredigita [Ca<sub>14</sub>Mg<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>] e larnita (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>); óxidos de manganês; magnesioferrita (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). É importante salientar que a metodologia de análise adotada pelos autores (ICP, DRX, cal livre-EN 1744:1998, MEV/EDS e espectroscopia de infravermelho) é bastante semelhante à do presente estudo.

Pela análise das figuras 6 a 9, nota-se que algumas fases coincidiram na posição dos picos (gehlenita, akermanita e faialita), não permitindo afirmar se todas estão presentes, ou apenas algumas delas. A escória, por ser um material composto de inúmeras fases, apresenta um difratograma com picos agrupados e, por isso, difíceis de serem distinguidos. TOSSAVAINEN (2002) confirma isso em sua pesquisa sobre o potencial de lixiviação de escórias quando utilizadas em construção de estradas. A autora, ao analisar suas amostras via DRX, fala a respeito da dificuldade para distinguir picos, devido ao grande número de espécies minerais presentes na escória, além da dificuldade de diferenciar sinais e picos individuais de ruídos.

Observa-se na tabela 6 que a análise de fases cristalinas não permitiu uma avaliação da variação da composição das escórias, especialmente dos compostos expansivos, com o tempo de exposição ao ambiente. Quando as amostras de escória foram comparadas entre si ao longo do tempo, ora alguns compostos eram identificados, ora não. A explicação para este comportamento talvez seja a grande heterogeneidade da escória, citada por TURKDOGAN (1983). A difratometria de raios-x deve ser tomada como uma técnica complementar para identificação de compostos presentes, mas não possibilita avaliar com precisão algum tipo de modificação de fase ao longo do tempo de exposição.

A caracterização de fases cristalinas permitiu verificar de que forma os elementos encontrados na caracterização química estavam combinados na escória de aciaria elétrica e, ainda, confirmou a presença de compostos considerados expansivos e da calcita, citados pela literatura.

As análises via ICP e DRX apresentaram uma concordância de resultados, pois os elementos majoritários encontrados na análise química estão combinados na forma dos compostos mais representativos identificados via análise de fases cristalinas.



#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL - MEV/EDS

A figura 10 mostra a micrografia da amostra de escória EAE 1 com um mês de exposição ao ambiente, onde se observou a presença de quatro fases distintas: 1-fase escura, 2-fase clara, 3-fase metálica e 4-dendritas. As fases dendríticas são formadas devido ao resfriamento da escória não ter sido lento o suficiente para a nucleação de partículas esféricas. As dendritas podem ser consideradas como compostos intermediários à formação de fases ricas em ferro e que ocorrem próximo à fase metálica. A análise química via EDS dessas fases são apresentadas na tabela 7. De acordo com as imagens obtidas, a matriz da amostra de escória é formada pela fase 1 (cinza escuro) cuja composição química é: Fe, Ca, Mg, Mn, Si e O. Fases um pouco mais claras (cinza claro) foram observadas, denominadas de fase 2 e compostas de Fe, Ca, Mg, Mn, Al e O. A amostra apresenta ainda uma terceira fase, de formação circular, composta essencialmente de ferro chamada de fase metálica (fase 3). Além dessas fases, perceberam-se inúmeras formações dendríticas ao longo da amostra de escória, ricas em ferro e identificadas como fase 4.

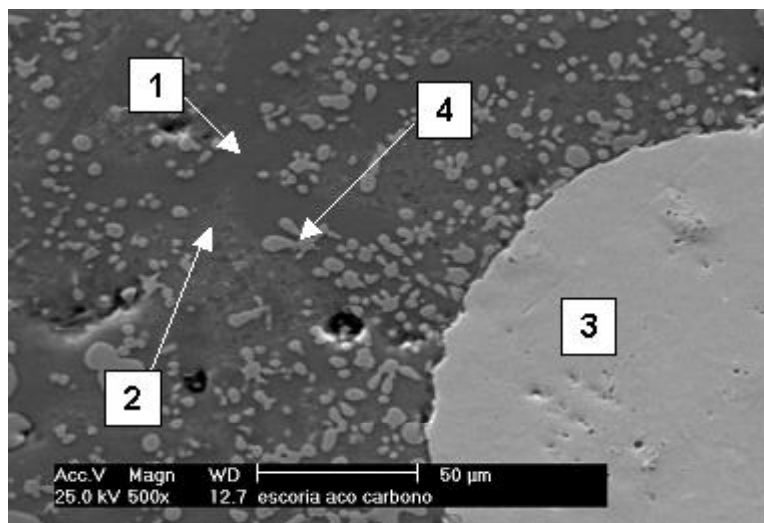


Figura 10: Micrografia da amostra de escória com um mês de exposição (aumento de 500x.). Os números representam as diferentes fases identificadas. Análise por elétrons secundários.

A tabela 7 mostra as fases identificadas via MEV e suas respectivas composições químicas via EDS.

Tabela 7: Análise química via EDS das fases identificadas na micrografia da figura 11 (% em massa).

<b>Elementos</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Fe</b>	14,51	31,23	97,98	52,73
<b>Ca</b>	30,01	8,65	--	10,67
<b>Mg</b>	10,58	11,17	--	4,78
<b>Mn</b>	9,93	10,48	--	16,72
<b>O</b>	14,90	10,76	--	8,48
<b>Al</b>	--	27,70	--	1,01
<b>Si</b>	20,08	--	--	5,62
<b>Outros</b>	--	--	2,02	--
<b>Total</b>				100,01

Como pôde ser observado nas micrografias anteriores, não foram identificadas fases que comprovassem a presença de compostos de cálcio, como o CaO e seus produtos de reação (fases brancas). Isso, provavelmente, ocorreu porque estas fases foram removidas durante o polimento das amostras embutidas em resina. No decorrer do estudo, a ocorrência de desintegração de pedaços de escórias (visualizada a partir do sexto mês de exposição) levou ao aparecimento de fases brancas. Em vista disso, preparou-se uma amostra da EAE 6, sem embutimento em resina, mantendo a fase branca intacta. Esse procedimento teve o intuito de comprovar a composição das fases supostamente formadas por compostos de cálcio, na superfície da amostra, conforme figura 11.



Figura 11: Imagem via lupa da amostra de escória EAE 6, com seis meses de exposição ao ambiente. Aumento de 12x.

As micrografias das figuras 12 a 14 mostram uma seqüência de imagens da amostra de escória misturada com seis meses de exposição ao ambiente, analisada em sua forma natural (item 3.5). A figura 13 apresenta uma vista geral da amostra, mostrando a interface entre a fase branca e a escória.

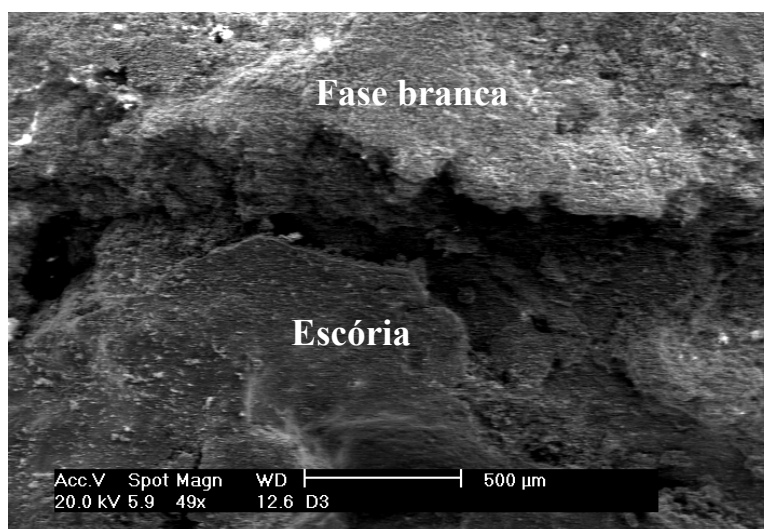


Figura 12: Micrografia da amostra de escória EAE 6, com seis meses de exposição ao ambiente, sem embutimento. Vista geral da amostra com 49x de aumento. Análise por elétrons secundários.

As figuras 13 e 14 apresentam vistas aproximadas da fase branca analisada, com aumentos de 200x e 800x, respectivamente. A tabela 8 dá a composição química da área analisada via EDS, identificada por um retângulo em preto na figura 14.

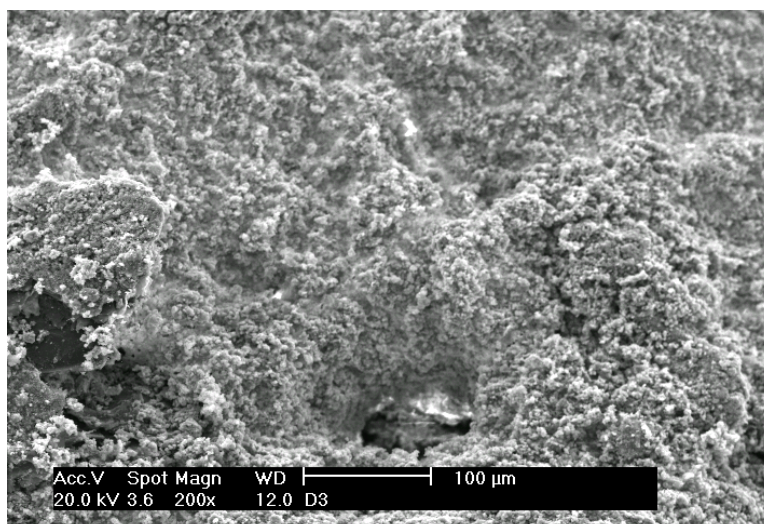


Figura 13: Micrografia da amostra de escória EAE 6, com seis meses de exposição ao ambiente, sem embutimento. Aproximação da fase branca, com 200x de aumento. Análise por elétrons secundários.

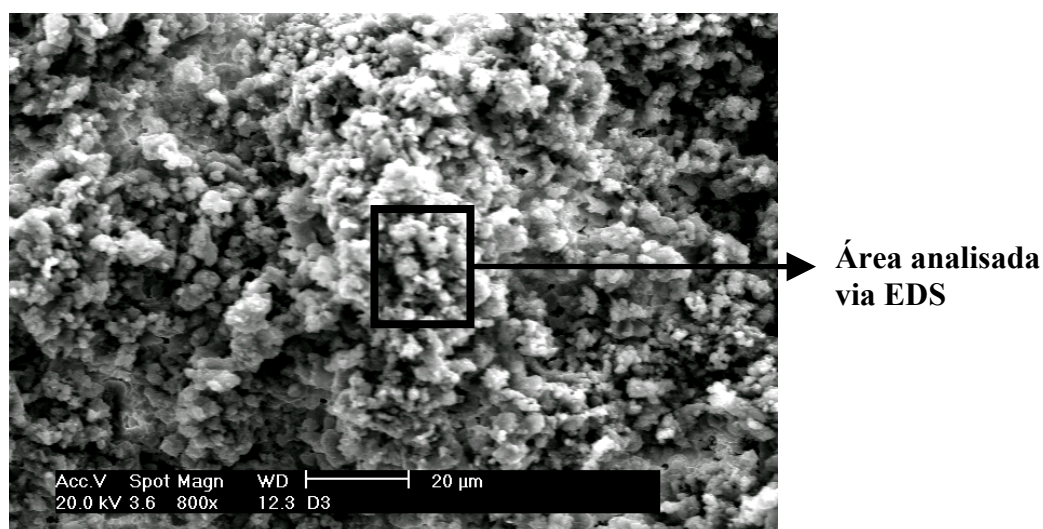


Figura 14: Micrografia de uma amostra de escória EAE 6, com seis meses de exposição ao ambiente, sem embutimento. Aproximação da fase branca, com 800x de aumento. Análise por elétrons secundários.

Tabela 8: Análise química via EDS da área identificada na micrografia da figura 14 (% em massa).

<b>Elementos</b>	<b>Área analisada</b>
<b>O</b>	44,87
<b>Mg</b>	0,96
<b>Si</b>	1,63
<b>S</b>	0,41
<b>Ca</b>	52,13
<b>Total</b>	100,00

Conforme a análise química da tabela 8, a fase branca corresponde a um composto de cálcio, já que os elementos majoritários encontrados foram Ca e O. Como essa análise de EDS é indicativa, não permite afirmar se a fase branca é um óxido, hidróxido ou carbonato de cálcio, para tanto foi realizada uma análise de DTA/TG/DTG da fase branca, descrita no item 4.4.3, extraída da mesma amostra.

De acordo com os resultados obtidos na caracterização microestrutural das amostras de escória EAE 1 e EAE 6, foi possível realizar uma análise indicativa da composição das fases encontradas neste material. Os elementos encontrados na composição destas fases coincidem com os elementos majoritários encontrados na análise via ICP/OES e com os elementos presentes nas fases mais representativas identificadas pela DRX.

A análise via MEV/EDS identificou a presença de fase metálica, que é observada a olho nu, mas que não foi detectada pela DRX.

Por meio da análise da fase branca retirada da amostra EAE 6, foi possível identificá-la como um composto de cálcio.

#### **4.3 MÉTODO DO ETILENOGLICOL X MÉTODO DE FRANKE**

Para a determinação de cal livre em escórias utilizou-se a análise titulométrica combinada à análise térmica, conforme explicado no item 3.6.

### 4.3.1 Determinação de Cálcio

A primeira etapa, antes de se obter o teor de CaO livre nas amostras de escória, foi determinar a quantidade de cálcio que estava ligado aos compostos livres: CaO e Ca(OH)<sub>2</sub>.

A tabela 9 apresenta o teor de cálcio médio extraído dos compostos livres CaO e Ca(OH)<sub>2</sub>, por meio dos métodos do etilenoglicol e de Franke. Os resultados obtidos pelo método do etilenoglicol foram comparados com os obtidos pela Fundação de Ciência e Tecnologia (CIENTEC). O objetivo desta comparação foi verificar se o método estava sendo aplicado adequadamente em laboratório onde este estudo foi realizado, já que é um método desenvolvido para análise de CaO livre em cimento, e a CIENTEC é um órgão do estado do Rio Grande do Sul prestador de serviço reconhecido nessa área. A CIENTEC realizou esses ensaios em escórias de aciaria elétrica por solicitação do Laboratório de Siderurgia.

Tabela 9: Teores médios de cálcio extraídos das amostras de escória em estudo, a partir dos métodos para determinação de cal livre.

Amostras	% Cálcio		
	Etilenoglicol (Lasid)	Etilenoglicol (CIENTEC) *	Franke
EAE 1	0,11 ± 0,002	0,14	0,52 ± 0,03
EAE 4	0,10 ± 0,004	0,09	0,41 ± 0,02
EAE 6	0,04 ± 0,003	0,07	0,38 ± 0,02
EAE 8	0,07 ± 0,003	0,10	0,37 ± 0,02

\* Não foram informados os desvios padrões das análises realizadas pela CIENTEC.

Os resultados mostraram que as análises realizadas utilizando-se o método do etilenoglicol correspondem às análises da CIENTEC. Isso significa que a NBR 7227/1989 foi aplicada adequadamente no laboratório.

Ao comparar os teores de cálcio obtidos por ambas técnicas (etilenoglicol e Franke) observou-se uma discrepância. O método de Franke extraiu, em média, 0,34% a mais de cálcio do que o método do etilenoglicol para as amostras de escória. Embora os teores de cálcio obtidos pelos métodos tenham sido diferentes, é importante salientar que uma mesma

tendência foi observada em todas as análises realizadas. Tanto no método do etilenoglicol (aplicados no Lasid e na CIENTEC) quanto no de Franke, à medida que o tempo de exposição aumenta, a extração de cálcio tende a diminuir. A partir da EAE 4, a diminuição é pouco significativa e em todos os casos a amostra EAE 6 apresenta menor teor de cálcio do que a EAE 4 e a EAE 8, talvez por causa da heterogeneidade da escória.

Como o método de Franke mostrou-se mais eficiente do que o do etilenoglicol, vários aspectos foram levados em consideração, antes de se determinar o próximo passo desta parte do estudo:

- ◆ A norma europeia EN 4550:Part 2:1970 indica o etilenoglicol como o solvente mais eficaz para a extração de cálcio ligado ao CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres em escória, e o etilacetoacetato (Franke) como um solvente aceitável.
- ◆ Ambos os solventes possuem afinidade com os compostos de cálcio. Segundo MORRISON e BOYD (1983), os álcoois poli-hidroxilados, como o etilenoglicol (figura 15a), podem dissolver compostos iônicos por meio de grupos OH. Isso ocorre pela solvatação de ânions pela formação de pontes de hidrogênio, e de cátions pelos pares de elétrons não compartilhados no oxigênio (é o caso do cátion Ca<sup>+</sup>). O etilacetoacetato na presença de álcool fica com o grupo COO<sup>-</sup> disponível para uma interação com cátions como o Ca<sup>+</sup> dos compostos em estudo (figura 15b).

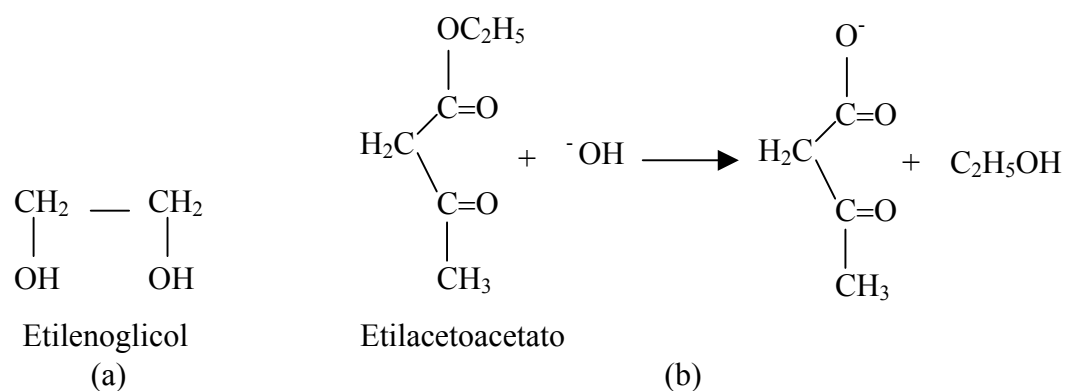


Figura 15: Estruturas moleculares dos solventes utilizados para extração de cal e Ca(OH)<sub>2</sub> livres: (a) etilenoglicol e (b) etilacetoacetato.

- ◆ É possível que o método de Franke seja mais eficaz, porque é uma técnica em que a amostra fica três horas sob refluxo com os solventes e em constante

agitação, oferecendo mais tempo e uma maior temperatura ( $\approx 106^{\circ}\text{C}$ ) para o cálcio ser extraído completamente. O tempo de refluxo proporciona um maior contato entre amostra e solventes. Ao contrário do método do etilenoglicol, cuja NBR 7227/89 especifica 30 minutos de extração sob aquecimento em banho-maria ( $70^{\circ}\text{C}$ ) e agitação a cada 5 minutos.

- ◆ Uma outra hipótese seria a de que o etilacetoacetato (solvente do método de Franke) estivesse extraindo outros compostos além dos compostos livres em estudo, como por exemplo, hidratos de silicatos de cálcio. Porém, segundo BIFFEN (1956), a adição de álcool isobutílico ao etilacetoacetato é justamente uma tentativa de prevenir a dissolução destes hidratos junto com o  $\text{CaO}$  e o  $\text{Ca(OH)}_2$  livres.

Após essas considerações, avaliou-se ser mais conveniente realizar alguns testes com o método do etilenoglicol, variando alguns parâmetros como tempo e temperatura de extração, para determinar como seria o comportamento do teor de cálcio livre. O método de Franke também foi testado variando o tempo de extração para verificar se um tempo menor não seria suficiente para extrair  $\text{CaO}$  e o  $\text{Ca(OH)}_2$  livres na escória de aciaria elétrica. Uma extração sob refluxo com etilenoglicol também poderia ter sido testada, mas acarretaria em algumas modificações do método do etilenoglicol, exigindo uma avaliação das condições adequadas para uma adaptação ao método, que tomariam muito tempo.

Para todos os testes, foi utilizada a amostra EAE 1 por ser a que apresentou o maior teor dos compostos em análise, e realizou-se uma avaliação estatística por meio do Método de análise estatística ANOVA (programa Origin 5.0), de acordo com o item 3.8.

#### **4.3.2 Influência da temperatura e do tempo na extração de cálcio pelo Método do Etilenoglicol**

Para verificar a eficácia da extração de cálcio pelo método do etilenoglicol, decidiu-se avaliar a influência da temperatura e do tempo na extração deste elemento.

Antes dos testes com os métodos titulométricos, realizou-se extrações repetidas dos resíduos de filtração da amostra EAE 1, para garantir que todo o cálcio ligado ao  $\text{CaO}$  e



Ca(OH)<sub>2</sub> livres fosse totalmente extraído da amostra pelo etilenoglicol. Duas repetições foram feitas a 70°C durante 30 minutos, cujos resultados são mostrados na tabela 10.

Tabela 10: Resultados obtidos das extrações repetidas da amostra EAE 1.

<b>Extração</b>	<b>% Cálcio</b>
<b>1</b>	0,11 ± 0,002
<b>2</b>	0,01 ± 0,003
<b>3</b>	0,01 ± 0,0001

Conforme os resultados da tabela 10, praticamente todo o conteúdo de cálcio que o etilenoglicol é capaz de extrair, neste tipo de amostra, foi determinado na primeira extração. As quantidades extraídas dos resíduos de filtração das duas repetições são desprezíveis.

O primeiro teste realizado aconteceu variando-se o tempo de extração da amostra EAE 1 em quatro tempos: 30, 60, 90 e 120 minutos, mantendo a temperatura de 70°C, adotada para este estudo. Os resultados são relacionados na tabela 11 e a avaliação estatística na tabela 12.

Tabela 11: Dados utilizados para construção da tabela ANOVA.

<b>% Cálcio</b>	<b>Tempo de Extração (minutos)</b>			
	<b>30 (A)</b>	<b>60 (B)</b>	<b>90 (C)</b>	<b>120 (D)</b>
<b>1ª via</b>	0,11	0,13	0,13	0,11
<b>2ª via</b>	0,11	0,12	0,12	0,12

Tabela 12: Tabela ANOVA (Origin 5.0) construída a partir dos resultados da variação do tempo de extração do cálcio ligado ao CaO e o Ca(OH)<sub>2</sub> livres da escória.

Dados	Médias	Variância	N (número de repetições)
A	0,11	0	2
B	0,125	5E-5	2
C	0,125	5E-5	2
D	0,115	5E-5	2

Teste F = 3

Em um nível de significância de 5%, as médias não são significativamente diferentes.

Segundo o tratamento estatístico (tabela 12), não houve diferenças significativas dos resultados obtidos variando o tempo de extração dos compostos analisados. A variação do tempo de extração não influenciou o teor de cálcio obtido.

O segundo teste foi avaliar o método variando a temperatura de extração em 60°C, 70°C (temperatura adotada neste estudo) e 85°C. Essas temperaturas foram selecionadas levando-se em consideração as faixas de temperaturas de extração utilizadas nos trabalhos de KNELLER et al (2000) em escórias de aciaria (60°C – 70°C), e de ASSARSSOM e BOKSTRÖM (1953) em silicatos (75°C – 85°C).

As tabelas 13 e 14 apresentam os resultados das extrações e do tratamento estatístico, respectivamente.

Tabela 13: Dados utilizados para construção da tabela ANOVA.

% Cálcio	Temperatura (°C)		
	60 (A)	70 (B)	85 (C)
1ª via	0,11	0,11	0,09
2ª via	0,11	0,11	0,10

Tabela 14: Tabela ANOVA (Origin 5.0) construída a partir dos resultados da variação da temperatura de extração do cálcio ligado ao CaO e o Ca(OH)<sub>2</sub> livres da escória.

Dados	Médias	Variância	N (número de repetições)
A	0,110	0	2
B	0,110	0	2
C	0,095	5E-5	2

Teste F = 9

Em um nível de significância de 5%, as médias não são significativamente diferentes.

Os resultados revelam que a variação da temperatura de extração do método do etilenoglicol não influencia significativamente os teores de cálcio obtidos.

O fato da variação do tempo e da temperatura de extração do método do etilenoglicol não provocar modificações no teor de cálcio extraído, leva a desacreditar-se na hipótese de que o método de Franke foi mais eficiente por disponibilizar de maior tempo e temperatura de extração.

### 4.3.3 Influência do tempo na extração de cálcio pelo Método de Franke

Após os testes com o método do etilenoglicol avaliou-se a necessidade de se certificar com relação às condições utilizadas pelo método de Franke. Como a temperatura é sempre a de ebulição do solvente, optou-se por avaliar o tempo de extração.

Uma comparação entre os teores de cálcio obtidos em 90 (metade do tempo estabelecido pela norma EN1744:1998), 180 e 240 minutos foi realizada com o objetivo de verificar se o tempo de 180 minutos, realmente extrairia toda a escória de aciaria elétrica.

A tabela 15 apresenta os teores de cálcio obtidos e a tabela 16 a análise estatística ANOVA.

Tabela 15: Dados utilizados para construção da tabela ANOVA.

% Cálcio	Tempo de extração (minutos)		
	90 (A)	180 (B)	240 (C)
1ª via	0,10	0,56	0,49
2ª via	0,10	0,49	0,46

Tabela 16: Tabela ANOVA (Origin 5.0) construída a partir dos resultados da variação do tempo de extração do cálcio ligado ao CaO e o Ca(OH)<sub>2</sub> livres da escória.

Dados	Médias	Variância	N (número de repetições)
A	0,100	0	2
B	0,525	0,00245	2
C	0,475	4,5E-4	2
Teste F = 111,63793			
Em um nível de significância de 5%, as médias são significativamente diferentes.			

Como pode ser observado nas tabelas 15 e 16, houve diferenças significativas entre os tempos de extração testados, mostrando que o tempo de 90 minutos é insuficiente para a extração de cálcio ligado a cal livre e ao hidróxido de cálcio livre. Praticamente a mesma quantidade de cálcio foi extraída da escória em 180 (EN1744:1998) e 240 minutos, mostrando que o tempo sugerido pela norma é suficiente para este tipo de extração.

#### **4.4 ANÁLISES TÉRMICAS**

Os itens de 4.4.1 a 4.4.3 apresentam os estudos realizados nas amostras de escória, utilizando as técnicas de DTA/TG/DTG.

##### **4.4.1 DTA/TG/DTG das Amostras de Escória de Aciaria Elétrica**

Os gráficos a seguir (figuras de 16 a 19) mostram as curvas de DTA/TG/DTG obtidas para as quatro amostras de escória de aciaria elétrica em estudo. Adicionalmente, construiu-se tabelas (de 17 a 20) para cada amostra contendo além das temperaturas dos picos endo ou exotérmicos (DTA) e das perdas de massa (TG), as faixas de temperatura de cada reação ou transformação ocorrida (DTG).

As curvas de DTA/TG/DTG encontradas no gráfico da figura 16 mostraram a ocorrência de cinco reações durante o aquecimento da amostra de escória com um mês de exposição ao ambiente (EAE 1).

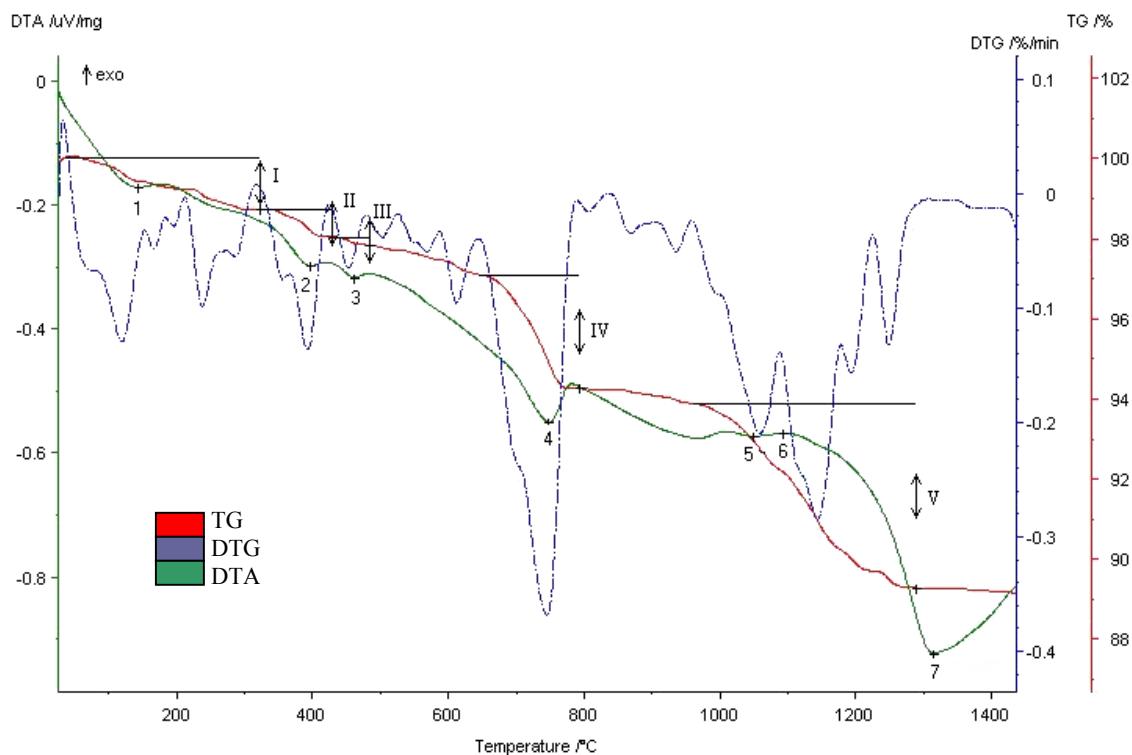


Figura 16: Análise térmica (DTA/TG/DTG) da amostra EAE 1, com um mês de exposição ao ambiente. 1 a 7 = temperaturas dos picos endo ou exotérmicos; I a V = perdas de massas em % na TG. Condições: 50mL/min, atmosfera de N<sub>2</sub>, 10°C/min.

Tabela 17: Faixas de temperatura e perdas de massa correspondentes às reações ocorridas na amostra EAE 1.

EAE 1			
Pico	Temperatura do pico (°C)	Perda de massa (%)	Faixa de temperatura (°C)
1	142,7 (endo)	1,31(I)	37,8 – 321,6
2	396,3 (endo)	0,69 (II)	321,6 – 430,0
3	460,5 (endo)	0,22 (III)	430,0 – 483,1
4	747,7 (endo)	2,83 (IV)	644,6 – 792,2
5	1049,2 (endo)	4,60 (V)	960,7 – 1290,6
6	1094,1 (exo)	---	---
7	1313,8 (endo)	---	---

O primeiro pico endotérmico foi encontrado a 142,7°C, em uma faixa de temperatura de 37,8 a 321,6°C, conforme a tabela 17. Essa faixa de temperatura corresponde à perda de água livre da amostra, estando de acordo com GUMIERI (2002).

Conforme BIFFEN (1956), GUMIERI (2002), CLARK e SPRAGUE (1952), GREENBERG (1954) e GOLDRING e JUCKES (1997), item 2.7, os picos endotérmicos encontrados a 396,3, 460,5 e 747,7°C provavelmente correspondem aos seguintes compostos: Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub>, respectivamente.

A perda de massa que ocorreu na faixa de 960,7°C a 1290,6°C apresentou um pico endotérmico a 1049,2°C e um pico exotérmico 1094,1°C, ambos não muito bem definidos na curva de DTA. A proximidade desses picos na DTA pode estar relacionada à ocorrência de uma reação com perda de massa e posterior acomodação estrutural do composto formado. De acordo com GREENBERG (1954), entre 900 e 1000°C, o hidrato de silicato de cálcio transforma-se em β-wolastonita (CaSiO<sub>3</sub>), que é identificada por um pico exotérmico nessa região. Portanto, o pico endotérmico pode estar relacionado à perda de água de hidratação do hidrato de silicato de cálcio e o pico exotérmico a posterior transformação em β-wolastonita. Este mesmo fenômeno foi observado na curva de DTA das outras amostras analisadas de escórias (figuras de 17 a 19), cujos picos mostraram-se bem definidos.

O pico endotérmico encontrado a 1313,8°C corresponde à fusão da escória. Esse fenômeno é confirmado por um pico exotérmico, próximo a essa temperatura, presente na curva de resfriamento.

As curvas de resfriamento obtidas não foram colocadas nos gráficos das amostras em estudo, pois não deram nenhuma informação além da solidificação do material.

As amostras de escória com 4, 6 e 8 meses de exposição ao ambiente apresentaram curvas de DTA/TG com o mesmo comportamento entre si, conforme figuras de 17, 18 e 19 e tabelas de 18, 19 e 20, respectivamente. Em todas foram reconhecidos os picos endotérmicos característicos do CaCO<sub>3</sub> e da fusão da escória, além dos picos endo e exotérmico provavelmente correspondentes à conversão do Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> hidratado em β-wolastonita.

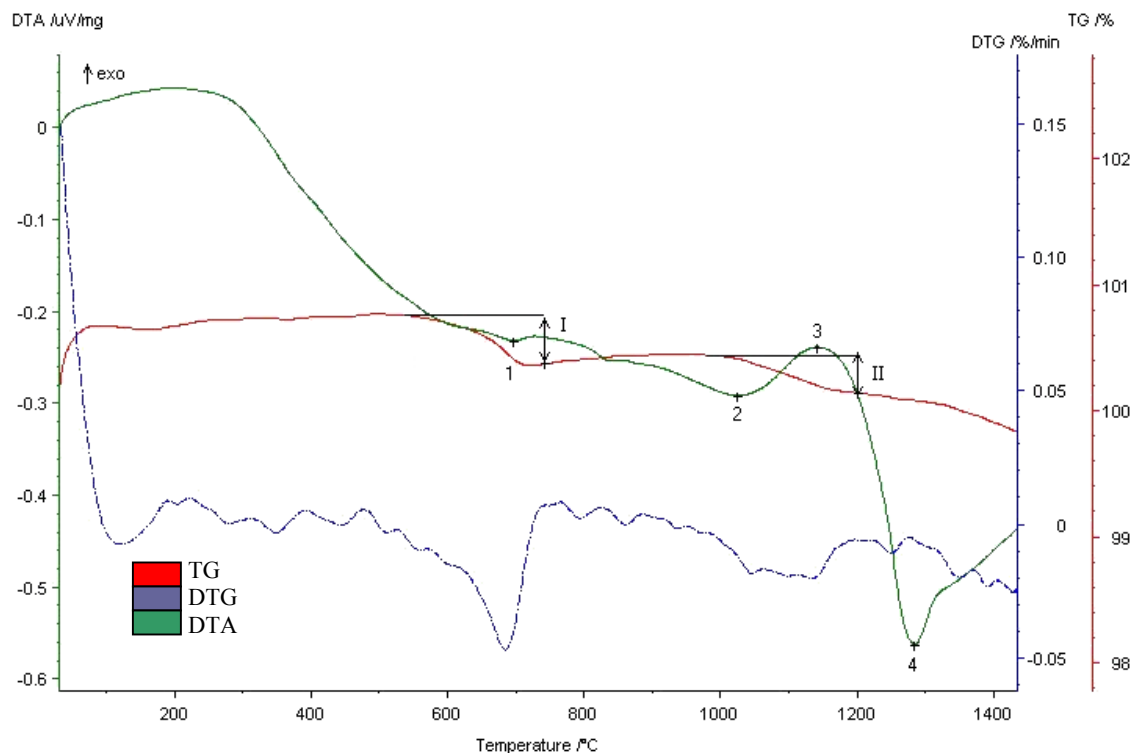


Figura 17: Análise térmica (DTA/TG/DTG) da amostra EAE 4, com 4 meses de exposição ao ambiente. 1 a 4 = temperaturas dos picos endo ou exotérmicos; I e II = perdas de massas em % na TG. Condições: 50mL/min, atmosfera de N<sub>2</sub>, 10°C/min.

Tabela 18: Faixas de temperatura e perdas de massa correspondentes às reações ocorridas na amostra EAE 4.

<b>EAE 4</b>			
<b>Pico</b>	<b>Temperatura do pico (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>	<b>Faixa de temperatura (°C)</b>
1	696,3 (endo)	0,39 (I)	536,7 – 743,2
2	1024,1 (endo)	0,30 (II)	981,7 – 1199,6
3	1140,6 (exo)	---	---
4	1282,9 (endo)	---	---

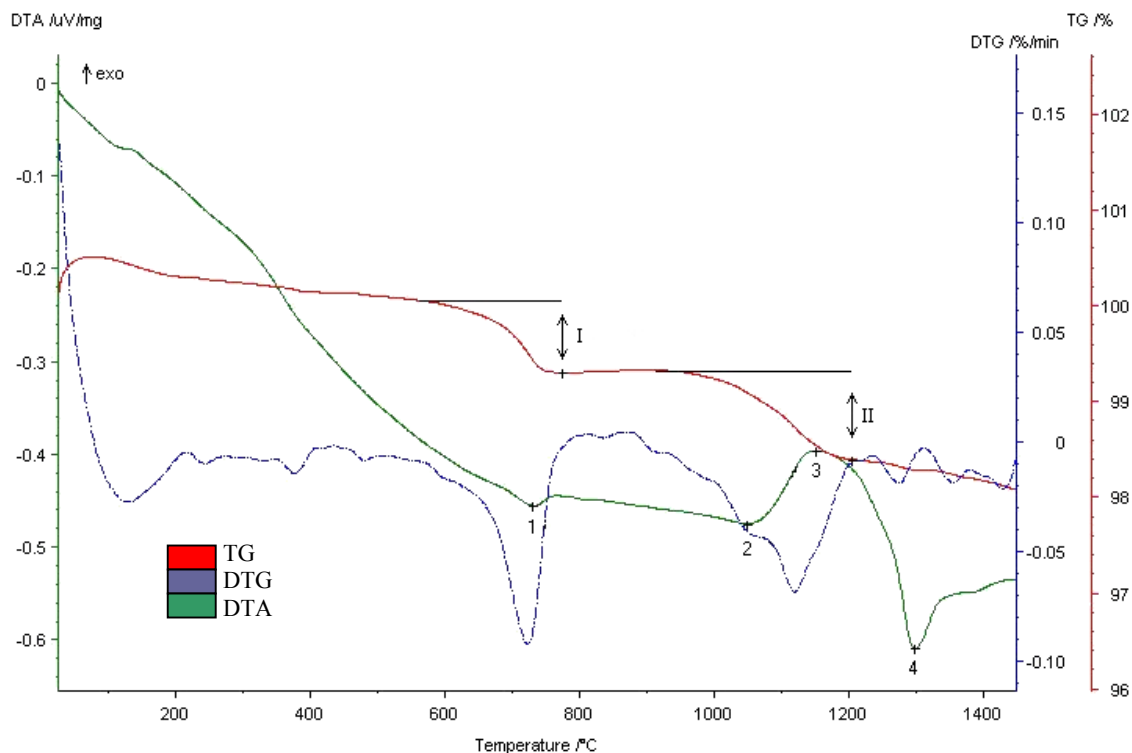


Figura 18: Análise térmica (DTA/TG/DTG) da amostra EAE 6, com 6 meses de exposição ao ambiente. 1 a 4 = temperaturas dos picos endo ou exotérmicos; I e II = perdas de massas em % na TG. Condições: 50mL/min, atmosfera de N<sub>2</sub>, 10°C/min.

Tabela 19: Faixas de temperatura e perdas de massa correspondentes às reações ocorridas na amostra EAE 6.

<b>EAE 6</b>			
<b>Pico</b>	<b>Temperatura do Pico (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>	<b>Faixa de temperatura (°C)</b>
1	730,2 (endo)	0,76 (I)	560,7 – 772,3
2	1047,2 (endo)	0,93 (II)	911,9 – 1202,6
3	1149,1 (exo)	---	---
4	1296,8 (endo)	---	---



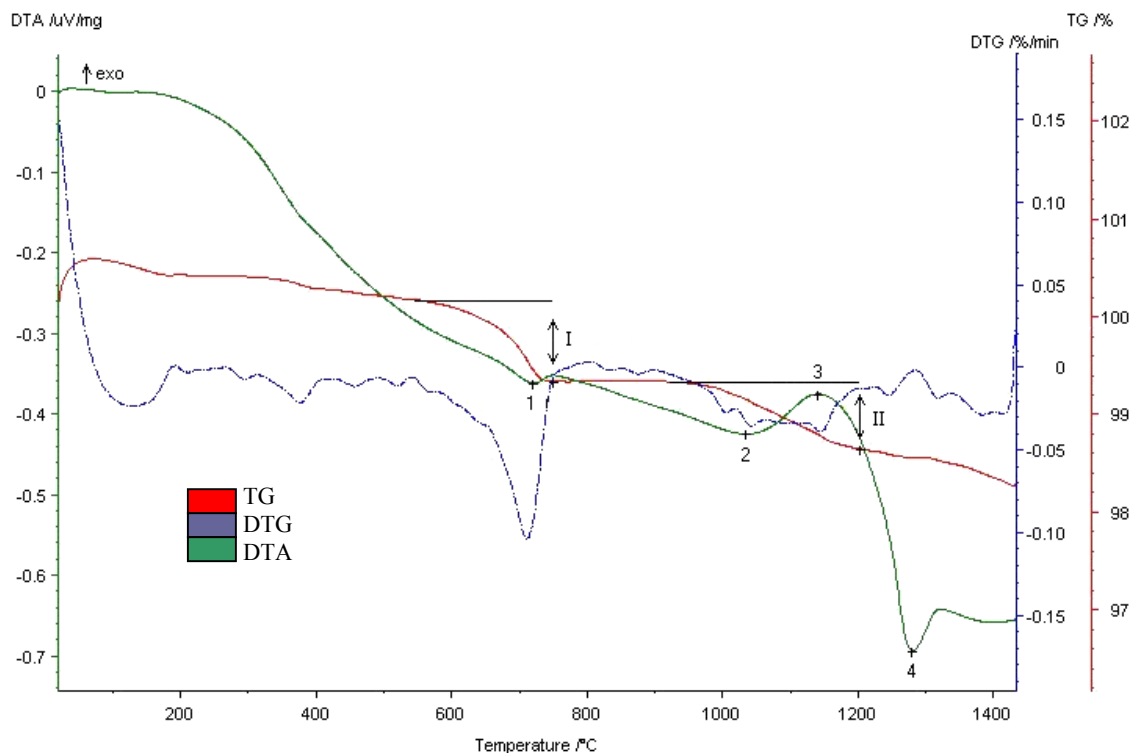


Figura 19: Análise térmica (DTA/TG/DTG) da amostra EAE 8, com oito meses de exposição ao ambiente. 1 a 4 = temperaturas dos picos endo ou exotérmicos; I e II = perdas de massas em % na TG. Condições: 50mL/min, atmosfera de N<sub>2</sub>, 10°C/min.

Tabela 20: Faixas de temperatura e perdas de massa correspondentes às reações ocorridas na amostra EAE 8.

EAE 8			
Pico	Temperatura do Pico (°C)	Perda de massa (%)	Faixa de temperatura (°C)
1	720,0 (endo)	0,84 (I)	545,1 – 748,5
2	1034,4 (endo)	0,69 (II)	924,1 – 1203,8
3	1139,2 (exo)	---	---
4	1279,5 (endo)	---	---

Observou-se ainda um decréscimo da perda de massa do CaCO<sub>3</sub>, do primeiro para o quarto mês de exposição da pilha de escória, mas houve um pequeno aumento na perda de massa a partir do sexto mês. Essa variação entre o mês 4 e os meses 6 e 8, provavelmente, deve-se à heterogeneidade da escória. O decréscimo do CaCO<sub>3</sub> pode estar relacionado à lixiviação deste composto. O desaparecimento da reação de desidratação do Ca(OH)<sub>2</sub> ao

longo do tempo indica a ocorrência de lixiviação e/ou carbonatação do mesmo ao ambiente. A mesma explicação pode ser atribuída ao  $Mg(OH)_2$ .

A análise térmica das amostras de escória permitiu observar uma diminuição do número de reações (picos) do primeiro mês de exposição da pilha de escória com relação aos meses seguintes, indicando que a escória de aciaria tende a estabilizar suas reações ao longo do tempo. Além disso, essa análise permitiu a determinação do conteúdo de  $Ca(OH)_2$ , na amostra EAE 1, que será usado no cálculo para obtenção do teor de cal livre na mesma.

#### **4.4.2 DTA/TG de $Ca(OH)_2$ “Puro” e de $CaCO_3$ Puro**

Para confirmar a presença dos compostos formados a partir da exposição da cal livre ao ambiente, comparou-se os picos endotérmicos obtidos para o  $Ca(OH)_2$  e  $CaCO_3$ , durante a análise das amostras de escória, com os picos obtidos para esses compostos puros.

Os gráficos das figuras 20 e 21 mostram os resultados obtidos a partir dessas análises.

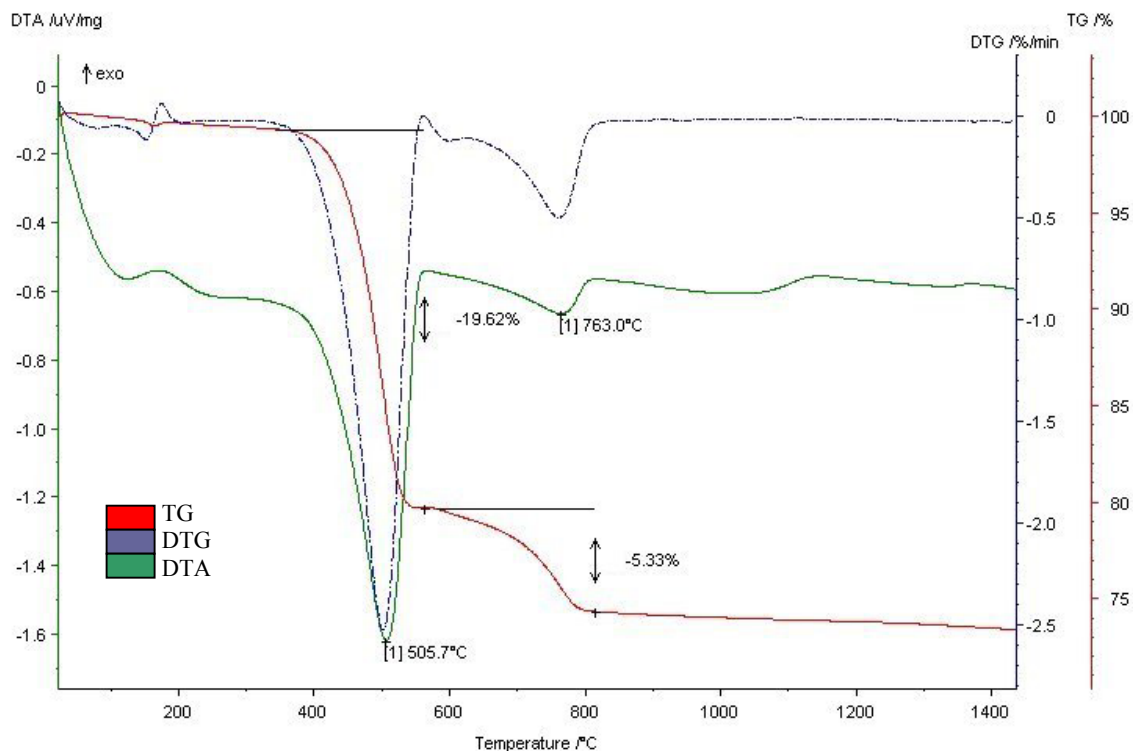


Figura 20: Curvas de DTA/TG/DTG de uma amostra de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  com 96 % de pureza.

[1] = Picos endotérmicos; % = perdas de massa. Condições: 50mL/min, atmosfera de  $\text{N}_2$ , 10°C/min.

O pico endotérmico encontrado a 505,7°C é característico da desidratação do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , conforme literatura (GREENBERG, 1953). Apesar de ser uma amostra de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , um outro pico foi identificado a 761,7°C correspondente à descarbonatação do  $\text{CaCO}_3$ . O surgimento desse outro pico pode estar relacionado ao fato do hidróxido analisado possuir um grau de pureza de 96% (podendo conter alguma impureza), ou porque esse composto pode carbonatar quando exposto ao ambiente.

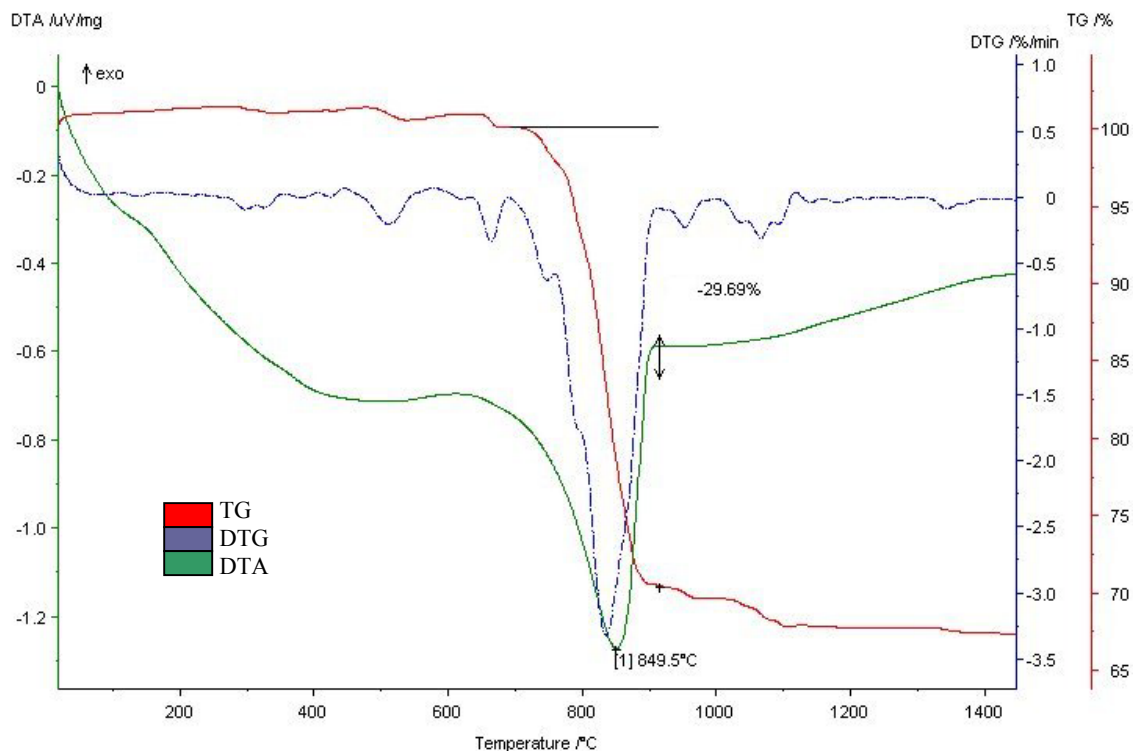


Figura 21: Curvas de DTA/TG/DTG de uma amostra de  $\text{CaCO}_3$  com 99 % de pureza. [1] = Picos endotérmicos; % = perdas de massa. Condições: 50mL/min, atmosfera de  $\text{N}_2$ , 10°C/min.

O gráfico da figura 21 mostra o pico endotérmico característico da descarbonatação do  $\text{CaCO}_3$  a 849,5°C.

Os picos endotérmicos dos compostos puros, hidróxido e carbonato de cálcio, coincidem com os picos destes compostos nas amostras de escória, apresentando uma pequena diferença entre as temperaturas obtidas. Como na escória esses compostos estão misturados com outros, é normal que os picos característicos dessas reações sofram alguma variação.

Com relação aos compostos  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgCO}_3$  e hidratos de silicatos de cálcio, as análises são consideradas indicativas, pois não foram comparadas com análises desses compostos com grau de pureza adequado ou padrões.

A comparação realizada entre as faixas de temperaturas obtidas nas análises de DTA/TG/DTG do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e do  $\text{CaCO}_3$  puros com as faixas obtidas nas análises das amostras de escórias (item 4.4.1) confirmam a presença destes compostos na escória de aciaria elétrica.

#### 4.4.3 DTA/TG da Fase Branca da Amostra EAE 6 (fase branca)

Durante os experimentos, foi feita uma raspagem de uma pequena quantidade de fase branca da amostra EAE 6, analisada previamente via MEV/EDS (item 4.2). A amostra foi submetida à análise de DTA/TG/DTG, cujos resultados são apresentados na figura 22.

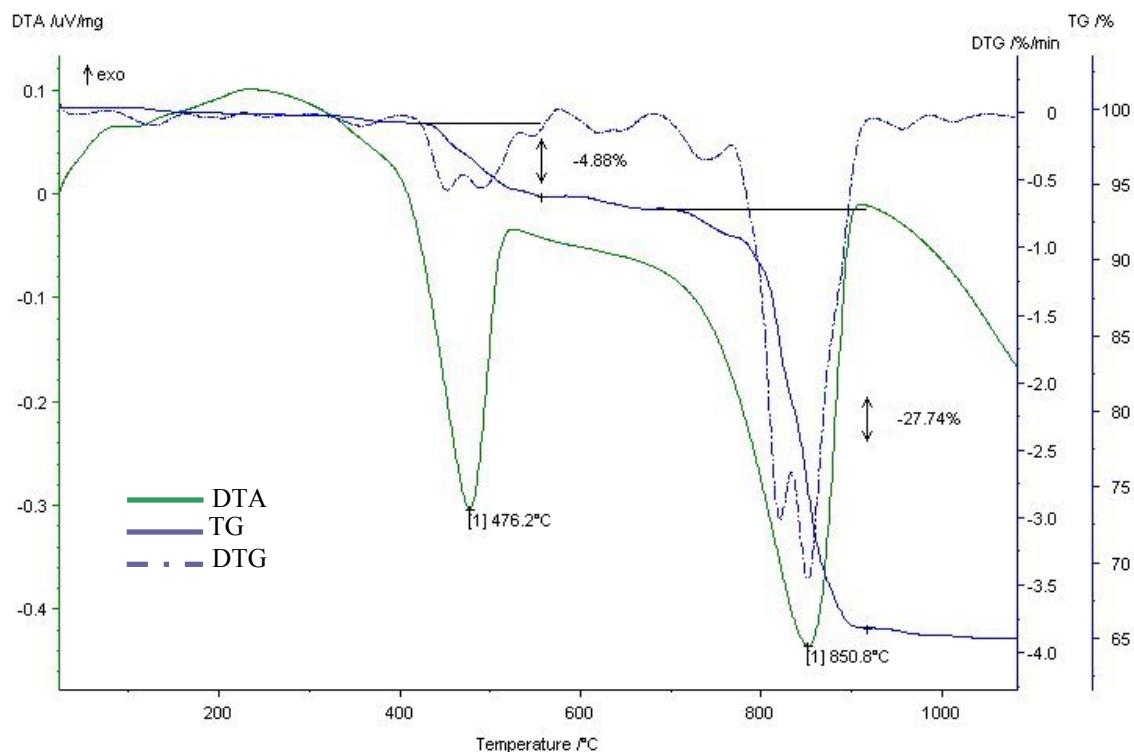


Figura 22: Análise de DTA/TG da fase branca extraída de um pedaço de escória de aciaria elétrica exposta ao ambiente. [1] = Picos endotérmicos; % = perdas de massa. Condições: 50mL/min, atmosfera de N<sub>2</sub>, 10°C/min.

Dois picos endotérmicos foram identificados, sendo o primeiro a 476,2°C e o segundo a 850,8°C. Essas temperaturas são características dos compostos: Ca(OH)<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub>, respectivamente.

Os resultados obtidos comprovam a presença dos compostos formados a partir da cal livre exposta à atmosfera, mostrando que as reações propostas por VIKLUND-WHITE e YE (1999), GUPTA et al (1994), HURD (1988) e KNELLER et al (2000) ocorrem na escória durante o seu tempo de exposição ao ambiente. Além disso, os resultados da análise

química da fase branca, via microsonda, confirmam a presença de compostos de cal livre, conforme a figura 14 e a tabela 8 (item 4.2), concordando com a análise térmica.

O emprego da análise térmica proporcionou a combinação desta técnica com o método de Franke, como será visto a seguir no item 4.5, para calcular o teor de cal livre. Durante os experimentos, a análise térmica também se mostrou útil na identificação de compostos não detectáveis pela DRX, como:  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$  e possivelmente hidratos de silicato de cálcio. Isso pode ter acontecido devido ou às baixas concentrações que estavam presentes na escória, ou por estarem na forma amorfa. Além disso, a presença de  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$  e  $\text{CaCO}_3$  confirma que o CaO e o MgO livres sofreram reações com a exposição da escória ao ambiente.

#### 4.5 DETERMINAÇÃO DA %CaO LIVRE VIA MÉTODOS TITULOMÉTRICOS E ANÁLISE TÉRMICA

A tabela 21 fornece os teores de cálcio ligado ao CaO e  $\text{Ca(OH)}_2$  livres e de  $\text{Ca(OH)}_2$  obtidos, respectivamente, por meio das análises titulométrica e térmica. O teor de cal livre, obtido segundo o cálculo descrito no item 3.6, também é apresentado nesta tabela.

Tabela 21: Teores dos compostos de cálcio da escória de aciaria elétrica proveniente das análises térmica e titulométrica.

Amostra	% Cálcio (médio)		%Ca(OH) <sub>2</sub>	%CaO livre
	Etilenoglicol	Franke		Franke
EAE 1	0,11 ± 0,002	0,52 ± 0,03	0,90	ND
EAE 4	0,10 ± 0,004	0,41 ± 0,02	--	0,41 ± 0,02
EAE 6	0,04 ± 0,003	0,38 ± 0,02	--	0,38 ± 0,02
EAE 8	0,07 ± 0,003	0,37 ± 0,02	--	0,37 ± 0,02

\* ND = Não determinado

A análise térmica, conforme item 4.4.1, mostrou que o  $\text{Ca(OH)}_2$  livre foi determinado apenas na amostra EAE 1 da pilha de escória, mostrando uma estabilização das reações de hidratação da cal livre ao longo do tempo de exposição.

O teor de cal livre da amostra EAE 1 não pôde ser determinado combinando os resultados obtidos pelos métodos titulométricos e pela análise de DTA/TG/DTG, pois não

são concordantes com esta última. Os teores de cálcio ligado ao CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres são inferiores ao teor de Ca(OH)<sub>2</sub> (análise térmica), não permitindo o cálculo de cal livre na amostra de escória. Como nas demais amostras não foi encontrado o Ca(OH)<sub>2</sub>, os teores de cal livre puderam ser determinados.

Em vista dos resultados obtidos e como o método de Franke foi adaptado e normalizado para escórias de aciaria, provavelmente este método é o mais indicado para este tipo de análise. Entretanto, observa-se que quando existe a presença de Ca(OH)<sub>2</sub> na escória, a determinação de cal livre fica comprometida, pois não há uma concordância entre o teor deste composto e o teor de cálcio obtido pelas análises titulométricas. Talvez este seja o motivo pelo qual algumas pesquisas, como a dos autores KNELLER et al (2000), estudam o potencial de formação de tufa em escórias de aciaria, pela determinação da cal original total presente. Esta também pode ser ainda a razão pela qual a maioria dos autores, como exemplo, GUPTA et al (1994), considera como resultado de cal livre o teor obtido por meio do método titulométrico usado, sem levar em conta o fato do solvente extrair CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres juntos.

Com o objetivo de avaliar estatisticamente a influência do tempo de exposição da escória no teor de cal livre, construiu-se uma tabela ANOVA com os resultados obtidos.

A tabela 22 apresenta os dados utilizados para a avaliação dos teores de CaO livre obtidos apenas nos tempos de exposição da escória de 4, 6 e 8 meses, já que não foi possível determinar a %CaO livre na amostra EAE 1. A tabela 23 mostra o resultado do tratamento estatístico realizado.

Tabela 22: Dados utilizados para construção da tabela ANOVA.

% Cal livre	Tempo de Exposição (meses)		
	4 (A)	6 (B)	8 (C)
1ª via	0,43	0,39	0,39
2ª via	0,39	0,36	0,36

Tabela 23: Tabela ANOVA (Origin 5.0) construída a partir dos resultados obtidos de cal livre na variação do tempo de exposição da pilha de escória misturada.

Dados	Médias	Variância	N (número de repetições)
A	0,410	8E-4	2
B	0,375	4,5E-4	2
C	0,375	4,5E-4	2
Teste F = 1,44118			
Em um nível de significância de 5%, as médias não são significativamente diferentes.			

De acordo com a análise estatística realizada (tabelas 23), não houve diferenças significativas entre os teores de cal livre ao longo dos meses de exposição da pilha de escória. Os resultados não mostram uma tendência à diminuição dos teores de cal livre durante o tempo de exposição da escória ao ambiente.

Assim como a análise química e a difratometria de raios-x, talvez a análise de cal livre não seja sensível o suficiente para este tipo de avaliação em uma amostra tão heterogênea quanto a escória de aciaria.

A análise térmica, como já foi comentado no item 4.4.1, foi a única técnica onde se observou uma tendência à estabilização das reações ao longo do tempo de exposição ao ambiente da pilha de escória (figuras de 16 a 19).

Conforme os resultados obtidos, o teor de cal livre não pôde ser determinado pela combinação da análise térmica e dos métodos titulométricos usados. O tratamento estatístico mostrou que a porcentagem de CaO livre não variou significativamente com o tempo de exposição da pilha de escória (4, 6 e 8 meses).

#### **4.6 RELAÇÃO ENTRE %CÁLCIO TOTAL E OS COMPOSTOS DE CÁLCIO IDENTIFICADOS**

Os resultados obtidos qualitativamente (DRX) e quantitativamente (ICP, Franke e DTA/TG/DTG) de cálcio total e de compostos de cálcio foram relacionados na tabela 24 com o objetivo de avaliar de que forma os compostos de cálcio estão presentes em maiores quantidades nas amostras de escórias em estudo.



Tabela 24: Cálculo total e compostos de cálcio presentes nas amostras de escória de aciaria elétrica.

Compostos	Amostras			
	EAE 1	EAE 4	EAE 6	EAE 8
<b>%Ca total: ICP/AES</b>	18,30	18,50	18,10	16,90
<b>%Ca(OH)<sub>2</sub>: DTA/TG/DTG</b>	0,90	--	--	--
<b>%CaCO<sub>3</sub>: DTA/TG/DTG</b>	6,43	0,89	1,73	1,91
<b>%CaO livre: Franke + DTA/TG/DTG</b>	--	0,39	0,38	0,37
<b>%CaO<sub>[Ca(OH)<sub>2</sub>]</sub>: DTA/TG/DTG</b>	0,68	--	--	--
<b>%CaO<sub>(CaCO<sub>3</sub>)</sub>: DTA/TG/DTG</b>	3,60	0,50	0,97	1,07
<b>%Cal original total = [CaO livre + %CaO<sub>[Ca(OH)<sub>2</sub>]</sub> + %CaO<sub>(CaCO<sub>3</sub>)</sub>]</b>	--	0,89	1,35	1,44
<b>Silicatos de Ca, Fe, Mg, e Al: DRX</b>	x	x	x	x

\* A letra x indica a presença de silicatos nas amostras.

De acordo com os resultados da tabela 24 e comparando a soma dos compostos de cálcio [CaO livre, Ca(OH)<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub>] com o total de cálcio elementar, observa-se que em todas as amostras a maior parte do cálcio provavelmente encontra-se sob a forma de silicatos de cálcio e de outros elementos combinados. Essa suposição está coerente com as difratometrias de raios-x das amostras de escória, item 4.1.

Outra importante observação foi a de que o teor de cal original total das amostras, obtido pela soma da %CaO<sub>[Ca(OH)<sub>2</sub>]</sub> e da %CaO<sub>(CaCO<sub>3</sub>)</sub> (considerando-se que os compostos Ca(OH)<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub> são formados a partir da cal livre), em todas as amostras, exceto na EAE 4, é superior a 1%. Segundo KNELLER et al (2000), uma escória com teor de cal original total superior a 1% é considerada com potencial para formação de tufa. Embora não se tenha calculado a %cal original na amostra EAE 1, por não ter sido determinada a %cal livre, somando-se somente a %CaO<sub>[Ca(OH)<sub>2</sub>]</sub> e a %CaO<sub>(CaCO<sub>3</sub>)</sub> observa-se que o teor obtido ultrapassa o limite citado por esses autores.

De acordo com PIRET (1978), teores de cal livre de 4 a 5% em escórias de aciaria LD prejudicam sua utilização em obras rodoviárias. Como os teores de cal livre determinados na escória em estudo são inferiores a 1% e levando-se em consideração as

diferenças existentes entre escórias de aciaria LD e elétrica, percebe-se a possibilidade de aplicação da escória em estudo em obras rodoviárias. Apesar disso, segundo VILELA et al (2002), quando esta escória foi exposta em pilhas ao ambiente, fenômenos expansivos foram verificados até o sexto mês de exposição. Tal fato reforça que a expansão provocada por outros compostos deve ser avaliada, além da cal livre.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos a partir do presente estudo levaram às seguintes conclusões:

- ◆ A caracterização química (ICP/AES) permitiu identificar os elementos majoritários presentes na escória de aciaria elétrica e a caracterização de fases cristalinas (DRX) permitiu verificar de que forma estes elementos estavam combinados, mostrando uma concordância de resultados entre ambas técnicas.
- ◆ As análises via DRX confirmaram a presença de compostos considerados expansivos e da calcita, responsável pela formação de tufa.
- ◆ A microscopia eletrônica de varredura com microsonda acoplada (MEV/EDS) possibilitou a análise indicativa da composição das fases encontradas na escória. Os elementos encontrados na composição destas fases coincidem com os elementos majoritários encontrados na análise via ICP/AES e com os elementos presentes nas fases mais representativas identificadas pela DRX.
- ◆ A análise via MEV/EDS identificou a presença de fase metálica, cuja presença é observada a olho nu, mas que não foi detectada pela DRX, e também possibilitou a identificação de um composto rico em cálcio.
- ◆ O tratamento estatístico mostrou que a % CaO livre não variou significativamente com o tempo de exposição da pilha de escória. A dificuldade encontrada em obter uma relação entre o conteúdo de cal livre com o tempo de exposição da escória, pode estar relacionada à heterogeneidade da mesma. Isso se repetiu em quase todas as técnicas de análise, com exceção da análise térmica, em função de sua maior sensibilidade.
- ◆ A análise térmica (DTA/TG/DTG) das amostras de escória permitiu observar uma diminuição do número de reações (picos) do primeiro mês de exposição da pilha de escória com relação aos meses seguintes, sugerindo que a escória de aciaria tende a estabilizar suas reações ao longo do tempo.
- ◆ A análise térmica permitiu identificar compostos não detectáveis pela DRX, ou devido às suas baixas concentrações, ou ainda por estarem na forma amorfa nas amostras.
- ◆ A análise de DTA/TG/DTG comprovou que os compostos de cálcio, presentes na composição das fases brancas encontradas em pedaços de escória, de acordo com MEV/EDS, são:  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{CaCO}_3$ .

- ◆ Dentre os métodos utilizados para a determinação de cálcio ligado ao CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres, o mais eficaz foi o método de Franke.
- ◆ Os resultados de cal original obtidos a partir da soma dos teores de CaO livre, Ca(OH)<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub> sugerem que a escória de aciaria elétrica em estudo apresenta potencial para formação de tufa.
- ◆ Os teores de cal livre foram inferiores a 1% em todas as amostras, confirmando o que normalmente é encontrado em escórias de aciaria elétrica.
- ◆ A combinação da análise térmica (DTA/TG/DTG) com a titulométrica mostrou-se fundamental para uma avaliação adequada do teor de cal livre em escórias de aciaria elétrica, embora não tenha permitido a determinação do teor deste composto em uma das amostras.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de complementar o estudo realizado, sugere-se as seguintes investigações:

- ◆ Desenvolver um método adequado para determinação de MgO livre em escórias de aciaria, para se obter uma avaliação mais precisa sobre o potencial expansivo deste material.
- ◆ Avaliar a influência dos silicatos de cálcio e da oxidação de ferro na expansibilidade de escórias, a partir da caracterização, quantificação e estudo de mecanismos envolvidos.
- ◆ Analisar o teor de cálcio extraído por meio dos métodos de Franke e do etilenoglicol, via absorção ou emissão atômica, e compara-lo com o teor de cálcio obtido via titulometria. Desta maneira talvez seja possível ratificar qual método é o mais adequado para extração de CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> livres.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, Aguida Gomes; SILVEIRA, Adriana Augustin; GUMIERI, Adriana Guerra; DAL MOLIN, Denise C. C. Publicação, reprodução, execução: direitos autorais. In: CBECIMAT, 13. Anais do 13º CBECIMAT. p. 3360-3368.
- ARJUNAN, P.; KUMAR, A. **Rapid techniques for determination of free lime and free magnesia in cement clinker and portlandite in hydrates.** Cement and Concrete Research. n.2. v. 24. 1994. p. 343-352.
- ASSARSSON, Gunnar O.; BOKSTROM, Jean M. **Uncombined calcium oxide or hydroxide in lime and silicate products.** Analytical chemistry. n.12. v. 25. Dec. 1953. p. 844-848.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5740: Análise química de cimento portland. – Disposições gerais.** Rio de Janeiro, 1977.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7227: Cimento portland. - Determinação de óxido de cálcio livre pelo etileno glicol. – Método de ensaio.** Rio de Janeiro, 1989.
- ASTM. **Designation: C 114 - 88<sup>E1</sup>: Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement<sup>1</sup>.** 1990. p. 79-106.
- BIFFEN, Frank M. **Determination of free lime and carbonate in calcium silicate hydrates by thermobalance.** Manville: Analytical chemistry. n.7. 28v. p.1133-1136. July 1956.
- CAMPOS, Vicente Falconi. **Tecnologia de fabricação de aço líquido.** 3º ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1985. 259 p.
- CLARK, George L.; SPRAGUE, Robert S. **Analysis of highly hydrated dolomitic lime.** Analytical chemistry, Cambridge. n.4. v. 24. April 1952. p. 688-701.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-RAY DIFFRACTION.** 1v. London: Addison-wesley publishing company, inc. 1959. 514 p.
- DAVENÉ, Jean; HERBERTSON, Joe. Publicação, reprodução, execução: direitos autorais. In: Recycling and waste treatment in mineral and metal processing: technicaland economic aspects, 1., Luleå, 16 a 20 de jun. de 2002. Anais do I Recycling and waste treatment in mineral and metal processing: technicaland economic aspects. Luleå, 2002.
- EUROPEAN STANDARD. BS EN 1744-1 – **Tests for chemical properties of aggregates – part 1: chemical analysis.** Bélgica, 1998.
- EUROPEAN STANDARD. BS EN 4550-2 – **Methods of testing.cement.** Reino Unido, 1970.

- GARCÍA, C.; SAN JOSÉ, J.T.; URRETA, J.I. Publicação, reprodução, execução: direitos autorais. In: Global symposium on recycling, waste treatment and clean technology, 1., San Sebastian, 1999. Proceedings of I global symposium on recycling, waste treatment and clean technology, 1., San Sebastian, 1999. v.1. p. 417-424.
- GEYER, Rejane Maria Tubino. **Estudo sobre a potencialidade de uso das escórias de aciaria como adição ao concreto.** Porto Alegre, 2000. 170 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e dos Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.
- GOLDRING, C.; JUCKES, L. M. **Petrology and stability of steel slags.** Ironmaking and Steelmaking. n. 6. v. 24. 1997. p. 447-464.
- GREENBERG, Sidney A. **Calcium silicate hydrate.** The journal of physical chemistry, Manville. v. 58. April 1954. p. 362-367.
- GUMIERE, Adriana Guerra. **Estudo da viabilidade técnica da utilização de escórias de aciaria do processo LD como adição em cimentos.** Porto Alegre, 2002. 226 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e dos Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.
- GUPTA, Jiwan D.; KNELLER, William A.; TAMIRISA, Rangamannar; SKRZYPCZAK-JANKUN, Ewa. **Characterization of base and súbbase iron and steel slag aggregates causing deposition of calcareous tufa in drains.** Transportation research record 1434. 1994. p. 8-16.
- HAINES, Peter J., **Thermal methods of analysis: principles, applications and problems.** Glasgow: Blackie academic & professional, 1995. 286p.
- HURD, John Owen. **Effect of slag type on tufa precipitate formation.** Transportation research record 1192. p.79-84.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA. **A siderurgia em números (pocket yearbook).** Rio de Janeiro, 2002. 25p.
- KALYONCU, R. S. **Iron and Steel Slag.** U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, jan. 2001. p. 88-89.
- KISS, F.J. **Introdução à operação do microscópio eletrônico de varredura.** Porto Alegre: Escola de Engenharia - UFRGS, 1992.
- KNELLER, William A.; GUPTA, Jiwan; BORKOWSKI, Michelle L.; DOLLIMORE, David. **Determination of original free lime content of weathered iron and steel slags by thermogravimetric analysis.** Transportation research record 1434. 2000. p. 17-22.
- KUDRIN, V. A. **Steelmaking,** v. 22, n. 5, 1995, p. 393-404.

- LENZI, João Cássio Romero. **Técnicas de análise estrutural e microestrutural aplicadas ao estudo de escórias siderúrgicas – Uma abordagem sobre a aplicabilidade em escórias de aciaria elétrica.** Porto Alegre, 1995. 121 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais – PPGEMM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995.
- LIDE, D.R. **Handbook of chemistry and physics.** 80 ed. 1999-2000.
- LORD, N. W.; DEMOREST, D. J. **Metallurgical analysis.** 5 ed. New York: McGraw-hill book company, 1916.
- LUXÁN, M. P.; SOTOLONGO, R.; DORREGO, F.; HERRERO, E. **Characteristics of the slags produced in the fusion of scrap steel by electric arc furnace.** Cement and Concrete Research. v. 30. 2000. p. 517-519.
- MANCIO, M. **Estudo sobre a potencialidade de uso das escórias de aciaria como adição ao concreto.** Porto Alegre, 2001. 141p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.
- MASUERO, A.B. **Estabilização das escórias de aciaria elétrica com vistas a sua utilização como substituição ao cimento.** Porto Alegre, 2001. 264p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais – PPGEMM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais.** São Paulo: PINI, 1994. 573p.
- MIDGLEY, H. G. **Determination of calcium hydroxide in set portland cements.** Cement and Concrete Research. n.1. v. 9. 1979. p. 77-82.
- MOORE, J. J. **Chemical metallurgy.** 2º ed. Colorado: Department of Metallurgical Engineering, 1990. 435 p.
- MORAES, Carlos Alberto; VILELA, Antônio César; ZETERMAN, Leila Ferreira; BERNARDES, Andrea; MASUERO, Angela; BERGMANN, Carlos. Publicação, reprodução, execução: direitos autorais. In: Japan-Brasil symposium on dust processing-energy-environment in metallurgical industries, 2., Sendai, 6 de nov. de 2000. Anais do II Japan-Brasil symposium on dust processing-energy-environment in metallurgical industries. Sendai. 2000. p. 83-103.
- MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1983. 1639p.
- MOTZ, H.; GEISELER, J. **Products of steel slags an opportunity to save natural resources.** Germany: Waste management. v. 21. 2001. p. 285-293.
- PERRIN, D. D.; ARNARECIO, W., L., F. **Purification of Laboratory Chemicals.** Third edition, 1996.
- PIRET, J. **Valorisation de la scorie LD.** Paris: Revue de Metallurgie. 1978. p. 321-328.



- PRESSLER, E. E.; BRUNAUER, Stephen; KANTRO D. L. **Investigation of the franke method of determining free calcium hydroxide and free calcium oxide.** Chicago: Analytical chemistry. n. 5. v. 28. May 1956.
- RIBEIRO, José Luis Duarte; CATEN, Carla. **Projeto de Experimentos.** 1º ed. Porto Alegre: Escola de Engenharia, 2000. 130 p.
- ROHDE, L. **Escória de aciaria elétrica em camadas granulares de pavimentos – Estudo laboratorial.** Porto Alegre, 2002. 101p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.
- ROSA, Maura Alves. **Caracterização da incorporação da escória de aço inoxidável em materiais cerâmicos quanto a imobilização de cromo.** Porto Alegre, 2001. 129 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e dos Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.
- ROSA, Maura; MAFALDO, Itajaíba; BERGAMANN, Carlos; MORAES, Carlos; VILELA, Antônio; BERNARDES, Andréa. Publicação, reprodução, execução: direitos autorais. In: Recycling and waste treatment in mineral and metal processing: technical and economic aspects, 1., Luleå, 16 a 20 de jun. de 2002. Anais do I Recycling and waste treatment in mineral and metal processing: technical and economic aspects. Luleå, 2002.
- SIBILIA, John P., **A guide to materials characterization and chemical analysis.** Morristown: VCH Publishers, 1988. 318 p.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, J. F. **Fundamentals of analytical chemistry.** 7 ed. Filadélfia, 1997. 870p.
- SUGIHARA, Youichi; NOGUCHI, Takahisa; SUGIMOTO, Takuya. Publicação, reprodução, execução: direitos autorais. In: The international conference on steel and society, 1., Osaka, 2000. Anais do I international conference on steel and society. Osaka. p. 293-295.
- TEIXEIRA, Eglé. Publicação, reprodução, execução: direitos autorais. In: Seminário Nacional sobre Reuso/ Reciclagem, 1., São Paulo, 31 de agos. de 2000. Anais do I Seminário Nacional sobre Reuso/ Reciclagem. São Paulo, 2000.
- TOSSAVAINEN, Mia. Publicação, reprodução, execução: direitos autorais. In: Recycling and waste treatment in mineral and metal processing: technical and economic aspects, 1., Luleå, 16 a 20 de jun. de 2002. Anais do I Recycling and waste treatment in mineral and metal processing: technical and economic aspects. Luleå, 2002.
- TURKDOGAN, E. T. **Physicochemical properties of molten slags and glasses.** 1º ed. London: The Metals Society, 1983. 516 p.
- VIKLUND-WHITE, Cristina; YE, Guozhu. Publicação, reprodução, execução: direitos autorais. In: MEFOS, The foundation for metallurgical research, 1., San Sebastian. 5-9 sept.1999. Proceedings of I MEFOS, The foundation for metallurgical research. San Sebastian. 1999. p. 337-345.

VILELA, Antônio C. F.; MORAES, Carlos A. M. **Curso sobre escórias de aciaria elétrica.** 1º ed. Porto Alegre: Laboratório de Siderurgia, 1998. 40 p.

VILELA, Antônio C. F. **Relatório técnico – Estudo da avaliação do tempo de estabilização da escória de aço carbono da Gerdau S.A. – Unidade Riograndense.** 1º ed. Porto Alegre: Laboratório de Siderurgia, 2002. 88 p.

WEAST, R.C. **Handbook of chemistry and physics.** 70 ed. 1989.

WILLARD, Hobart H., **Instrumental methods of analysis.** 6 ed. California: Wadsworth Publishing Company Belmont, 1981. 1030 p.

ZETTERMANN, Leila Ferreira. **Caracterização da escória de aço inoxidável com vistas a seu reaproveitamento no processo de produção do aço.** Porto Alegre, 2001. 68 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e dos Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.