

# ESTUDOS PRELIMINARES DA MISTURA DE ESCÓRIA DE ACIARIA COM RESÍDUO DE GRANITO<sup>1</sup>

Lúcio Flávio Arrivabene<sup>2</sup>

Denise Croce Romano Espinosa<sup>3</sup>

José Alberto Soares Tenório<sup>4</sup>

João Luiz Calmon Nogueira da Gama<sup>5</sup>

José Roberto de Oliveira<sup>6</sup>

## Resumo

Este artigo trata do estudo de viabilidade técnica da fabricação de cimento Portland utilizando-se mistura de resíduo proveniente do corte e serragem de granito (granite sawing waste - gsw) com escória de aciaria LD (steel slag - ss). Para isso foi preparada uma mistura destes materiais de modo que a relação %CaO/%SiO<sub>2</sub>, conhecida como basicidade de escória, desta mistura fosse 1,2. Valor este semelhante ao da basicidade da escória de alto-forno, que já é utilizada para tal finalidade. Esta mistura fundida foi resfriada em água. A mistura produzida foi caracterizada física, química e mineralogicamente. Seu difratograma de raios-x, mostrou um material amorfo. Esta mistura foi adicionada ao clínquer para a fabricação do cimento Portland. Foram feitos ensaios e testes com o cimento fabricado com a mistura e seus resultados comparados com o cimento de alto-forno.

**Palavras-chave:** Escória LD; Resíduo de granito; Cimento.

## MIXING BOF STEEL SLAG WITH GRANITE SAWING WASTE AS ADMIXTURE TO CEMENT CLINKER. PRELIMINARY STUDIES

## Abstract

This article concerns preliminary studies to produce cement with a mixture of granite block sawing waste and BOF steel slag. The materials were mixed in order for the relation %CaO/%SiO<sub>2</sub> of the mixture to be 1.2. The mixture was melted and rapidly cooled in water. The sample was characterized and the X-ray diffractograms showed an amorphous material. This mixture was added to clinker for Portland cement production. The cement made with this mixture was tested for comparison with the blast furnace slag cement.

**Keywords:** BOF slag; Granite sawing waste; Cement; Clinker; Admixture.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 67<sup>o</sup> Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro Metalurgista. Doutorando da Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, Brasil.

<sup>3</sup> Engenheira Metalurgista. Dra. Professora Pesquisadora. Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, Brasil.

<sup>4</sup> Engenheiro Metalurgista. Dr. Chefe de Departamento. Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, Brasil.

<sup>5</sup> Engenheiro Civil. PhD. Professor Pesquisador. Universidade Federal do Espírito Santo.

<sup>6</sup> Engenheiro Metalurgista. Dr. Professor Pesquisador. Instituto Federal do Espírito Santo.

## 1 INTRODUÇÃO

Estima-se que para cada tonelada de aço produzido, gera-se entre 300 Kg a 350 Kg de escória de alto-forno e entre 100 Kg a 120 Kg de escória de aciaria. No ano de 2008, foram produzidos  $33,7 \times 10^6$  toneladas de aço bruto,<sup>(1)</sup> gerando uma média de  $30,6 \times 10^5$  toneladas de escória. Em 2007, a produção brasileira de rochas ornamentais e de revestimento totalizou cerca de 8,0 milhões de toneladas. Estima-se que 70% desta produção sejam rochas graníticas e que a geração de resíduos seja de 25% da produção, totalizando  $1,4 \times 10^6$  toneladas.<sup>(2)</sup>

De acordo com Geyer,<sup>(3)</sup> diferentemente da escória de alto-forno, que possui a relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  variando de 0,9 a 1,2, a utilização da escória de aciaria na fabricação de cimento e de concreto, ainda não é um processo consolidado. Tal fato se deve a alta relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  presente na composição da escória de aciaria, entre 4 e 5, fazendo com que haja CaO livre, MgO e FeO em quantidades que inviabilizam seu uso devido aos fenômenos de expansibilidade volumétrica, decorrentes das reações de hidratação destes óxidos.

A fase CaO livre sofre expansão volumétrica e sua estabilização leva em média até seis meses, o que pode fazer com que o concreto construído com esta escória sofra fragmentação.<sup>(4)</sup> Além disto, o CaO livre diminui a vitrificação da escória, prejudicando as propriedades do cimento, que é conseguida para o caso da escória de alto-forno, através de seu resfriamento em água. O resfriamento rápido, e consequente obtenção de uma escória vítrea ou amorfa, é o primeiro indicativo da viabilidade técnica de sua utilização na fabricação de cimento e visa evitar a decomposição da alita -  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  que é a principal fase do clínquer de cimento Portland.

O resíduo de granito, possui cerca de 60% de  $\text{SiO}_2$  e 4% de CaO.<sup>(5)</sup> Portanto um novo caminho para seu aproveitamento pode estar no ajuste da composição química da escória de aciaria, através da adição do resíduo de serragem de granito, para ser utilizada na fabricação de cimento.

Também ocorre na escória de alto-forno após sua hidratação, a presença das fases mineralógicas Akermanita ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) e Gehlenita ( $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ ), que são consideradas como as fases mineralógicas ideais para a atividade hidráulica das escórias.<sup>(6)</sup> No entanto, em estudos realizados por Gumieri<sup>(4)</sup> na caracterização da escória de aciaria, não foram identificados a presença das fases mineralógicas Akermanita e Gehlenita. É importante então que a mistura destes dois resíduos, possibilite a formação destas fases, que é um indicativo da viabilidade de sua utilização na fabricação de cimento.

Para simular estes fenômenos, no presente trabalho, faz-se a fusão das misturas dos resíduos, seu resfriamento em água e posterior caracterização visando a obtenção de material amorfo.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas para a realização deste trabalho são descritas a seguir.

### 2.1 Seleção das Amostras

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram a escória de aciaria (ss), resíduo de granito (gsw) gerado no processo de serragem do granito com fio adiamantado, clínquer, calcário e gesso utilizados na fabricação do cimento Portland.

A amostra de escória de aciaria foi coletada na saída do britador primário na quantidade de 100 kg, seguindo os critérios recomendados pela norma ABNT NBR 10.007.<sup>(7)</sup> Já o resíduo de granito foi coletado em um tanque de decantação de uma empresa de beneficiamento de rochas ornamentais na quantidade de 100 kg, adotando também os critérios recomendados pela ABNT NBR 10.007.<sup>(7)</sup>

O clínquer, calcário e gesso utilizado na fabricação do cimento Portland, foram fornecidos por uma empresa Cimenteira, localizada no Espírito Santo.

## 2.2 Caracterização Química da Escória de Aciaria LD e do Resíduo de Granito

Os resíduos foram levados a um homogeneizador giratório, e quarteadas, até formar uma amostra de 20 kg de cada resíduo. Uma porção de 100 g de cada um dos resíduos foi retirada para a realização de sua análise química. Foram realizadas as análises químicas dos resíduos, para ajuste da basicidade da escória de aciaria e o cálculo do balanço de massa e preparo da composição da mistura. A Tabela 1 apresenta a composição química dos resíduos.

**Tabela 1.** Caracterização química da escória e do resíduo de granito

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

Após a caracterização tecnológica dos resíduos obteve-se a mistura fundida e resfriada, com basicidade igual a 1,2. Sua composição pode ser vista na Tabela 2.

**Tabela 2.** Composição da mistura para produção de cimento

Composição da Mistura (gramas)		
ss	gsw	Total
100	52	152

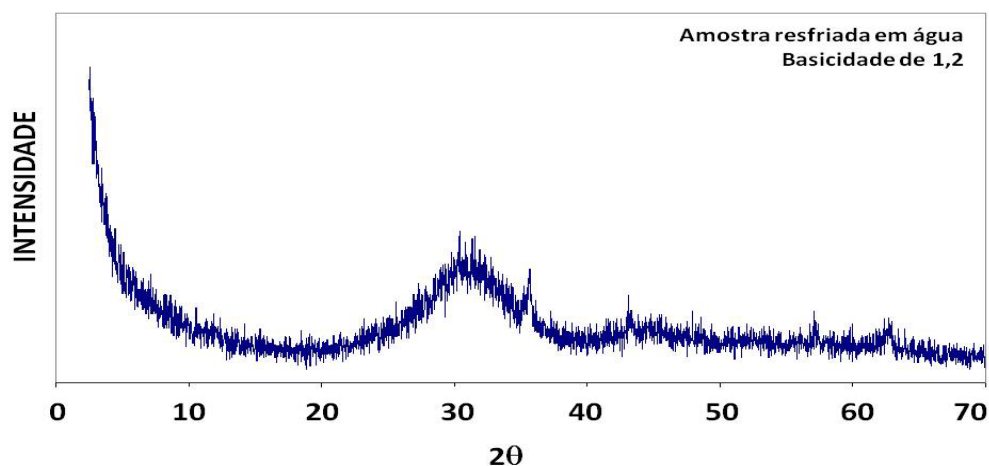
Fonte: Laboratório de cimento da Mizu.

## 2.3 Processo de Fusão da Mistura

Para os ensaios de fusão foi utilizado um forno tubular de resistência de dissiliceto de molibdênio. A mistura foi fundida em cadinho de grafite coberto com tinta refratária até a obtenção de uma película que não permitisse a interação com a mistura fundida. A mistura fundiu-se na temperatura de 1.500°C e levou um tempo de 15 minutos, para garantir a homogeneização completa da mistura e sua fusão. O resfriamento da mistura fundida foi em água com o objetivo de se conseguir uma rápida extração de calor (160°C/s), simulando as condições de resfriamento da escória de alto-forno.

## 2.4 Caracterização da Mistura

A mistura foi submetida a caracterização física, química e mineralógica, porém apresenta-se apenas a caracterização mineralógica devido sua importância para a fabricação de cimento, objeto do estudo. O difratograma de raios-x da mistura é mostrado na Figura 1.



**Figura 1.** Difratograma da mistura evidenciando seu estado amorfo.

O resultado da análise confirma a natureza amorfa da mistura que não mostrou a presença de produtos cristalinos e sim apenas o halo vítreo na proximidade do ângulo 32 graus ( $2\theta$ ) semelhante ao que ocorre com a escória de alto-forno utilizada na fabricação de cimento.

Outro resultado promissor obtido para a mistura é quanto ao seu índice de hidraulicidade, que é calculado levando-se em consideração alguns parâmetros citados por Cincotto, Battagin, e Agopyan<sup>(8)</sup> que utilizam três diferentes metodologias de cálculo, as quais são descritas pelas normas NBR 5753 (2010),<sup>(9)</sup> norma DIN 1164 (2003)<sup>(10)</sup> e por DRON (1986)<sup>(11)</sup> e para todas elas o valor apurado atende ao limite imposto pela respectiva norma. Diante dos resultados obtidos na caracterização da mistura passou-se para a etapa de produção dos cimentos.

## 2.5 Fabricação do Cimento

Inicialmente o objetivo era produzir apenas um cimento com a mistura obtida. Contudo ao longo do desenvolvimento da pesquisa surgiram alguns problemas operacionais que tiveram que ser investigados e solucionados demandando a produção dos outros dois tipos de cimento. Os cimentos produzidos foram:

- cimento SGC – é o cimento obtido com a mistura de ss com o gsw e submetido a moagem industrial normal feita na fabricação dos cimentos. O tempo de moagem foi de 40 minutos, tendo o calcário e o gesso como adição (*Steel Slag and Sawing Granite Cement – SGC*);
- cimento SSC – é o cimento obtido apenas com a ss adicionada ao clínquer sem o gsw, que foi submetido a moagem especial durante 52 minutos (*Steel Slag Cement – SSC*);
- cimento SDC – é o cimento com a mistura de ss e gsw que foi submetido a moagem especial durante 52 minutos (*Steel Slag and Sawing Drill Cement – SDC*); e
- cimento BFSC que é o cimento de alto-forno CP III – 32 - RS, produzido com a BFS, utilizado como padrão, uma vez que o objetivo do trabalho é ajustar a composição química da ss utilizando o gsw de modo a se obter uma mistura com propriedades cimentícias, o que já ocorre com a BFS.

A composição química do cimento SGC e SDC é a mesma e pode ser vista na Tabela 3. O segundo tipo de cimento, o SSC teve como objetivo apenas avaliar a

capacidade de moagem da escória de aciaria, que foi o problema operacional diagnosticado no primeiro cimento, o SGC.

**Tabela 3.** Composição do cimento GSC e SDC

Mistura (ss + gsw)	Clínquer	Total (100%)
50	50	100
302 g	302 g	604 g

Fonte: Laboratório de cimento da Mizu.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela 4 apresenta o resultado da análise química da mistura produzida e compara com a composição química da escória de alto-forno.<sup>(12)</sup>

**Tabela 4.** Análise química da mistura e comparação com a escória de alto-forno

Escória	Composição Química (% em massa)											
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	S	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mistura basic. 1,2	32,01	26,76	7,11	5,24	18,44	0,03	3,99	1,32	1,05	1,25	0,31	0,16
Alto Forno	Ácida	24-39	38-55	8-19	1,5-9,0	0,4-2,5	0,2-1,5	0,03-0,2	-	-	-	-
	Básica	40-45	30-35	11-18	2,5-9,0	0,0-2,0	0,0-2,0	0,5-1,5	-	-	-	-

Fonte: Laboratório de análises químicas do Instituto Federal do Espírito Santo.

De acordo com os resultados da análise química da Tabela 4, nota-se que a maior percentagem dos elementos da escória de aciaria, está expressa na forma de óxidos de cálcio e silício, que juntos correspondem a 59% da massa da mistura. O ajuste da composição química da escória de aciaria por meio da adição do resíduo de granito alterou a composição química da mistura, elevando a concentração de SiO<sub>2</sub>. Se compararmos as composições químicas da mistura dos resíduos, com a escória de alto-forno, nota-se que o ajuste da composição química da escória com o resíduo de granito trouxe as concentrações dos óxidos de cálcio, silício, magnésio e alumina para a faixa dos valores apresentados pela escória de alto-forno.

Quanto a caracterização mineralógica, a Figura 1 apresenta o difratograma para a amostra resfriada em água. Quanto mais rápido for o resfriamento maior o grau de vitrificação e maiores as potencialidades hidráulicas das escórias. O resfriamento rápido e a consequente obtenção de uma escória vítrea ou amorfa indica a viabilidade técnica da utilização de uma escória na fabricação de cimento e visa evitar a decomposição da alita - 3CaO.SiO<sub>2</sub>, que é a principal fase do clínquer de cimento Portland.

A Figura 1 mostra também que a mistura resfriada em água apresentou estrutura amorfa devido ao seu resfriamento brusco. Com base neste resultado pode-se afirmar que a mistura do resíduo de granito e escória de aciaria é viável tecnicamente para ser utilizada na fabricação de cimento, no que se refere a obtenção de material vítreo ou amorfo.

Com relação aos cimentos produzidos as propriedades avaliadas e seus respectivos resultados são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Resultado das propriedades medidas para os cimentos fabricados

PROPRIEDADES DETERMINADAS		Cimentos				Norma NBR	Limite	
		BFSC	SGC	SSC	SDC			
Outras Propriedades	Finura peneira 0,075 mm(%)	0,6	3,89	1,11	0,85	NM 76 (ABNT,2003)	≤ 8%	
	Finura peneira 0,044 mm(%)	0,02	6,86	2,61	0,90	NM 76 (ABNT,2003)	NE	
	Início de pega	2h45m	2h35m	2h30m	2h20m	11581 (ABNT,1991)	≥ 1	
	Fim de pega	4h30m	3h	3h45m	3h30m	11581 (ABNT,1991)	≥ 1	
	Massa Específ. (kg/dm <sup>3</sup> )	2,938	3,17	3,01	3,13	NM 23 (ABNT,2001)	2,9 a 3,2	
	Superfície Espec. (m <sup>2</sup> /kg)	425	265	418	491		NE	
	Expansibilidade (mm)	A quente	0	0	0	0	11582 (ABNT,1991)	≤ 5
		A frio	0	0	0	0	11582 (ABNT,1991)	≤ 5
	Resistência a Compressão (MPa)	3 dias	17,1	6,4	18	22	NBR 7215 (ABNT,1996)	≥ 10
		7 dias	26,9	9,2	26	23		≥ 20
28 dias		33,3	14,5	42	44	≥ 32		

Nota: (NE) Não especificado

O cimento SGC apresentou superfície específica de 265 m<sup>2</sup>/kg, apesar da norma não especificar limite para esta propriedade, a Associação Brasileira de Cimento Portland recomenda que este valor deve estar compreendido na faixa de 300 m<sup>2</sup>/kg a 450 m<sup>2</sup>/kg. Esta superfície específica menor, que significa partículas maiores, comprometeu os valores da resistência à compressão, para todas as idades avaliadas (Tabela 5).

As investigações indicaram que as partículas de ferro contidas na escória de aciaria não se fragmentaram, durante o processo de moagem, o suficiente para atingirem a superfície específica recomendada para cimento.

Objetivando verificar se a escória de aciaria pode ser moída até atingir a superfície específica recomendada para a produção de cimento, foi produzido o segundo tipo de cimento, o SSC. A mistura foi submetida ao processo de moagem que foi monitorada com inspeções visuais feitas a cada 10 minutos. Decorrido o tempo de 40 minutos, que é o tempo padrão de moagem de cimento, foi retirada amostra e peneirada, sendo constatado que era necessária mais moagem. Após o tempo total de 52 minutos de moagem foi retirada nova amostra e após o peneiramento ficou constatado que a superfície específica foi alcançada, obtendo-se o valor de 418 m<sup>2</sup>/kg. Como consequência, os valores encontrados para a resistência à compressão para todas as idades, estão dentro dos limites estabelecidos pela norma (Tabela 5).

Porém o aumento do tempo de moagem de 40 minutos para 52 minutos levou a um aumento de 50% no consumo dos corpos moedores, que passou de 30 toneladas para 45 toneladas e conseqüente aumento do consumo de energia. Este trabalho não levou em consideração o fator econômico e sim apenas a viabilidade técnica ou não da produção de cimento com os resíduos.

Por último, produziu-se o cimento SDC, usando novamente a mistura. Este cimento foi produzido com o tempo de moagem dos resíduos também de 52 minutos, alcançando a superfície específica de 491 m<sup>2</sup>/kg, portanto dentro da faixa recomendada para cimento. O resultado do ensaio de resistência à compressão deste cimento confirmou a suspeita inicial de que a superfície específica da escória de aciaria era a responsável pelos baixos valores da resistência à compressão apresentados pelo primeiro cimento, o SGC. Após a correção da superfície

específica da escória de aciaria os resultados alcançados pelas propriedades do cimento SDC indicam que maiores estudos deverão ser feitos com o objetivo de viabilizar tecnicamente e economicamente o uso destes resíduos como elementos para a produção de cimento. Conforme pode ser visto na tabela 5, o único cimento que não atende aos limites estipulados pela norma para a resistência à compressão em todas as idades é o cimento SGC. A Figura 2 faz um comparativo para a propriedade de resistência à compressão de todos os cimentos produzidos com o cimento de escória de alto-forno utilizado como padrão.

O valor da resistência à compressão obtida para todas as idades do cimento SDC estão de acordo com a norma (Figura 2).

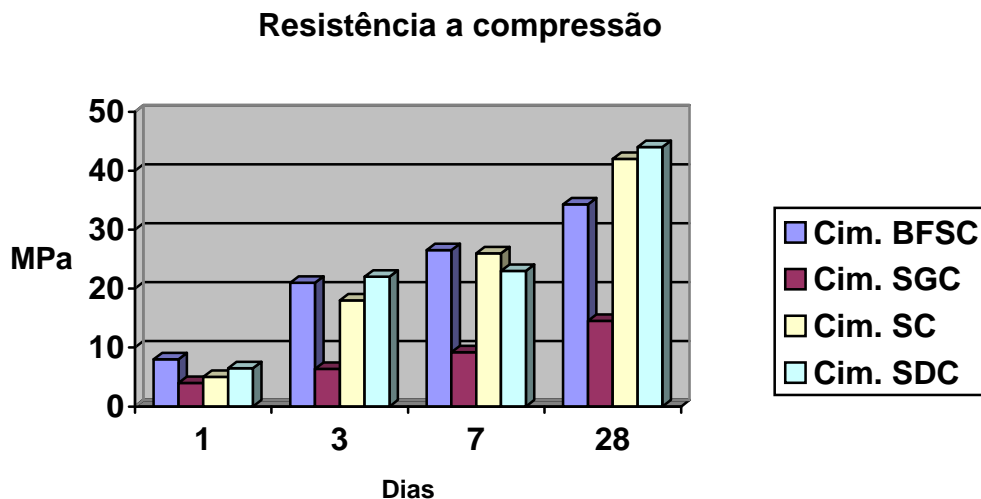


Figura 2. Comparação da resistência à compressão dos cimentos.

#### 4 CONCLUSÕES

De acordo com as condições usadas e os resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que:

- a mistura de resíduos resfriada rapidamente (água) apresentou estrutura amorfa;
- o índice de hidraulicidade calculado com base nas três metodologias utilizadas atende aos limites impostos pelas mesmas, confirmando que a mistura pode ser utilizada na indústria do cimento por conter em sua composição química os óxidos necessários para a atividade hidráulica das escórias;
- as partículas de aço presentes na escória de aciaria diminuem a superfície específica do cimento fabricado, diminuindo também a resistência à compressão;
- o aumento da superfície específica da escória de aciaria é possível mediante um aumento de 30% no tempo de moagem e 50% de aumento no consumo de corpos moedores. Aumentando-se a superfície específica do cimento para o valor recomendado fez com que a resistência à compressão também atingisse os limites estipulados pela norma;
- o ajuste da composição química da escória de aciaria através da adição de resíduo de granito mostrou-se eficiente, indicando a sua viabilidade técnica na adição ao clínquer de cimento; e
- como era de se esperar a superfície específica afetou os valores da resistência à compressão.

## Agradecimentos

Ao Instituto Federal do Espírito Santo (IFES) que realizou os testes e ensaios necessários com os materiais utilizados neste trabalho e a cimento Mizu que produziu os cimentos e realizou os testes e ensaios necessários para os cimentos.

## REFERÊNCIAS

- 1 IBS -. A siderurgia em números. RJ/ 1998 e 2009.
- 2 ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. “Situação Atual e Perspectivas Brasileiras no Setor de Rochas Ornamentais”, 2008, Informe nº 2.
- 3 GEYER, T.R., DAL MOLIN, D., VILELA, A.C.F. Possibilidades e fatores limitantes da reutilização de Escórias de Aciaria na Construção Civil, In: Anais do 51º Congresso anual da ABM – Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais,. Pp.305-314. v.4. Brasil. 1996.
- 4 GUMIERI, A. G. Estudo da Viabilidade Técnica da Utilização de Escórias de Aciaria do Processo LD como Adição em Cimentos. Tese (Doutorado em Engenharia) – Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Brasil, 2002, 226 p.
- 5 SOUZA, A.J., PINHEIRO, B.C.A., HOLANDA, J.N.F., 2010. Recycling of gneiss rock waste in the manufacture of vitrified floor tiles. Journal Environmental Management. 91, 685–689.
- 6 BATTAGIN, A. F.; SCANDIUZZI, L. A utilização da escória granulada de alto forno como agregado miúdo. Associação Brasileira de Cimento Portland, Boletim nº 35, p 75-76, São Paulo, 1990.
- 7 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.007 – Amostragem de resíduos. Rio de Janeiro, 2004.
- 8 CINCOTTO, M.A. ;BATTAGIN, A.F.;AGOPYAN, V. “Caracterização da escória granulada de alto forno e seu emprego como aglomerante e agregado”. Boletim do IPT, São Paulo, Set/1992. Nº 65.
- 9 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5753 – Determinação de atividade pozolânica em cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro, 2010.
- 10 Norma DIN 1164. Special Cements. Composition, specification and conformity evaluation for cement with short setting time. 2003. Germany.
- 11 DRON ,L.”Structure et reactivité du laitier granulé”. In: International Congress on the Chemistry. Paris, Septembre 1986. Proceedings V.VI.pp.81-85.
- 12 JOHN, V.M.;ROCHA, J.C.; SAVASTANO, H.;CINCOTTO, M. A.“Conclusões”. In: Workshop Reciclagem e Reutilização de Resíduos como Materiais de Construção civil. Departamento de Engenharia Civil – PCC – USP. São Paulo, Novembro, 1996.