CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA ESCÓRIA DE ACIARIA¹

Marina de Oliveira Polese² Gisele Lopes Carreiro Rodrigues³ Maristela Gomes da Silva⁴ Moema Ribas Silva⁵

Resumo

No Brasil, cerca de 3 milhões de toneladas/ano de escória de aciaria são gerados pelas usinas siderúrgicas. A indústria da construção civil pode consumir este resíduo, mas, para que ele seja aplicado convenientemente, é necessário que suas características sejam conhecidas e, eventualmente, modificadas. O objetivo deste trabalho é caracterizar e comparar a microestrutura de dois tipos de escória de aciaria, LD e EAF, usando-se as seguintes técnicas: análise química, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura completada pela análise por EDS. Pela análise química, foi determinada a composição centesimal do material, em termos de óxidos; a difração de raios-X permitiu a identificação das fases cristalizadas presentes; as observações pelo MEV mostraram a textura, a profundidade de campo, as morfologias dos compostos e, com o auxílio da EDS, foram analisadas as fases presentes. Os resultados obtidos foram comparados entre si, de modo a caracterizar a microestrutura das escórias de aciaria. Os resultados das análises, bem como as microfractografias, de algumas fases identificadas presentes no material são apresentados e discutidos.

Palavras-chave: Escória de aciaria LD; Escória de aciaria EAF; Microestrutura.

EQUAL CHANNEL ANGULAR EXTRUSION EXPERIMENTS IN A AL-4%CU ALLOY: MICROSTRUTURE AND MECHANICAL STRENGTH

Abstract

In Brazil, the steel industry produces about 3 millions ton/year of steel slag. The civil engineering can use this by-product but, in order to do that, it is necessary to know the material characteristics and, eventually, to change them. The objective of this paper is to characterize and to compare, micro structurally, LD and EAF steel slags, by using the following techniques: chemical analysis, X-ray diffraction and scanning electron microscopy with EDS analyzer. The steel slag's oxides composition was determined by chemical analysis; the well crystallized phases present in the material were identified by X-ray diffraction; through scanning electron microscopy it was possible to analyze the sample compounds (with the aid of the EDS) and to observe the texture, the relief and the morphologies present. The results and observations which characterize the steel slags microstructure are presented and discussed in this paper.

Key words: Steel slag LD; Steel slag EAF; Microstrutucture.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61° Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Engenheira Civil, aluna do curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Espírito Santo. E-mail: marinapolese@terra.com.br.

³ Engenheira Civil, aluna do curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Espírito Santo. E-mail: giselelcr@gmail.com.

⁴ Doutora em Engenharia Civil e professora do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal do Espírito Santo. E-mail: margomes@npd.ufes.br.

⁵ Doutora em Engenharia Civil e professora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Espírito Santo. E-mail: mribasilva@gmail.com.

INTRODUÇÃO

No Brasil são geradas, anualmente, cerca de 13,5 milhões de toneladas de resíduos sólidos,⁽¹⁾ sendo a produção de aço brasileira, em 2004, de 33 milhões de toneladas.⁽²⁾ Considerando a média de 120 kg de escória de aciaria por tonelada de aço bruto,⁽³⁾ foi gerado um total de 4 milhões de toneladas de escórias, o que torna este produto um dos resíduos de maior volume, entre os gerados na siderurgia.

A construção civil, por ser um grande consumidor de recursos minerais e de seus próprios resíduos, também constitui um potencial consumidor de sub-produtos e de resíduos provenientes de outras indústrias.

Algumas aplicações da escória de aciaria, em virtude do seu alto teor de ferro, podem ser identificadas, como, por exemplo, adição na produção do cimento Portland férrico.⁽⁴⁾ É possível, ainda, o emprego da escória de aciaria em lastro ferroviário, na produção de revestimento asfáltico (em conjunto com a escória de alto-forno), na produção de drenos, canaletas e pavimentos pré-moldados de concreto, na proteção de taludes, na construção de estacionamentos e pátios industriais e em pavimentos de estradas vicinais.⁽⁵⁾

O uso mais expressivo das escórias de aciaria é como base para pavimentação e a sua maior limitação é a expansibilidade, devido à presença, principalmente, de óxidos de cálcio e de magnésio (periclásio) livres. Existem tratamentos que podem ser utilizados para reduzir o efeito expansivo desses óxidos.

A medida mais simples, para a estabilização volumétrica da escória de aciaria, é a exposição prolongada da escória solidificada ao tempo.⁽⁶⁻⁹⁾ Este processo é acelerado quando se utilizam molhagem e aeração durante o processo.

Os tipos de tratamento aplicados à escória de aciaria podem ser classificados, de acordo com o instante em que ocorrem. Assim, existem tratamentos que podem ocorrer antes da separação, entre a escória de aciaria e o aço, alterando o processo de escorificação;⁽¹⁰⁻¹²⁾ com a escória de aciaria no estado líquido^(8,13-16) e com a escória de aciaria no estado sólido.^(10,11,16-22)

Entre as inúmeras técnicas utilizadas, para a caracterização microestrutural das escórias de aciaria, podem ser citadas a análise química (AQ), a difração de raios-X (DRX) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) acompanhada da espectrometria a dispersão de energia (EDS).

A análise química fornece a composição química centesimal do material. Há inúmeros métodos para determiná-la e sua escolha deve levar em conta o teor do óxido a ser determinado. Quanto menor a quantidade do componente, maior deve ser a sensibilidade da técnica adotada para determiná-la.⁽²³⁾

A difração de raios X permite a identificação dos compostos cristalizados (inclusive as formas alotrópicas), presentes na amostra analisada.⁽²³⁾

A microscopia eletrônica de varredura permite a observação dos seguintes aspectos da escória de aciaria: textura do material, morfologia e distribuição dos compostos, além do aspecto geral da amostra. O MEV deve ser utilizado, juntamente com o EDS, de modo a se poder analisar elementarmente as fases observadas para facilitar sua identificação. A multiplicidade de fases que tem morfologias similares, sem a análise dos seus componentes, pode conduzir a uma identificação errônea.⁽²³⁾

O objetivo deste trabalho é caracterizar e comparar a microestrutura de dois tipos de escória de aciaria, utilizando as técnicas de análise química, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura com análise por EDS. A composição do material, em termos de óxidos, foi determinada pela análise química e a difração de raios-X permitiu a identificação das fases bem cristalizadas. Pelo MEV, foram observadas, entre outros, a textura, a profundidade de campo, as morfologias e, com o auxílio do EDS, foram analisadas elementarmente as fases presentes.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudados dois tipos de escória de aciaria, LD (*Linz-Donawitz*) e EAF (*Eletric Arc Furnace*), ambas provenientes de usinas siderúrgicas brasileiras.

No processo de fabricação do aço em um conversor a oxigênio (LD), a sucata e o gusa líquido são adicionados e, em seguida, é introduzida uma lança injetando oxigênio gasoso a alta velocidade.⁽²⁴⁾ Após a fusão do metal, adiciona-se a cal virgem e a cal dolomítica. O oxigênio e a cal virgem são usados para a eliminação de elementos indesejáveis no aço, como carbono, silício e fósforo. A cal dolomítica é usada na proteção do revestimento refratário. Por fim, é gerado o aco e a escória de aciaria, que ficam separados devido à diferenca de densidade.

O processo de produção de aço em forno elétrico (EAF) consiste na fusão de sucata de aço, gerada por um arco elétrico. Após a fusão da sucata, injeta-se oxigênio, através de uma lança, a fim de promover as reações de carbono, silício e fósforo. A adição de CaO e MgO promove as reações de refino que conduzem à formação de escória de aciaria constituída de silicatos e óxidos.

Para este estudo, foram gerados lotes específicos de escórias EAF e LD, amostrados segundo procedimento com base nas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR NM 26:2000,⁽²⁵⁾ NBR 10007:2004,⁽²⁶⁾ e levando em consideração um critério estatístico. A partir da amostra de campo, foram coletadas amostras parciais, atendendo ao procedimento da NBR NM 27:2000.⁽²⁷⁾

Para obtenção da amostra destinada à MEV, foram colhidos grãos, da amostra reduzida, que apresentavam diferenças visíveis (coloração, porosidade aparente, etc.); destes grãos foram extraídas pequenas fraturas, com dimensões compatíveis com a câmara do microscópio utilizado (PHILIPS XL30). A amostra foi metalizada com uma fina camada de ouro (da ordem de nm), para serem observadas no MEV, utilizando-se os elétrons secundários emitidos pelas amostras.

O preparo das amostras, para análise química e DRX, consistiu na escolha de partes próximas aos locais de onde foram extraídas as amostras para o MEV, seguindo-se a moagem em um moinho pulverizador, até uma graduação menor que 75µm.

As técnicas de análise química utilizadas foram a complexometria (para determinação dos teores de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, SO₃⁻⁻ S⁻⁻, Na₂O, K₂O), a colorimetria (para teores de P₂O₅), o processo do etileno-glicol (para determinação dão teor de CaO livre) e absorção atômica (para determinação do ferro metálico).

A difração de raios X, realizada pelo difratômetro de raios X marca Philips modelo PN3710, permitiu a identificação dos compostos cristalizados presentes na amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das análises químicas das escórias estão dispostos na Tabela1.

Os resultados da análise química tanto da escória LD quanto da EAF estão dentro das faixas descritas por Polese,⁽²⁸⁾ relativas aos resultados obtidos em diversos paises.

Elementos determinados		Resultados em massa (%)		
		LD	EAF	
Dióxido de silício	SiO ₂	10,03	16,47	
Óxido de alumínio	AI_2O_3	1,19	5,76	
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	31,24	31,02	
Óxido de cálcio	CaO	39,29	37,78	
Óxido de magnésio	MgO	8,25	4,81	
Anidrido sulfúrico	SO ₃	0,19	0,34	
Óxido de sódio	Na ₂ O	0,01	0,06	
Óxido de potássio	K ₂ O	n.d.*	0,02	
Anidrido fosfórico	P_2O_5	1,92	0,76	
Ferro metálico	Fe	n.d.*	0,02	
Óxido de cálcio livre	CaO	1,73	0,24	

Tabela 1. Análise química das escórias de aciaria LD e EAF

*n.d. - não determinado

Esses resultados mostram, também, que os óxidos de cálcio livre e de magnésio, maiores responsáveis pela expansibilidade da escória de aciaria, possuem teores mais elevados na escória de aciaria LD, o que leva a pressupor que esta escória, provavelmente, sofrerá maior expansão que a escória de aciaria EAF.

Foi observada pequena diferença do teor de SO_3 na análise química das amostras LD e EAF.

Os compostos identificados pela difração de raios-X estão dispostos na Tabela 2.

 Tabela 2. Compostos identificados na difração de raios-X das amostras LD e EAF

Composto	Fórmula	LD	EAF
Alumínio	Al		
Afuilita	Ca ₃ (SiO ₃ .OH) ₂ .2H ₂ O)		
Alita – Silicato tricálcico	3CaO SiO ₂		
Aluminato de cálcio	12CaO 7 Al ₂ O ₃		
Aluminato de cálcio	CaO 2 Al ₂ O ₃		
Aluminato de cálcio	2CaO.Al ₂ O ₃		
Anatase	TiO ₂		
Antigorita	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄		
Aragonita	CaCO₃		
Augite	(Ca,Na)(Mg,Fe ²⁺ ,Al,Fe ³⁺ ,Ti)[(Si,Al) ₂ O ₆]		
Basaluminite	Al₄(SO₄)(OH)10·5(H₂O)		
Birnessite	Na₄Mn1₄O27·9H2O		
Bredigita	Ca ₇ Mg(SiO ₄) ₄		
Brownmilerita	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃		
Brucita	Mg(OH) ₂		
Calcita	CaCO ₃		
Cal livre	CaO		
Cal em solução sólida	CaO		

 Tabela 3. Compostos identificados na difração de raios-X das amostras LD e EAF (continuação)

Composto	Fórmula	LD	EAF
Caulinita	Al ₄ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈		
Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃		
Crisotila	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄		
Cyrilovite	NaFe ₃ ⁺³ [(OH) ₂ PO ₄] ₂ · 2H ₂ O		
Dolomita	Ca Mg (CO ₃) ₂		
Ertixiite	Na ₂ Si ₄ O ₉		
Etringita	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ . 26(H ₂ O)		
Ferrita de cálcio hidratada	Ca ₃ Fe ₂ (OH) ₁₂		
Ferroaluminato de cálcio hidratado	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃		
Gesso	CaSO ₄ 2H ₂ O		
Gismondina	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ .4H ₂ O		
Goetita	FeO (OH)		
Hematita	Fe ₂ O ₃		
Hexaluminato de cálcio	CaO.AI ₁₂ O ₁₂		
Jahansite	CaMn ²⁺ Mn ₂ ⁺² Fe ₃ ⁺² [OH (PO ₄) ₂] ₂ · 8H ₂ O		
Larnita –(α C ₂ S)	2CaO.SiO ₂		
Magnesita	MgCO ₃		
Metatenardita	Na ₂ SO ₄		
Micas biotita	Variável		
Monoaluminato de cálcio	CaAl ₂ O ₄		
Monosulfoaluminato de	4CaO Al ₂ O ₂ SO ₂ 13H ₂ O		
cálcio hidratado			
Periclásio	MgO		
Pirita	FeS ₂		
Portlandita	Ca(OH) ₂		
Quartzo	SiO ₂		
Ranquinita	Ca ₃ Si ₂ O ₇		
Silicato de cálcio hidratado	CaO.SiO ₂ .(H ₂ O) ₄		
Spessartina	Mn ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂		
Sulfato de potássio	K ₂ SO ₄		
Sulfato de magnésio hidratado	MgSO ₄ .5MgO.8H ₂ O		
Sulfato de sódio hidratado	Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O		
Sulfotrialuminato tetracálcico	[Ca ₄ (Al ₆ O ₁₂)SO ₄]		
Takanelite	(Mn,Ca)Mn₄O ₉ ·H₂O		
Tenardita	Na ₂ SO ₄		
Tridimita	SiO ₂		
Vaterita	CaCO ₃		
Wustita	FeO		
Ausente	Presente		

Os compostos identificados pela MEV, e registrados em microfractografias, são mostrados nas Figuras 1 a 6 (escória de aciaria LD) e nas Figuras 7 a 12 (escória de aciaria EAF).



Figura 1. Ferrita de cálcio hidratada (1) a (3), em amostra de escória LD.



Figura 3. Silicato dicálcico (1) e (3) e silicato tricálcico (2), presentes na amostra de escória LD.



Figura 5. Fosfato de cálcio (1), observado na amostra de escória LD.



Figura 2. Portlandita (1) e (2), encontrada na amostra de escória LD.



Figura 4. Carbonato de cálcio (1) e ferrita de cálcio hidratada (2), identificados na amostra de escória LD.



Figura 6. Carbonato de cálcio (1), nesta região da amostra de escória LD, próximo do ferrosilicato de cálcio (2).



Figura 7. Silicato de cálcio hidratado (1) e (2), presente na amostra de escória EAF.



Figura 9. Carbonato de cálcio (1) e belita (2), presentes na amostra EAF.



Figura 11. Presença de ferrita de cálcio hidratada (1) e portlandita (2), na amostra de escória EAF.



Figura 8. Etringita (1), tri-sulfo-aluminato de cálcio hidratado, vista na amostra de escória EAF.



Figura 10. Gesso (1), freqüentemente observado na amostra de escória EAF.



Figura 12.Detalhe da ferrita de cálcio hidratada mostrada na Figura 11.

Entre os compostos identificados pela MEV, na amostra LD, estão a ferrita de cálcio hidratada, a portlandita, os silicatos de cálcio (tricálcico e dicálcico), o carbonato de cálcio, o fosfato de cálcio e o ferro-silicato de cálcio,

Na amostra EAF, entre outros, foram identificados o silicato de cálcio hidratado, a etringita, o carbonato de cálcio, o gesso (com bastante freqüência), a belita, a ferrita de cálcio hidratada e a portlandita.

Embora os compostos contendo enxofre (etringita e gesso) tenham sido detectados por DRX, nas duas amostras (LD e EAF), pela MEV estes compostos só aparecem na amostra EAF, o que mostra a grande variabilidade do material.

Comparando-se os resultados obtidos por MEV e DRX, verifica-se que apenas alguns compostos foram detectados por ambas as técnicas, para cada tipo de amostra. A Tabela 4 resume os resultados obtidos por MEV e DRX, simultaneamente, para as amostras LD e EAF.

Composto		EAF
Carbonato de cálcio (calcita, aragonita, vaterita)		
Gesso (sulfato de cálcio)		
Portlandita (hidróxido de cálcio)		
Silicato dicálcico (bredigita, larnita)		
Silicatos de cálcio hidratados		

Tabela 4. Compostos identificados simultaneamente p	or MEV	e DRX
---	--------	-------

Observa-se que os carbonatos de cálcio foram detectados em ambas as amostras. Já o gesso e o silicato de cálcio hidratado foram observados por MEV e DRX apenas na amostra EAF, enquanto que a portlandita e o silicato dicálcico só aparecem na amostra LD.

CONCLUSÃO

A caracterização da microestrutura pode mostrar as principais diferenças entre as escórias de aciaria LD e EAF, apesar da variabilidade de sua composição.

Devido à heterogeneidade da escória, e às pequenas dimensões das amostras utilizadas na caracterização da microestrutura do material, deve-se ter em mente que o que não foi detectado em uma amostra pode ou não estar presente no material. Por esse motivo, é aconselhável que se analise e observe um número maior de amostras retiradas da amostra de campo, de modo a se poder comprovar a presença do maior número possível de compostos.

Apesar dessa deficiência, através do estudo da microestrutura, é possível verificar algumas características, como os teores de cal e magnésia livres superiores na escória LD, em comparação com o da escória EAF, o que indica maior expansão da primeira escória.

As técnicas aplicadas na análise e observação das amostras permitiram verificar que os sulfatos estão presentes em ambos os tipos de escória estudados, formando pontos de baixa resistência (gesso) e de expansibilidade (cristalização da etringita), adicionalmente àquela devida à hidratação dos óxidos de cálcio e magnésio livres.

Pela MEV foi detectada apenas a presença de calcita, mas a DRX identificou outros tipos de carbonato de cálcio (vaterita e aragonita), em ambos os tipos de escória. A cristalização desses minerais também pode produzir uma expansibilidade indesejada à escória.

O estudo da microestrutura da escória de aciaria é fundamental, pois permite a identificação dos compostos susceptíveis à hidratação, à carbonatação e à oxidação, entre outros, que têm como resultado a expansão.

Aliado ao conhecimento de suas propriedades físicas e mecânicas, o estudo da microestrutura é uma ferramenta valiosa para fornecer subsídios destinados a melhorar as suas condições de aplicação.

Agradecimentos

As autoras agradecem o apoio financeiro, para a realização deste trabalho, das seguintes instituições: FINEP, CNPq, CAPES, IBS e CST.

REFERÊNCIAS

- 1 IBS, INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA. **Balanço Social da Siderurgia** 2004.
- 2 IBS, INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA. Anuário Estatístico 2005.
- 3 SILVA, M.G. Utilização de escória de aciaria na produção de cimentos **Relatório de pesquisa.** Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, s.d.
- 4 GEYER, T.R.; DAL MOLIN, D.; VILELA, A.C. F. Possibilidades e fatores limitantes da reutilização de escórias de aciaria na construção civil. In: 51° Congresso anual da ABM. Porto Alegre. Anais. V. 4. p.305 – 314, 1996
- 5 PENA, D.C. Avaliação da expansibilidade da escória de aciaria LD curada a vapor para utilização em peças de concreto para pavimentação. **Dissertação de mestrado da Universidade Federal do Espírito Santo.** Vitória. 2004.
- 6 GEISELER, J., SCHLOSSER, R. Investigation concerning the structure and properties of steel slags, In: 3rd International Conference on Molten Slags and Fluxes, **Iron and Steel Slags - Properties and utilization** - Junho, 1988, Escócia.
- 7 GEISELER, J. Slag Approved Materials for a better future. **Iron and Steel Slags** - **Properties and utilization** - Reports p. 9 – 23, Marseilles, 1999.
- 8 MOTZ, H.; GEISELER, J. Products of steel slags an opportunity to save natural resources. **Waste Management** 21, pp. 285-293, Pergamon, 2001.
- 9 SBRIGHI, C. N.; BATTAGIN, I. L. S. Precauções e limitações do uso de escórias como agregados na construção civil, **CPTI**, São Paulo SP, 40p, 2002.
- 10 TOSTICARELLI, J.; ANGELONE, S.; ANDREONI, R. Escoria de aceria. Estado actual de estudios sobre su utilização. In: Memoria técnica de las primeras jornadas técnicas de escorias siderúrgicas. Buenos Aires. 1985
- 11 GEYER, R.T. Estudo sobre a potencialidade de uso das escórias de aciaria como adição ao concreto. **Tese de Doutorado UFRGS**. Porto Alegre. 2001.
- 12 GEORGE; SORRENTINO. Valorization of basic oxygen steel slags, **7° ICCC**, Vol III, p. 140 a 144, Paris 1980.
- 13 FEDOTOV, V. M.; DOLINSKI, V. A.; GLUSHAKOV, Y. M. Reprocessing of steelmaking slags, In: **Steel in translation**, Vol. 27, nº4, p. 12-16, 1997
- 14 MOTZ, H.; & GEISELER, J. The steel slags Characteristics, Properties and Quality Assurance. **Iron and Steel Slags** Properties and utilization Reports pp. 149-168, 1998.
- 15 GEISELER, J.; DRISSEN, P.; KUEHN, M.; SCHREY, H. Liquid slag treatment guarantees high product quality of steel slags. **Iron and Steel Slags Properties and utilization** Reports p. 177 188, 1999.
- 16 KUEHN, M.; DRISSEN, P.; SCHREY, H. Treatment of Liquid Steel Slags. In: **2nd European slag conference** – Euroslag. Dusseldorf, 2000
- 17 ALEXANDRE, J.; BEISSER, R.; GEISELER, J.; KUEHN, M.; MOTZ, H.; JUKES, L. M.; KOLLER, W.; PIRET, J. Utilization of BOF slag in Europe meets high standards. S.d.

- 18 ANDERSON, D. M. Problems of slag handling and utilization in North America. In: Utilization of blast furnace and BOF slag – Comitee on environmental affairs. Bruxelas. 1984.
- 19 GUMIERI, A. G.; PAGNUSSAT, D. T.; DAL MOLIN, D.C.C. The use of steel slag as mineral admixture to the concrete. In: **Sustainble construction into the next millenium environmentally, friendly and innovative cement bases materials.** João Pessoa. 2000.
- 20 ROBINSON, H. L. Low energy, sustainable, materials incorporating blastfurnace and basic oxygen steel slag for highway construction and maintenance in the UK. In: 2nd European slag conference – Euroslag. Dusseldorf. 2000
- 21 THOMAS G. H. Progress in the utilization of steel slags in the UK. In: 2nd European slag conference Euroslag. Dusseldorf. 2000
- 22 AZEVEDO, C. S. Contribuição das adições minerais para a resistência à corrosão da armadura do concreto. **Dissertação de Mestrado UFG.** Goiânia. 2001
- 23 RIBAS SILVA, M. "Étude de la microestructure du béton sous l'influence de variations hygrométriques importantes". **Tese de doutorado da ENPC**. Paris: Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. 220p. 1990.
- 24 ARAUJO, A. L.; **Manual de Siderurgia** Produção. São Paulo, Editora Arte & Ciência, 1997 V.1.
- 25 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT. NBR NM 26 Amostragem de agregados 2000.
- 26 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT. NBR 10007 Amostragem de resíduos – 2004.
- 27 ASSOCIÁÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT. NBR NM 27 Redução de amostras de campo de agregados, para ensaios de laboratório – 2001.
- 28 POLESE, M.O. Estudo da expansibilidade e da microestrutura de escórias de aciaria LD e EAF. **Dissertação de Mestrado UFES (em andamento).** Vitória, ES, 2006.