

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, CRISTALOGRÁFICA E ESPECTROSCÓPICA DE ESCÓRIA DE ALTO-FORNO¹

Juliano Elvis de Oliveira², Bruno V. M. Ferreira³, Carlos M. de Freitas⁴, Edney A. Moraes⁵, Fagner C. Oliveira⁶, Alexandra A. P. Mansur⁷, Dagoberto Brandão dos Santos⁸, Herman S. Mansur⁹

O objetivo deste trabalho foi a caracterização de escória de alto-forno para estudo de viabilidade de aproveitamento na indústria de cimentos Portland. Amostras representativas foram cominuídas em gral de porcelana para redução das dimensões, sendo o material passante na peneira de 200 mesh utilizado nos ensaios. As amostras foram submetidas a análise química via úmida e também por fluorescência de raios X. A avaliação cristalográfica foi realizada por difração de raios X. Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas para avaliação morfológica. Os resultados indicaram a presença dos principais elementos nas suas formas oxidadas, tais como Si, Ca e Mg e, em menores proporções Al, Fe, Mn, S e P. O índice de basicidade foi da ordem de 0,9. As análises de difração de raios X indicaram que o material possui características de fases amorfas e cristalinas, sendo a proporção entre estas fases estimadas pelas áreas medidas no difratograma. A partir dos resultados obtidos é possível que o material em avaliação possa ser aproveitado na indústria cimenteira.

Palavras-chave: escória de alto-forno, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, cimento.

¹ 5ºEnemet – Encontro Nacional de Estudante de Engenharia Metalúrgica e Materiais
Belo Horizonte / Ouro Preto – MG – 25 a 29 de julho de 2005

² *Engenheiro Metalurgista, UFMG*

³ *Aluno de Graduação do curso de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG*

⁴ *Aluno de Graduação do curso de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG*

⁵ *Aluno de Graduação do curso de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG*

⁶ *Aluno de Graduação do curso de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG*

⁷ *Doutoranda do curso de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e Minas da UFMG*

⁸ *Professor do Depto. de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG, Doutor*

⁹ *Professor do Depto. de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG, Doutor*

Introdução

Atualmente pode-se considerar a escória como um subproduto, co-produto e, para alguns, resíduo da produção de ferro gusa. Ela possui várias aplicações, principalmente para a indústria da construção civil, não só como matéria-prima básica necessária à fabricação do cimento, mas também como adição na produção de concretos e argamassas¹.

Algumas das vantagens associadas ao uso da escória associada ao cimento estão relacionadas com o aproveitamento de um resíduo industrial, redução do consumo de energia e de matérias-primas necessárias na fabricação do cimento, bem como das emissões de gases durante o processo. Vantagens também são observadas pela obtenção de um cimento com menor calor de hidratação, maior trabalhabilidade, menor permeabilidade e com melhores características de durabilidade pela maior resistência aos ataques de sulfatos e à reação álcali-agregado^{2,3}.

As escórias possuem propriedades hidráulicas latentes e para que a escória possua estas características de hidraulicidade e reatividade é fundamental que ela se encontre no estado amorfo, ou seja, deve ser resfriada rapidamente desde o estado líquido até a temperatura de 200°C de forma brusca. Este processo de resfriamento rápido é denominado granulação. A atividade da escória vem, em grande parte, desta energia química que permaneceu aprisionada, termicamente instável à temperatura ordinária. Em contato com água e cimento Portland, a escória é capaz de hidratar-se formando os silicatos e aluminatos de cálcio hidratados^{1,4,5}.

Outro aspecto importante para o aproveitamento da escória na fabricação de cimentos está associado à sua composição química, determinante das eventuais fases cristalinas formadas. Além disso, os teores de enxofre e de minerais expansivos presentes são fatores determinantes na estabilidade do concreto armado e argamassas^{4,6}.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi caracterizar uma escória de alto-forno visando identificar a viabilidade de sua aplicação na indústria cimenteira.

Material e Métodos

Inicialmente o material foi reduzido de dimensões através uso do gral de porcelana do modo a garantir 100% do material passante na peneira # 100 mesh. Este material cominuído foi quarteado para ser encaminhado para a realização das análises.

As análises de Fluorescência de Raios X (XRF), para identificar os elementos químicos presentes na escória, incluindo os presentes na forma de traços, foram realizadas utilizando o equipamento PW 9710 mpd, da Philips.

Para quantificar os principais constituintes da escória, as amostras foram submetidas à análise química por via úmida.

Para identificação de eventuais fases cristalinas e para estimativa da quantidade de fase vítrea das amostras, espectros de Difração de Raios X (XRD). As análises foram realizadas no equipamento PW 1710, da PHILIPS.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas do material em estudo após sua dispersão em lâmina de vidro. Foi utilizado equipamento JSM 6360LV da JEOL acoplado com microsonda NORAN para avaliação de raios X característicos (EDX – Espectroscopia de energia dispersiva), que permite uma avaliação química semi-quantitativa. Antes da análise o material foi recoberto com um filme de carbono de modo a tornar a superfície da amostra condutora.

Resultados

Os resultados da análise de fluorescência de raios X estão anotados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados da Fluorescência de raios X para a amostra em estudo.

Altos teores	Médios teores	Baixos teores	Traços
Si e O	Ca	Al, Mg e Fe	S, K, P, Ti, V, Cr, Mn, Ni e Na

Os resultados da análise química do material em estudo estão indicados na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química da amostra em estudo (% em peso).

Óxido Equivalente*	Teores (%)
SiO ₂	42,6
Al ₂ O ₃	7,7
Fe ₂ O ₃	5,7
CaO	34,2
MgO	5,0
Na ₂ O	0,03
K ₂ O	1,4
S	0,06
C	1,6
PPC	1,9

* Exceto para o enxofre (S) que corresponde ao valor total.

O diagrama de difração de raios X para a amostra em estudo está mostrado na Figura 1.

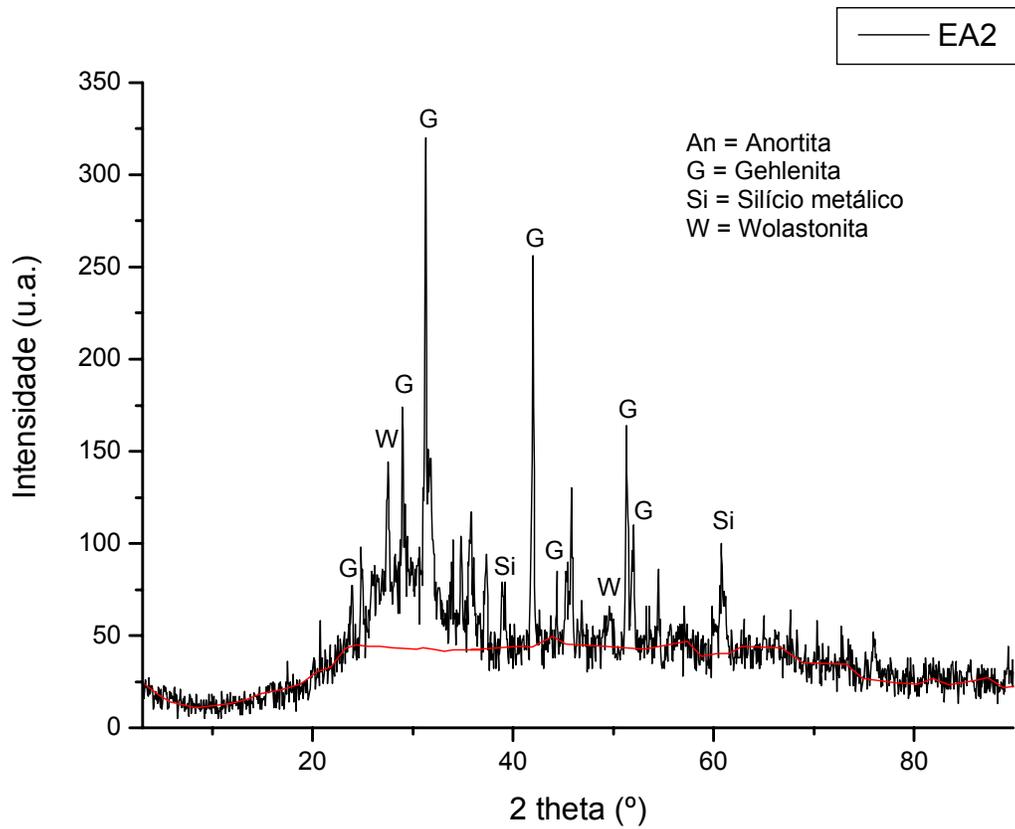


Figura 1 – Padrão de difração de raios X para a amostra em estudo.

A imagem de microscopia eletrônica de varredura obtida está mostrada na Figura 2.

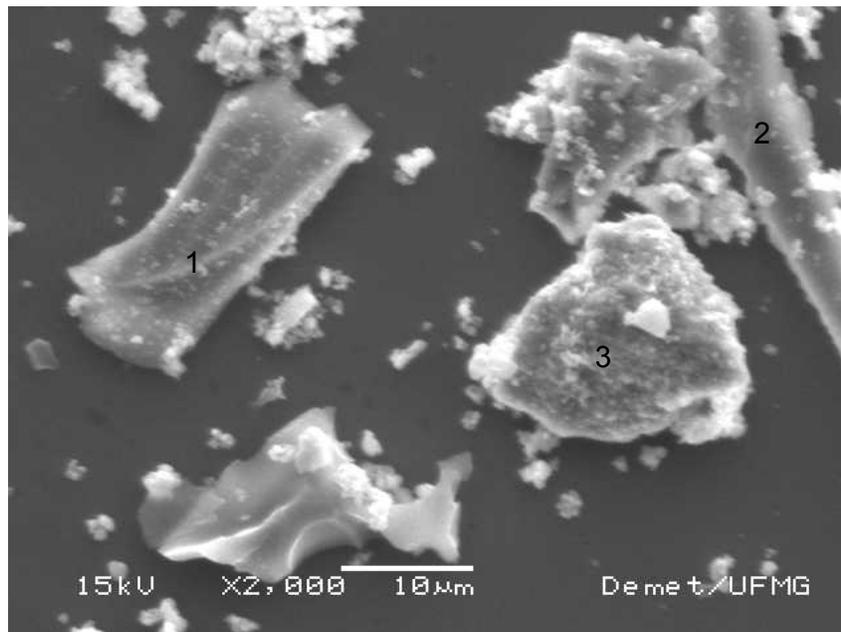


Figura 2 – Imagem do material em estudo ampliada 2000x.

Análises de espectroscopia de energia dispersiva realizada sobre as partículas identificadas como 1 e 2 na figura anterior estão mostrados nas Figuras 3 e 4 respectivamente.

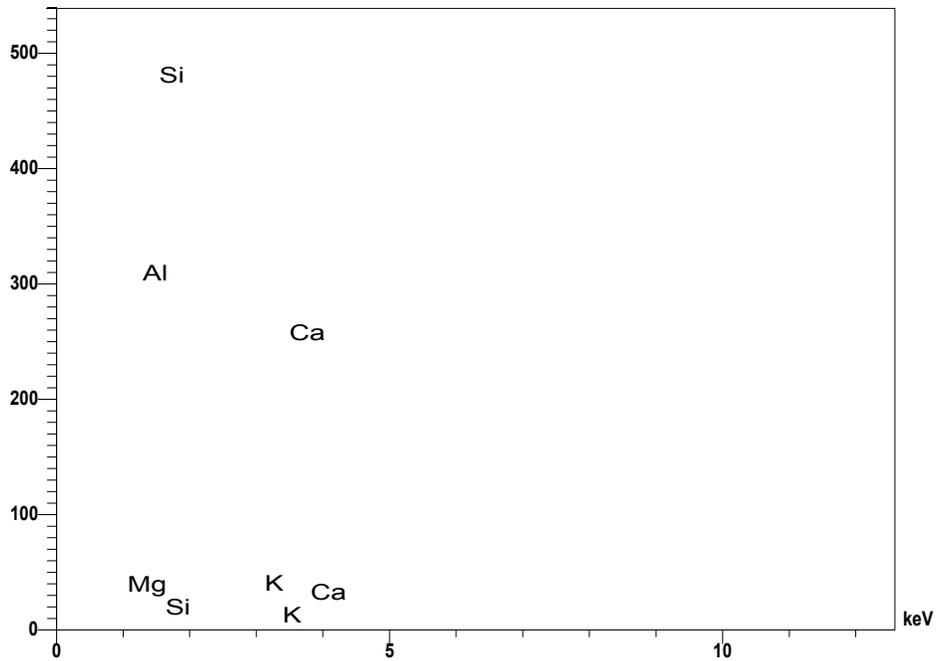


Figura 3 – Espectro de EDX para a partícula 1.

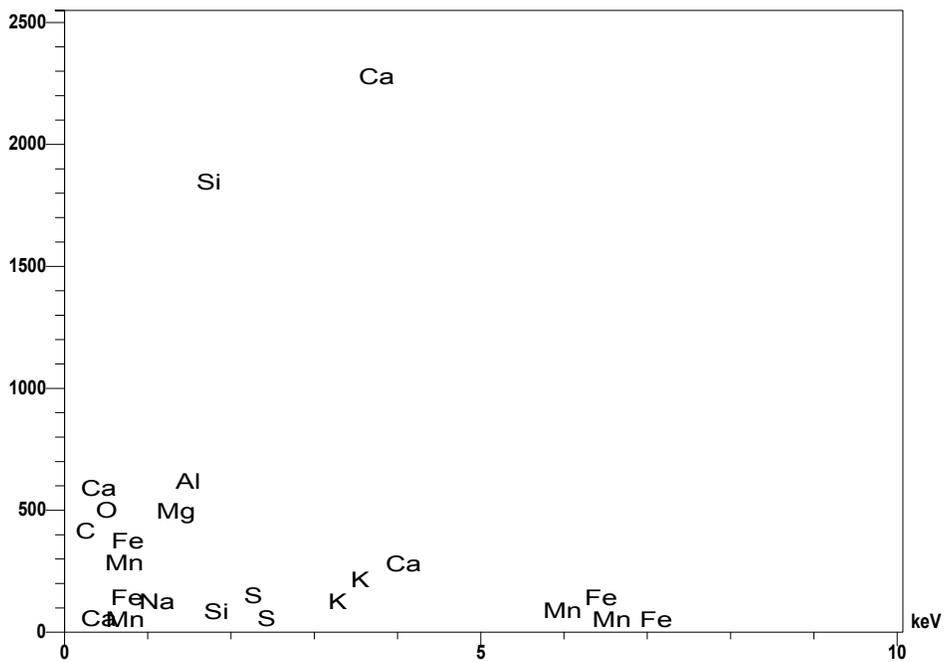


Figura 4 – Espectro de EDX para a partícula 2.

Discussões

Os resultados de fluorescência de raios X indicaram a presença dos elementos normalmente esperados considerando os componentes provenientes do minério, dos fundentes e do coque que vão formar a escória como um dos produtos da metalurgia do ferro em alto-forno.

Os principais constituintes da escória em estudo são a cal, a sílica e a alumina, sendo a soma destes elementos maior que 85% da composição total, característica de escória de alto-forno. A relação $(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$, que avalia o caráter ácido ou básico da escória, nesta escória encontra-se da ordem de 0,8, o que caracteriza uma escória de natureza ácida produzida em alto-forno a carvão vegetal.

Os valores de S total estão dentro dos limites recomendados pela ACI 233-R (Ground Granulated Blast-Furnace Slag as a Cementitious Constituent in Concrete, American Concrete Institute), isto é, compreendido entre 0,7 e 2,2% e inferior a 2,5%, conforme especificação da ASTM C989. A necessidade de limitação do teor de enxofre advém do uso deste cimento para concreto armado. Alguns compostos de enxofre, em presença de umidade e certas condições de pH, podem dar origem ao ácido sulfídrico, que por sua vez em contato com o ferro libera o hidrogênio que ao penetrar na estrutura do aço provoca fragilização por hidrogênio do mesmo⁴.

Para avaliação da fase estável da escória na composição obtida via análise química foi utilizado o diagrama de fase pseudo-ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-10\%Al}_2\text{O}_3$. A partir da Figura 5 observa-se que a estrutura estável nestas condições é a da melilita.

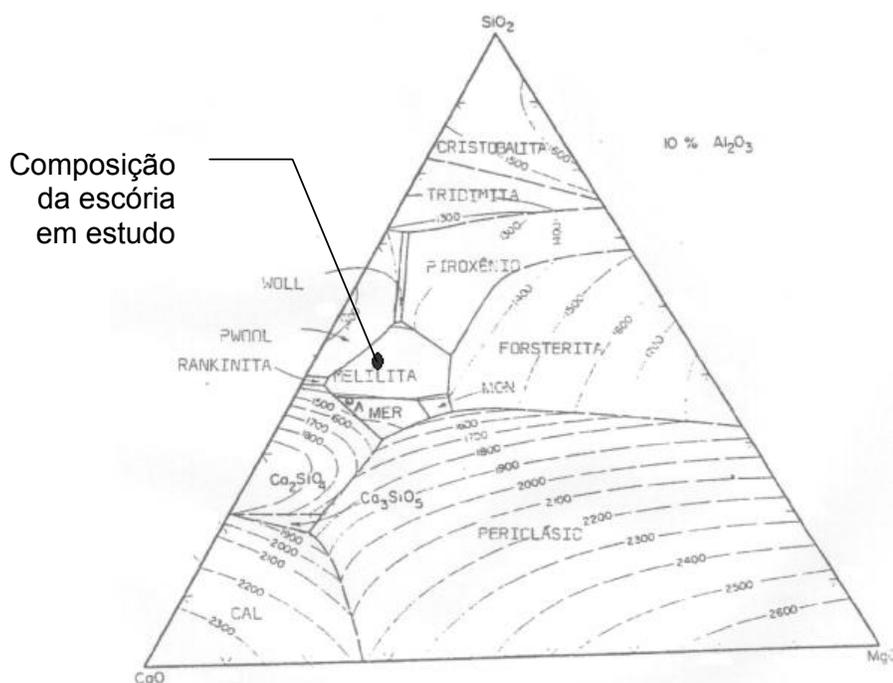


Figura 5 – Diagrama pseudo-ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-10\%Al}_2\text{O}_3$ mostrando a composição da escória em estudo.

A escória apresentou picos correspondentes às fases cristalinas anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) e wolastonita (CaSiO_3), além de silício metálico. A presença de silicatos é prevista pelo processo metalúrgico: a difícil redução da sílica faz com que ela esteja presente até elevadas temperaturas quando se combina com os óxidos de cálcio e magnésio formando silicatos. De forma similar ocorre formação dos aluminatos pela alumina não reduzida. A presença de metais na escória decorre da existência de uma interface de separação entre a escória (menos densa) e os metais presentes no gusa quando estes são coletados pelo cadinho. As fases cristalinas presentes apresentam ausência de atividade hidráulica não contribuindo para o desenvolvimento das resistências mecânicas nos sistemas cimentícios⁷.

O difratograma também permitiu uma estimativa da porcentagem de fases não cristalinas presentes na amostra. Foi obtido um valor da ordem de 80%, um pouco inferior ao usualmente recomendado, uma vez que se considera que a escória deve apresentar teor de fases vítreas superior a 90% para apresentar propriedades de reatividade satisfatórias⁴.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostram a presença de partículas com características de materiais vítreos, como pode ser verificada na partícula identificada como 1 na Figura 2, isto é uma textura suave da superfície e contornos angulares. A partícula identificada como 3, ao contrário, apresenta formas arredondadas e superfície com textura mais rugosa, típicas dos materiais cristalinos. Estes resultados estão de acordo com as informações obtidas via XRD, que indica a presença de fases cristalinas e amorfas no material em avaliação⁸.

A análise de EDX indicou os mesmos principais componentes (Si, Ca e Al), além de outros elementos já detectados via XRF e via úmida (Mg, Fe, S, K e Na).

Para avaliação da hidráulica da escória em avaliação foram utilizadas algumas fórmulas propostas na literatura. Os índices obtidos estão anotados na Tabela 3 juntamente com as fórmulas utilizadas na sua determinação^{4,9}.

Tabela 3 – Fórmulas para avaliação de hidráulica com os valores de referência para um bom desempenho da escória com os valores obtidos para a escória em estudo.

Item	Fórmula	Valor Recomendado para bom Desempenho	Escória em Avaliação
1	CaO/SiO_2	1,3 - 1,4	0,8
2	$(\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2$	> 1,4	0,9
3	$(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$	1,0 – 1,3	0,8
4	$(\text{CaO} + 0,56 \text{Al}_2\text{O}_3 + 1,4 \text{MgO}) / \text{SiO}_2$	$\geq 1,65$	1,07
5	$(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2$ ^a	$\geq 1,0$	1,1

^a Fórmula prevista na NBR 5735 (Cimento Portland de alto forno).

Os resultados desta avaliação teórica refletem claramente a característica ácida da escória, apresentando, de modo geral, valores abaixo dos recomendados para um bom desempenho como substituto do cimento para utilização em cimentos de alto-forno.

Estas fórmulas refletem a importância da razão Ca/SiO_2 no desenvolvimento da reatividade de uma escória. De modo geral, a atividade hidráulica aumenta com o aumento nos teores de CaO , Al_2O_3 e MgO e reduzem com o aumento do SiO_2 . Isto decorre do fato da maior insolubilidade dos vidros que contêm maiores teores de SiO_2 , quando comparados com os que apresentam valores crescentes de CaO , pelo caráter deformador do reticulado do Ca . Existe, no entanto, um limite para o aumento no teor de CaO pela dificuldade de granulação da escória e redução do caráter amorfo^{4,7}. Desta forma, escórias de alto-forno básicas tendem a ser mais adequadas do que as ácidas como matéria-prima para a indústria cimenteira, como pode ser verificado na Figura 6.

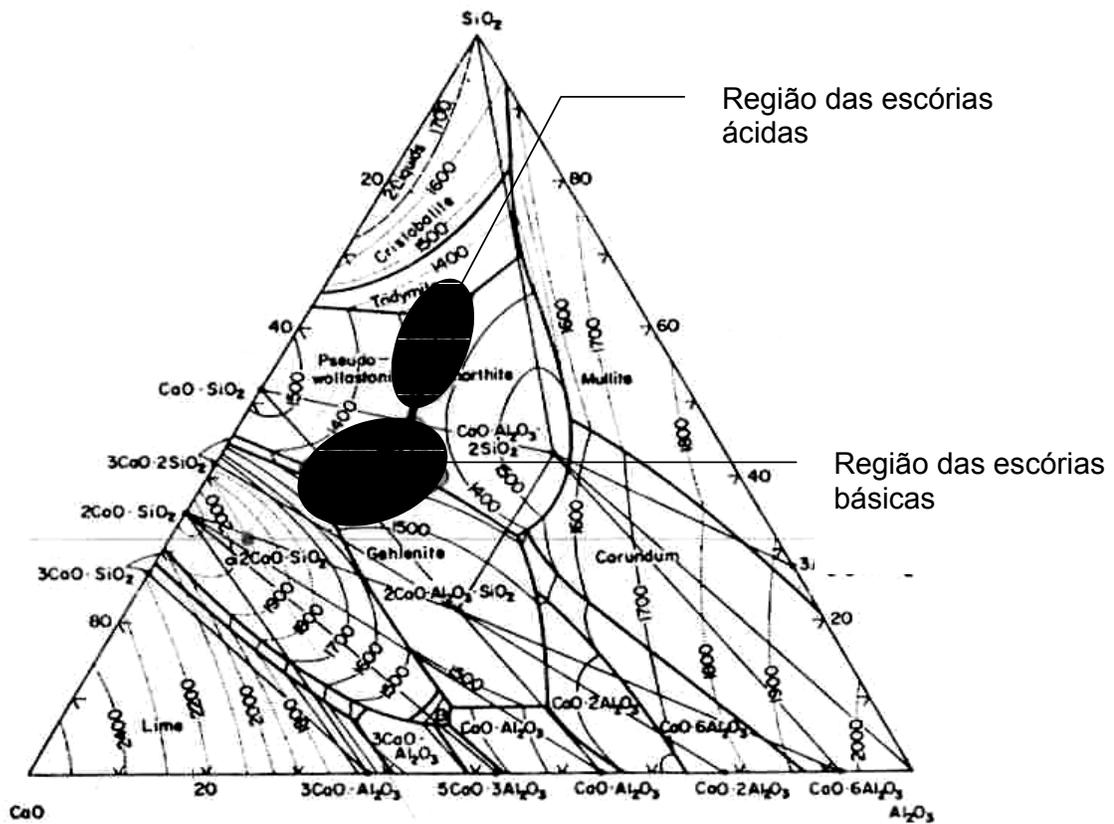


Figura 6 – Diagrama ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostrando as regiões das escórias ácidas e básicas normalmente utilizadas em altos fornos.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, a escória em avaliação apresenta algum potencial para a utilização na indústria cimenteira. Considera-se que o estudo através de resistências mecânicas seja fundamental para comprovação de sua hidraulicidade e determinação dos eventuais percentuais de utilização deste material.

Referências Bibliográficas

- 1 GOMES, A. M. Aplicação da Escória de Alto-Forno na Indústria da Construção Civil. In: JACOMINO, V. M. F.; CASTRO, L. F. A.; RIBEIRO, E. D. L.; LEÃO, M. M. D.; SOUZA, C. M. S.; GOMES, A. M.; ALMEIDA, M. L. B.; LOPES, L. E. F. **Controle Ambiental das Indústrias de Ferro-Gusa em Altos Fornos a Carvão Vegetal**. Belo Horizonte: Projeto Minas Ambiente, 2002. cap. 8, p. 199-238.
- 2 MURGIER, S.; ZANNI, H.; GOUVENOT, D. Blast Furnace Slag Cement: a ^{29}Si and ^{27}Al NMR Study. **C. R. Chimie**, v. 7, p. 389-394, 2004.
- 3 HOGAN, F.; MEUSEL, J. Breathing Easier with Blast Furnace Slag. **Cement Americas**, Jul 1, 2001. 3 p. Disponível em: <<http://cementamericas.com/maganizearticle.as?magazinearticleid=11899&...>>. Acesso em: 26/09/03.
- 4 PAL, S. C.; MUKHERJEE, A.; PATHAK, S. R. Investigation of Hydraulic Activity of Ground Granulated Blast Furnace Slag in Concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1481-1486, 2003.
- 5 KONSTA-GDOUTOS, M. S.; SHAH, S. P. Hydration and Properties of Novel Blended Cements Based on Cement Kiln Dust and Blast Furnace Slag. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1269-1276, 2003.
- 6 VALDEGORIN, E. Y. L. Características Químicas dos Cimentos Portland: Uma Abordagem Química. **A Construção São Paulo**, v. 1869, p. 13-16, 1983.
- 7 BATTAGIN, A. F. **Contribuição ao Conhecimento das Propriedades do Cimento Portland de Alto-Forno**. São Paulo: ABCP, 1988.
- 8 ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação do teor de escória granulada de cimento Portland de alto forno**. NBR 5754. Rio de Janeiro, 1977.
- 9 ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland de alto-forno**. NBR 5735. Rio de Janeiro, 1987

Abstract

The aim of this paper was the characterization of a ground granulated blast furnace slag in order to evaluate the use of this material in cement industry. The samples were ground until 100% passing a 200 mesh sieve. The chemical elements were evaluated by XRF and chemical analyses by titration route were carried out to quantify the major constituents. XRD essays were conducted to crystallographic characterization. Also, XRD patterns allowed us an estimative of the amount of glassy phase on the sample. SEM images were also obtained for morphological evaluation of slag particles. Chemical results have indicated Si, Ca, and Al as major chemical elements. The ratio of the mass of CaO plus MgO over the mass of SiO₂ was 0.9. XRD patterns have indicated that slag consisted of a glassy phase with some peaks due crystalline phases. We can conclude that the material under evaluation has potential application in cement industry.

Key-words: blast furnace slag, x-ray diffraction, scanning electron microscopy, cement