

ESCÓRIA DE ACIARIA LD PARA USO COMO CORRETIVO AGRÍCOLA*

Wilton Pacheco de Araújo¹
Mônica Marques Caetano de Lima²
Luciana Cerqueira Souza Solimani³

Resumo

A siderurgia gera grandes volumes de escória de aciaria como coproduto e precisa incrementar o aproveitamento desse material em novos processos para evitar a disposição em aterros, aumentando a competitividade do setor. Este estudo tem como objetivo caracterizar a escória de aciaria LD da Usiminas em Ipatinga-MG, buscando avaliar o seu potencial para uso como corretivo agrícola e fonte de nutrientes para agricultura. Foram utilizadas técnicas analíticas tradicionais e microscopia para determinar suas principais características. Os resultados mostraram que uma etapa a mais de separação por peneira (2 mm) no processo rotineiro de remoção de metálicos é possível produzir um produto com características químicas e granulométricas estáveis para se constituir um corretivo agrícola comercial. O material apresenta características superiores aos corretivos tradicionais, pois além de corrigir o pH, fornece nutrientes importantes para a agricultura. O processo mais lento de hidratação dos silicatos e de liberação dos nutrientes pode ser interessante para o fornecimento progressivo desses compostos dando longevidade ao corretivo, reduzindo potencialmente o custo de aplicação.

Palavras-chave: Escória LD; Corretivo agrícola; Escória de aciaria; Resíduos siderúrgicos

LD SLAG AS SOIL ACIDITY CORRECTIVE

Abstract

Steelmaking industry generates large volumes of LD slag as co-product and needs to increase their usage to avoid landfilling, increasing the sector's competitiveness. The aim of this study is to characterize LD slag from Ipatinga site of Usiminas in order to evaluate its potential as soil acidity corrective and as source of nutrient in agriculture. It was used traditional analytical methods and microscopy to extract main features of LD slag. Additional separation process using a 2 mm sieve in ordinary process of metal removal from slag can be possible to produce a commercial product with adequate chemistry and stable particle size distribution to be used as soil acidity corrective. In addition, this product can be an important source of nutrients for plants. The slow kinetics of silicates hydration, with a gradual release of nutrients, should be interesting for increasing the longevity of the corrective, potentially reducing application costs.

Keywords: LD slag; Soil acidity corrective; Siderurgical waste.

¹ Engenheiro Químico, M.Sc., Pesquisador, Centro de Tecnologia, Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.

² Engenheira Química, M.Sc., Pesquisadora, Centro de Tecnologia, Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.

³ Química, D.Sc., Pesquisadora, Centro de Tecnologia, Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Uma siderúrgica gera em torno de 100 kg de escória LD por tonelada de aço líquido produzido. Esse é um número bastante elevado quando se pensa na sustentabilidade do processo siderúrgico. Portanto, desenvolver aplicações sustentáveis para o uso da escória é uma necessidade fundamental.

No Brasil, a aplicação mais comum é como base e sub-base para pavimentação de rodovias, lastro ferroviário, contenção de encostas e aterro. No resto do mundo as aplicações são mais diversificadas incluindo o uso para a fabricação do cimento e fertilizantes.

Buscando melhorar a sustentabilidade do processo, a Usiminas vem desenvolvendo pesquisas e implementando práticas para aumentar o grau de aproveitamento da escória LD. Vários estudos vêm sendo desenvolvidos para ampliar o uso da escória para a fabricação de elementos construtivos como tijolos, cerâmicas, incorporação à mistura do cimento e fertilizantes, o que resultou em algumas patentes: “Processo para utilização de escória de aciaria LD em processo de sinterização para a produção de fertilizantes agrícolas termofosfatados” [1]; “Processo de fabricação de termofertilizantes a partir de escória líquida de aciaria a oxigênio” [2] e “Processo para obtenção de mistura para pavimentação à base de escórias e produtos carboquímicos” [3] e “Processo para obtenção de vidro negro e vitrocerâmica escura a partir de escória de aciaria” [4].

O uso da escória de aciaria em substituição ao calcário produzido a partir da lava vem ganhando força em função dos impactos ambientais gerados pela mineração do calcário e a emissão do CO₂ e do baixo custo da escória. Silva, 2009 [5], produziu um trabalho de referência sobre o tema mostrando os vários aspectos do mercado de calcário no Brasil. Muitos estudos têm sido realizados com sucesso sobre a avaliação do desempenho da escória na agricultura, especialmente como corretivo agrícola [6-9].

Um parâmetro fundamental para o corretivo de solo é o Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT), que é o produto entre o Poder de Neutralização (PN [%]) e a Reatividade (RE [%]), que depende da granulometria [10,11].

Magalhães (2012) [6] analisou recentemente o comportamento de duas espécies de eucalipto em solo com elevados teores de manganês. Adicionando escória de aciaria ao solo conseguiu-se imobilizar o manganês reduzindo a fração fitodisponível. Observou-se que a escória propiciou um maior desenvolvimento para a planta, aumentando a produção de massa seca através da redução da biodisponibilidade de metais no solo.

A escória de aciaria LD tem um papel importante como fonte de cálcio (Ca) e magnésio (Mg), pois somente uma fração desses elementos presentes no solo está disponível para as plantas [12]. O cálcio é um dos chamados macronutrientes secundários junto com o magnésio e o enxofre (S). Os efeitos indiretos do cálcio são tão importantes quanto ao seu papel como nutriente. O cálcio promove a redução da acidez do solo, melhora o crescimento das raízes, aumento da atividade microbiana, aumento da disponibilidade de molibdênio (Mo) e de outros nutrientes. Reduzindo a acidez do solo, diminui a toxidez do alumínio (Al), cobre (Cu) e manganês (Mn). Plantas que apresentam altos teores de cálcio resistem melhor à toxidez destes elementos [13]. A escória LD contribui também com fósforo (P) e silício (Si) como nutrientes [14].

Esse estudo tem por objetivo apresentar as principais características da escória de aciaria LD da Usiminas, buscando avaliar o seu potencial para do uso como corretivo agrícola e fonte de nutrientes para agricultura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A escória analisada foi proveniente dos convertedores LD da unidade industrial da Usiminas em Ipatinga MG, depois de resfriada e processada para a retirada de metais com peneiras e separadores magnéticos, sendo classificada como a fração menor que 25,4 mm, não magnética.

A determinação da composição química elementar foi realizada utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX), modelo S8 Tiger da Bruker e um espectrômetro de plasma acoplado indutivamente (ICP) modelo DV7300, da PerkinElmer. O carbono e o enxofre foram determinados com analisadores específicos com detecção por infravermelho (IR), modelos CR412 e TRUSPC S, da Leco. O cálcio e o ferro total foram analisados pelos métodos clássicos de via úmida (VU). Embora tenha se utilizado de técnicas analíticas que detectam elementos químicos, todos os elementos foram expressos na forma do composto mais estável para esse tipo de material, em geral os óxidos.

A presença de óxidos, hidróxidos e carbonatos de Ca e Mg e a hidratação dos silicatos foi investigada com a técnica de termogravimetria acoplada a um espectrômetro de massa (TG-MS), modelo STA449 F3 Jupiter e QMS 403 (quadrupole mass spectrometer) fabricado pela NETZSCH.

Para a detecção das fases cristalinas, a amostra foi pulverizada e analisada por um espectrômetro de difração de raios X, modelo B8 Advance, fabricado pela Bruker. Materiais amorfos não são detectados por essa técnica.

A avaliação da morfologia das partículas e a identificação de alguns compostos foram realizadas em amostras embutidas e polidas sem água por meio de microscopia ótica utilizando um Microscópio Zeiss modelo M2M e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado com EDS (Energy Dispersive Spectrometry).

A análise do Poder de Neutralização (PN) foi realizada utilizando técnicas clássicas de via úmida [11]. A reatividade do corretivo (RE) é calculada da seguinte maneira: reatividade zero para a fração retida na peneira ABNT 10 (2 mm). Estas partículas não têm efeito corretivo no período de 3 meses; reatividade 20% para a fração [%] que passa na peneira ABNT 10 e fica retida na peneira ABNT 20 (0,83 mm); reatividade 60% para a fração [%] que passa na peneira ABNT 20 e fica retida na peneira ABNT 50 (0,30 mm); reatividade 100% para a fração [%] que passa na peneira ABNT 50. O PRNT é calculado pelo produto do PN[%] pelo RE[%] dividido por 100.

A avaliação da toxicidade da escória foi baseada no ensaio de classificação de resíduos segundo a norma ABNT 10.004 [15].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Granulometria

A análise granulométrica do material como é gerado no pátio de processamento apresenta boa repetibilidade o que pode ser um bom sinal para um fornecimento estável. Aproximadamente metade do material passante na peneira de 25,4 mm atende a especificação imposta pelo Ministério da Agricultura (tabela 3) que exige que todo o material seja menor do que 2 mm.

A tabela 1 simula a introdução de uma peneira de 2 mm no processo normal de remoção de metálicos para comparar com os requisitos mínimos exigidos pelo Ministério da Agricultura para um corretivo de acidez do solo. Observa-se que essa especificação é atendida com folga e que a única intervenção no processo normal de remoção de metálicos que precisa ser feita para a produção do corretivo é a introdução de um peneiramento para produzir a fração menor do que 2 mm.

Tabela 1. Distribuição granulométria da escória LD com corte em 2 mm

Peneiras		Especificado Passante *	Obtido Passante
ABNT	Malha [mm]	[%]	[%]
10	2	100	99,4
20	0,84	70	87,6
50	0,30	50	60,5

* Segundo o Ministério da Agricultura [10]

3.2 Composição Química Elementar

A tabela 2 apresenta a composição química dos principais elementos da escória. A soma de CaO e MgO ultrapassa 50 % o que posiciona esse material com excelentes características diante dos requisitos mínimos estabelecidos pelo Ministério da Agricultura para um corretivo de acidez do solo. Além de serem nutrientes importantes, o CaO e MgO se hidratam formando hidróxidos solúveis em água, elevando o pH. O pH alto e a presença de Ca^{+2} e Mg^{+2} solúveis reduzem a solubilidade e a toxicidade do Al, Mn e Fe presentes no solo [16,17].

Ressalta-se também a presença de fósforo que é um elemento fundamental para a nutrição das plantas. Esse fósforo encontra-se dissolvido na matriz sólida com o CaO e torna-se facilmente solúvel e disponível para as plantas. Estudos anteriores desenvolvidos pela Usiminas em conjunto com a Universidade Federal de Viçosa mostraram em testes experimentais que essa solubilidade do fósforo foi marcante no desenvolvimento vegetal [1].

Tabela 2. Composição elemental média expressa na forma de óxido mais estável [%]

Técnica	VU	ICP	VU	FRX	FRX	FRX	FRX	FRX	FRX	IR	IR
Elemento	CaO	MgO	Fet	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	C	S
[%]	42,0	9,56	23,0	8,71	1,68	0,02	1,33	3,42	0,36	0,31	0,07

3.3 Compostos Cristalinos

A figura 1 apresenta o difratograma da escória com a sugestão das principais fases cristalinas presentes: Wustita (FeO), Larnita (2CaO.SiO₂), Srebrodolskita (2CaO.Fe₂O₃), Óxido de cálcio e ferro (CaO.FeO), Portilandita (Ca(OH)₂), Calcita (CaCO₃) e Carbono grafitico (C). Observa-se que os picos referentes à fase FeO encontram-se alargados. Isso significa que essa fase contém outros compostos dissolvidos como o CaO, MgO, MnO e P₂O₅ formando uma solução sólida.

Foi realizado um ajuste de Rietveld para a determinação da concentração de cada fase cristalina. A quantidade de fase amorfa foi estimada através da calibração do sistema utilizando-se de fases com concentrações conhecidas. Utilizou-se a análise termogravimétrica para fornecer informações precisas sobre o teor de portilandita (Ca(OH)₂) e calcita (CaCO₃). A fração cristalina estimada está em torno de 43 %.

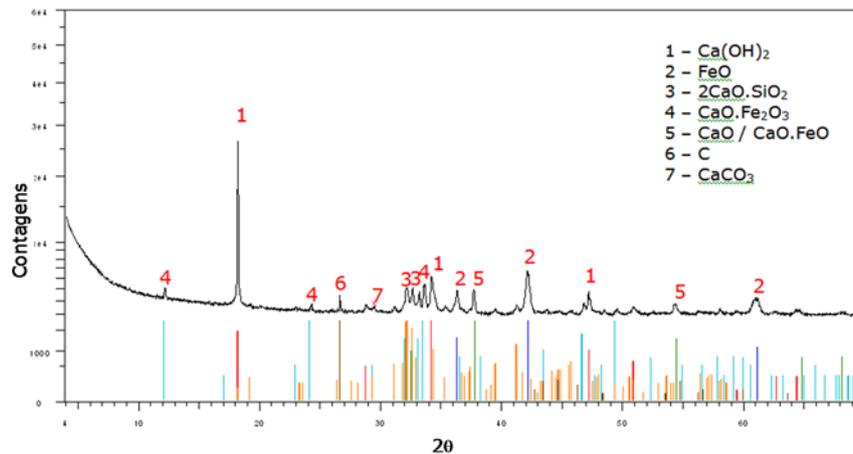


Figura 1. Principais fases cristalina por Difração de raios X.

3.4 Análise Térmica

A análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) com a detecção de gases liberados pela espectrometria de massa (MS) foi utilizada como técnica auxiliar para identificar e quantificar compostos presentes na amostra de escória.

A figura 2(A) apresenta o termograma da escória sob atmosfera de argônio. Registra-se a perda de massa da escória em função da temperatura (TG) e sua derivada (DTG), que representa a velocidade de perda de massa. Os gases liberados desse processo foram analisados por um espectrômetro de massas e o registro das massas 18 Da (corresponde à massa da H₂O) e 44 Da (corresponde à massa do CO₂) geraram as curvas MID (Multi Ion Detection). A curva de DTG permite identificar com mais clareza picos correlacionados com os fenômenos de desidratação e decarbonatação. O pico mais intenso ocorre próximo a 480°C e refere-se à decomposição do hidróxido de cálcio – Ca(OH)₂ liberando água, como é visto na curva MID de massa 18 Da. Observa-se que esse pico tem um pequeno ombro em temperatura mais baixa (ca. 420°C) que possivelmente deve estar correlacionado à decomposição de hidróxido de magnésio – Mg(OH)₂.

Observa-se na curva de TG uma perda contínua de massa entre 100°C a 400°C, possivelmente associada à desidratação dos silicatos. Essa informação é confirmada pela curva MID 18 Da. Normalmente, a temperatura de saída de água da amostra é determinada pela energia de ligação da água na estrutura cristalina da molécula. No caso de silicatos que tendem a formar fase vítrea, não existe uma estrutura cristalina definida e, portanto, não existe uma energia característica específica de uma ligação água-cristal. As moléculas de água estão ligadas aos silicatos de forma dispersa e contínua com diferentes níveis de energia, gerando uma faixa de temperatura onde a água é liberada. No entanto, percebe-se pequenos picos (ca. 280°C e 340°C), mais nítidos na curva MID 18 Da, que devem corresponder a presença de alguns silicatos na forma cristalina, como silicato dicálcico (2CaO.SiO₂) e tricálcico (3CaO.SiO₂), identificados pela difração de raios X e microscopia ótica, respectivamente. A existência de silicatos cristalinos sugere que a energia de ligação da água nesses compostos seja bem definida e, portanto, tenha uma temperatura de decomposição também bem definida.

As reações de hidratação de silicatos de cálcio como 2CaO.SiO₂ ou 3CaO.SiO₂, representado de forma reduzida como C₂S e C₃S, respectivamente, geram o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) como subproduto, conforme as reações (1) e (2) [18,19]:



Como o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é muito solúvel em água, sua presença no solo eleva o pH do meio e aumenta a disponibilidade de Ca^{+2} para as plantas. A cinética de hidratação para o C_2S é diferente da C_3S : 70% do C_3S se hidrata nos primeiros 28 dias e o restante leva praticamente um ano, enquanto que o C_2S possui uma velocidade bem menor de hidratação, ou seja, 30% se hidrata em 28 dias e 90% em um ano [19]. A escória de aciaria analisada neste estudo possui maior quantidade de C_2S do que de C_3S , como pode ser visto na difração de raios X e na análise por microscopia ótica.

Esse processo mais lento de liberação de cálcio e aumento de pH pode ser bastante interessante para o fornecimento de nutrientes de forma progressiva para a planta, garantindo uma estabilidade de aplicação e longevidade ao corretivo. Esse comportamento precisa ser validado em experimentos de campo, mas potencialmente pode reduzir o custo de aplicação do corretivo.

Na figura 2(A) observa-se um pico na curva de DTG (ca. 700°C) que está associado a decomposição do carbonato de cálcio liberando CO_2 . Isso é confirmado pela curva MID 44 Da. O carbonato de magnésio se decompõe a uma temperatura um pouco menor do que o de cálcio e poderia ser percebido também pela análise da DTG. Os carbonatos são formados nas amostras após a captura do CO_2 atmosférico, num processo mais longo de exposição.

As quantidades de carbonatos e de silicatos hidratados dependem do tempo de exposição da escória na atmosfera, temperatura e grau de umidade a que foram sujeitos durante sua história. Eles revelam de algum modo a idade do material ao longo do processo de envelhecimento, cura ou estabilização. As escórias mais novas têm, portanto, um maior poder como corretivo agrícola e fornecedor de nutrientes.

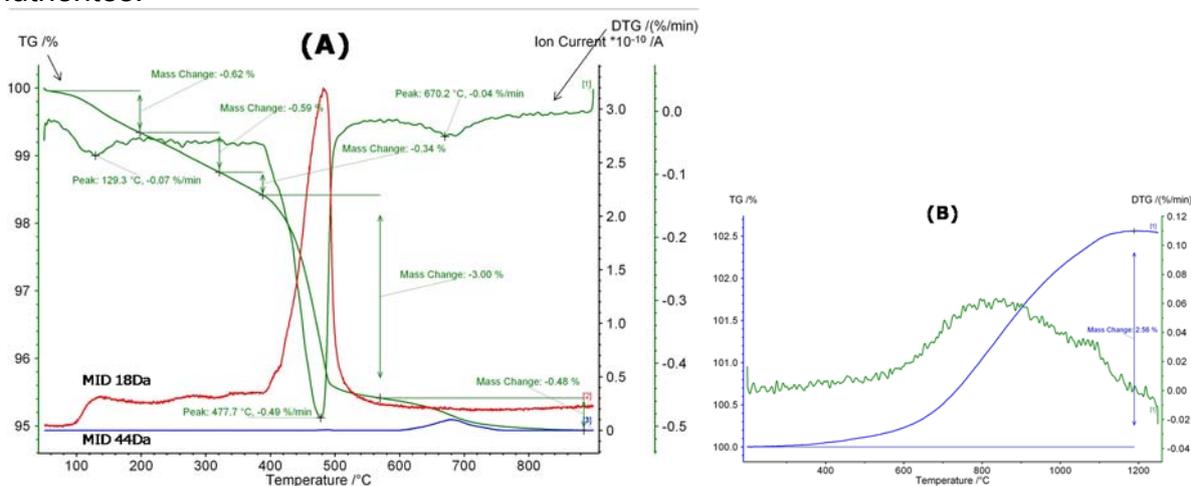


Figura 2. (A) Análise termogravimétrica da amostra de escória em atmosfera de argônio e detecção de gases por espectrometria de massa (MID 18 Da e MID 44 Da). (B) Análise termogravimétrica em atmosfera de ar sintético, após remoção de H_2O e CO_2 em atmosfera inerte.

A figura 2(B) apresenta o termograma da escória, sob uma atmosfera de ar sintético, após o ensaio de remoção de H_2O e CO_2 em atmosfera inerte. O objetivo é promover a oxidação do Fe^0 e FeO , obtendo uma informação adicional sobre a presença de ferro oxidável para complementar a caracterização química. Portanto, o ganho de massa registrado na curva de TG vem do aumento de oxigênio incorporado ao Fe^0 e FeO para formar a forma mais oxidada de ferro, Fe_2O_3 .

Essa técnica deve levar em consideração que se a amostra contém carbono grafítico, ele também será oxidado gerando uma perda de massa. Essa

compensação precisa entrar nos cálculos para uma correta estimativa dos compostos de ferro.

Baseado nas informações de termoanálise chegou-se a estimativa da concentração dos seguintes compostos: $\text{Ca(OH)}_2 = 12,3\%$; $\text{CaCO}_3 = 0,98\%$ e $\text{FeO}^* = 24,7\%$. O FeO^* estimado incorpora o Fe° mais o FeO e por isso ele ultrapassa o valor de ferro total analisado por via úmida.

3.5 Microscopia

O uso da microscopia ótica e eletrônica permite visualizar e identificar as principais fases, cristalinas ou amorfas, presentes na amostra. A análise da microestrutura da amostra e a distribuição dos elementos nelas são importantes para entender os processos de dissolução e liberação dos nutrientes para meio.

3.5.1 Microscopia ótica

As fotomicrografias da figura 3 mostram uma variedade de morfologia presente nessas partículas que são produzidas por diferença na composição química e história térmica do material. Pode-se observar o tamanho das fases e a estrutura de poros que serão responsáveis pelo padrão de fragmentação do material durante o processo de hidratação, envelhecimento e liberação dos nutrientes.

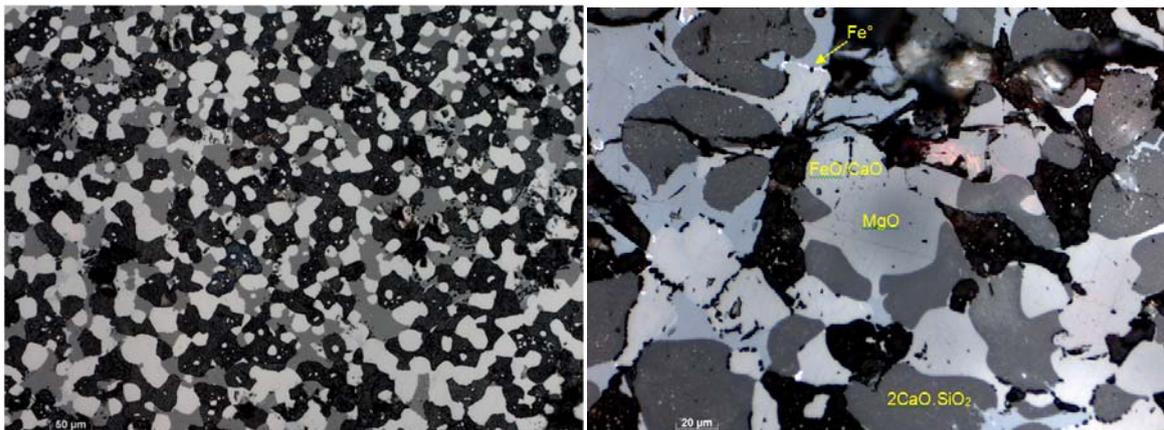


Figura 3. Fotomicrografia da escória LD.

No processo de resfriamento da escória, a primeira fase que se precipita é o MgO , seguido da larnita (2CaO.SiO_2) e depois a wustita (FeO). Essa sequência de precipitação acaba por desenhar a morfologia das fases observadas por microscopia. A larnita aparece como uma fase mais escura com formas arredondadas. A fase da wustita tem uma coloração mais clara, rosada formando uma solução sólida com outros óxidos como o CaO , MnO e MgO . O MgO aparece como uma mancha mais escura que, de forma gradual e contínua, vai sendo envolvido pelo FeO que tende a dissolver por difusão a partícula original de MgO precipitada (figura 3). O ferro metálico é uma fase brilhante, encontrada na fronteira das outras fases.

3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A análise por MEV-EDS permitiu identificar as estruturas do silicato dicálcico, contendo fósforo em solução sólida. O óxido de magnésio, que termodinamicamente é o primeiro óxido a se precipitar, tende a ser dissolvido pela wustita (FeO) contendo

também o MnO. O ferro e o manganês tendem a difundir para dentro de uma partícula de MgO se concentrando na borda das partículas. Isso pode ser facilmente identificado nas figuras 3 e 4 onde se nota um gradiente tonal em torno de uma partícula. Os tons claros ricos em ferro e manganês e o tom mais escuro rico em magnésio. A última fase a solidificar é uma matriz contendo óxidos de Ca, Fe, Al. A figura 4 mostra o mapeamento dos principais elementos em suas estruturas respectivas. Ao se iniciar o processo de hidratação, os compostos gerados aumentam de volume produzindo trincas e rachaduras nessa estrutura viabilizando o acesso da água que solubiliza os nutrientes para as plantas.

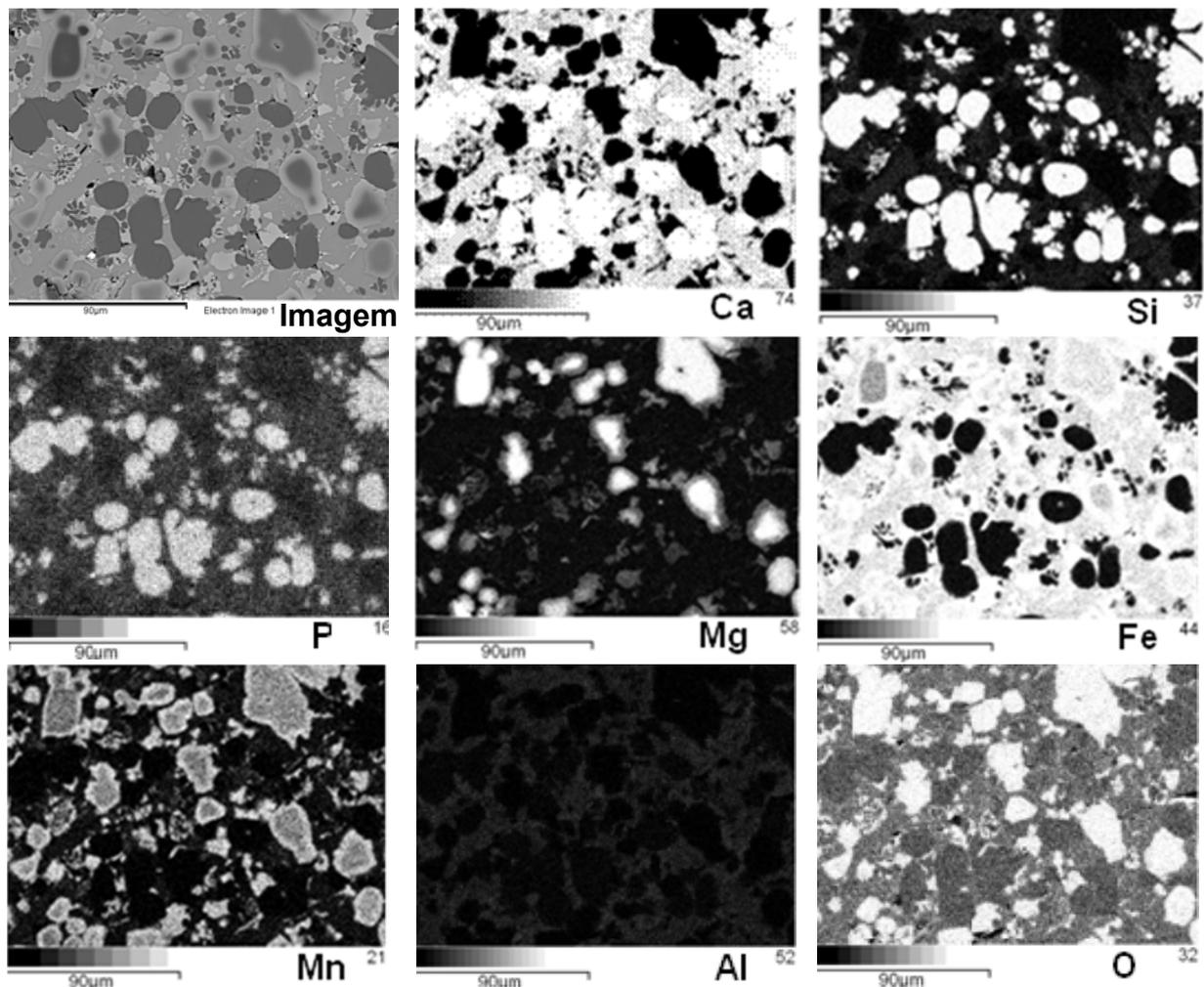


Figura 4. Análise de mapeamento de elementos em microestrutura da escória de LD.

3.6 Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT)

O PRNT é o produto do Poder de Neutralização (PN) com a Reatividade (RE). A reatividade é uma função da granulometria e foi calculada como 79,1%. O poder de neutralização foi analisado em laboratório conforme metodologia padrão [11], alcançando o resultado de 124%. Isso significa que a escória tem um poder de neutralização 24% maior do que o carbonato de cálcio puro. Esse valor diluído pela umidade de 11 % usualmente encontrada na escória se reduz a um PN de 111,7% e um PRNT de 88,3%.

A escória de aciaria atende plenamente os requisitos legais mínimos do Ministério da Agricultura (tabela 3) para ser classificada como material corretivo de acidez. É

comparável perfeitamente aos corretivos comerciais disponíveis no mercado, apresentando vantagens em relação a eles por ter excelentes valores de PRNT, Ca e Mg, além de ser fonte de P e Si.

Tabela 3. Requisitos legais mínimos do Ministério da Agricultura [5] comparado com a escória LD

Material corretivo de acidez	PN [%] Mínimo	(CaO +MgO) [%] Mínimo	PRNT [%] Mínimo
Calcário agrícola	67	38	45
Calcário calcinado agrícola	80	43	54
Cal hidratada agrícola	94	50	90
Cal virgem agrícola	125	68	120
Outros corretivos de acidez	67	38	45
Resultados da escória de aciaria LD	111,7	52	88,3

3.7 Aspectos Ambientais (NBR10004)

A avaliação dos aspectos ambientais foi realizada através de ensaios descritos na norma NBR10004 [15], que classifica os resíduos quanto a sua periculosidade. Nela são analisados os aspectos de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, patogenicidade e toxicidade através dos ensaios de lixiviação e solubilização.

Os resultados mostram que a escória não oferece perigo ou gera impactos ambientais negativos.

A escória quando em contato com a água resulta num pH em torno de 12,36, o que faz com que o Mn^{+2} , Fe^{+2} e Fe^{+3} precipitem na forma de hidróxido. A elevação do pH pela escória tende a precipitar os metais pesados e deixá-los indisponíveis para as plantas. Estudo realizado por Magalhães (2012) [6] mostrou que a utilização de escória na cultura do eucalipto foi eficiente para reduzir a biodisponibilidade do Mn e outros metais, além de melhorar a produção de matéria seca das espécies.

4 CONCLUSÃO

A escória de aciaria LD da Usiminas pode se transformar facilmente num produto comercial para ser utilizado como corretivo agrícola. Basta adicionar um peneiramento para selecionar o material menor do que 2 mm dentro do processo de remoção de metais realizado rotineiramente pela empresa. Os resultados obtidos nesse estudo mostram que se pode produzir um material com características estáveis de granulometria e químicas para se constituir um produto final.

Quimicamente a escória possui excelentes características como corretivo agrícola, além de ser fonte de nutrientes importantes para as plantas como o cálcio, magnésio, fósforo e silício. Atende plenamente os requisitos legais mínimos do Ministério da Agricultura como corretivo de acidez, com ótimo poder de neutralização que supera muitos produtos já estabelecidos no mercado.

A cinética de hidratação mais lenta, característica do silicato dicálcico ($2CaO.SiO_2$), com liberação progressiva do $Ca(OH)_2$, pode ser interessante para reduzir os custos de aplicação do corretivo.

Do ponto de vista ambiental, não se encontrou nos ensaios de solubilização ou lixiviação, nenhum metal pesado ou elemento que trouxesse riscos à saúde humana ou ao meio ambiente.

REFERÊNCIAS

1. Pimenta HP, Tonelli EA, Azevedo JC, inventores; INPI, editor; USIMINAS, depositante. Processo para utilização de escória de aciaria LD em Processo de sinterização para a produção de fertilizantes agrícolas termofosfatados. Brasil patente PI9501458-6 A. 08 ago 1997.
2. Tonelli EA, Pimenta HP, Azevedo JC, Castro JCV, Lima WdO, inventores; INPI, editor; USIMINAS, depositante. Processo de fabricação de termofertilizantes a partir de escória líquida de aciaria a oxigênio. Brasil patente PI9304964-1. 02 1993 dez.
3. Solé RA, Silva YAA, Rezende GC, inventores; INPI, editor; USIMINAS, depositante. Processo para obtenção de mistura para pavimentação à base de escórias e produtos carboquímicos. Brasil patente PI8804921 A. 23 set 1988.
4. Schudeller LAM, Ferreira EB, Zanotto ED, Fredericci C, inventores; INPI, editor; USIMINAS, depositante. Processo para obtenção de vidro negro e vitrocerâmica escura a partir de escória de aciaria. Brasil patente PI0005482-8. 19 out 2000.
5. Silva JOd. Perfil do Calcário agrícola. Ministério de Minas e Energia, J. Mendo consultoria; 2009 [acesso em 06 fev 2015]. Disponível em: http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256652/P53_RT79_Analise_Sxntese_da_Transformaxo_Mineral_no_Paxs_Anexo_III.pdf/2240c117-9cf8-4b47-9ee3-fbd2c2bebceb.
6. Magalhães MOL, Amaral Sobrinho NMBd, Mazur N, Machado HM, Sampaio Junior J. Desempenho de duas espécies de eucalipto em solo com elevados teores de Mn. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. 2012; 16(1): p. 92-98.
7. Souza CMD, Santos JRd, Santos JRd. Caracterização da escória da Gerdau para uso agrícola. Viçosa MG: Universidade Federal de Viçosa; 2002.
8. Souza CMD, Santos JRd, Santos JR. Caracterização da escória de BERMIX do Brasil para uso agrícola. Viçosa MG: Universidade Federal de Viçosa.
9. Souza CMD, Santos JRd, Santos JRd. Caracterização da escória de aço carbono para uso agrícola. Viçosa MG: Universidade Federal de Viçosa.
10. Ministério da Agricultura PeA. Instrução Normativa nº 35, de 04 de julho de 2006.; 2006 [acesso em 06 fev 2015]. Disponível em: <http://www.laborsolo.com.br/arquivos/normativas/INM35.pdf>
11. Johnson FJ. 1. Agricultural Liming Materials. 955.01 Neutralizing Value for Liming Materials. In Helrich K. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 15th ed. Arlington, Virginia USA: Association of Official Analytical Chemists; 1990.
12. Blankenau K. Cácio nos solos e nas plantas. Informações Agronômicas. 2007 Mar; 117: p. 17-19.
13. Agrolink.com.br.; 2015 [acesso em 06 fev 2015]. Disponível em: http://www.agrolink.com.br/fertilizantes/nutrientes_calcio.aspx.
14. Korndörfer GH. Uso do silício na agricultura. Informações Agronômicas. 2007 Mar; 117.
15. ABNT. NBR 10004:2004 Resíduos Sólidos - Classificação. ABNT; 2004.
16. Miguel PSB, Gomes FT, Rocha WSDd, Martins CE, Carvalho C, Oliveira A. Efeito tóxicos do alumínio no crescimento das plantas: mecanismos de tolerância, sintomas, efeitos fisiológicos, bioquímicos e controles genéticos. CES Juiz de Fora Revista. 2010: p. 13-30.
17. Ferreira RdP, Moreira A, Rassini JB. Documento 63 - Toxidez de alumínio em culturas anuais. São Carlos - SP: EMBRAPA; 2006. Report No.: ISSN 1980-6841.
18. Hewlett PC, editor. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. 4th ed. Oxford UK: Elsevier Ltd; 1998.
19. Taylor HFW. Cement Chemistry London: Thomas Telford Publishing; 1997.