



RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DO CIMENTO PRODUZIDO A PARTIR DA MISTURA DE RESÍDUO DE GRANITO E ESCÓRIA DE ACIARIA LD¹

Luiz Alberto Baptista Pinto Junior²

Wesley Bissa Lima³

Kênia Aires⁴

Lúcio Flávio Arrivabene⁵

José Roberto de Oliveira⁶

Resumo

Este trabalho estuda a viabilidade técnica da fabricação de cimento Portland com uma mistura de resíduo proveniente do corte de granito e escória de aciaria LD. Para isso foi preparada uma mistura destes materiais de modo que a relação %CaO/%SiO₂ desta mistura fosse 1,2. Esta mistura foi fundida e resfriada em água e no próprios forno, onde se realizou a fusão. Nas amostras resfriadas em água, o difratograma de raios-X, mostrou um material amorfo, e na resfriada ao forno, o difratograma apresentou as fases mineralógicas Akermanita e Gehlenita, as quais são consideradas como as fases mineralógicas ideais para a atividade hidráulica das escórias. Esta mistura foi adicionada ao clínquer para a fabricação do cimento Portland. Foram feitos ensaios com o cimento fabricado com a mistura e comparados as suas propriedades físicas e mecânicas com o cimento convencional.

Palavras-chave: Escória de aciaria LD; Resíduo de granito; Clínquer de cimento Portland; Propriedades físicas e mecânicas.

COMPRESSIVE RESISTANCE OF CEMENT MADE OF MIXED OF GRANITE WASTE AND LD STEEL SLAG

Abstract

This work studies the feasibility of manufacturing Portland cement with a mixture of waste from the cutting of granite and steel slag LD. For this we prepared a mixture of these materials so that the ratio %CaO / %SiO₂ this mixture was 1,2. This mixture was melted and cooled in water and in their own oven, where they underwent fusion. In the samples cooled in water, the X-ray diffractogram showed an amorphous material, and cooled in the oven, the diffractogram presented and Gehlenita Akermanita mineralogical phases, which are considered as the mineralogical phases ideal for hydraulic activity of slag. This mixture was added to the clinker for making cement. Tests were made with the cement produced with the mixture and compared their physical and mechanical properties with the conventional cement.

Keywords: LD steel slag; Granite waste; Portland cement clinker; Physical and mechanical properties.

¹ Contribuição técnica ao 42º Seminário de Aciaria – Internacional, 15 a 18 de maio de 2011, Salvador, BA, Brasil.

² Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do IFES, Engenheiro Ambiental e Tecnólogo em Processos Metalúrgicos.

³ Mestrando em Engenharia Metalúrgica e Materiais do IFES e Tecnólogo em Processos Metalúrgicos.

⁴ Engenheira Química da Cimento Mizu.

⁵ Doutorando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP, Professor do Instituto Federal do Espírito Santo.

⁶ Dr. em Engenharia Metalúrgica e Materiais, Professor do Mestrado em Engenharia de Metalurgia e de Materiais do IFES.



1 INTRODUÇÃO

Estima-se que por cada tonelada de aço são gerados entre 300 e 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,⁽¹⁾ 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 de rochas graníticas e que a geração de resíduos seja de 25% da produção, totalizando um total de $1,4 \times 10^6$ toneladas.⁽²⁾

De acordo com Geyer,⁽³⁾ diferentemente da escória de alto-forno, que possui uma relação CaO/SiO_2 variando de 0,9 a 1,2, a utilização da escória de aciaria LD na fabricação de cimento e de concreto, ainda não é um processo consolidado. Tal fato se deve a alta relação CaO/SiO_2 presente na composição da escória de aciaria LD (em torno de 4), fazendo com que haja CaO livre. A fase CaO livre sofre expansão, e sua estabilização é lenta, o que pode fazer com que o concreto construído com esta escória sofra fragmentação.⁽⁴⁾ Além disto, o CaO livre diminui a vitrificação da escória, que é conseguida, para o caso da escória de alto-forno, através de seu resfriamento em água, prejudicando também as propriedades do cimento. O resfriamento rápido, e conseqüente obtenção de uma escória amorfa, é o primeiro indicativo da viabilidade técnica da utilização de uma escória 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.

Já o resíduo de granito, possui cerca de 60% de SiO_2 e 4% CaO.⁽⁵⁾ Portanto uma nova rota para o seu aproveitamento pode estar no ajuste da composição química da escória de aciaria LD 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.⁽⁶⁾ No entanto, em estudos realizados por Gumieri⁽⁴⁾ na caracterização da escória de aciaria LD e do resíduo de granito, respectivamente, 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 foi feito a fusão das misturas dos resíduos, e o resfriamento em água da mistura fundida para verificar se esta mistura se encontrava amorfa e resfriamento da mistura dentro do forno utilizado para fazer a fusão, para verificar se as fases Akermanita e Gehlenita eram formadas e desta forma, esta mistura foi adicionada ao cimento para verificação das propriedades físicas e mecânicas obtidas.

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 são a escória de aciaria LD (*BOF slag*), 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 pilha de estocagem na quantidade de 100 kg, seguindo os critérios recomendados pela norma ABNT.⁽⁷⁾ Já o resíduo de granito foi coletado em um tanque de decantação em uma empresa de beneficiamento de rochas ornamentais na quantidade de 100 kg, adotando também os critérios recomendados pela ABNT.⁽⁷⁾

Clínquer, calcário e gesso utilizado na fabricação do cimento Portland, foram fornecidos pela Cimento Mizú, que confeccionou o cimento.

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

Os resíduos foram homogeneizados em um homogeneizador giratório, e quarteadas, até formar uma amostra de 20 kg de cada um dos resíduos. Uma alíquota de 100 g de cada um dos resíduos foi retirada para a realização de sua análise química. Foram realizadas as análises químicas por via úmida dos resíduos separadamente, para ajuste da basicidade da escória de aciaria LD e conseqüente calculo do balanço de massa e preparo da composição das misturas. A Tabela 1 apresenta a composição química dos resíduos.

Tabela 1. Caracterização química da escoria de aciaria LD e do resíduo de granito expressos em % massa

Resíduos	Composição Química (% em massa)												
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	Fe	MnO	S	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	B ₂ O ₃
Escória Aciaria LD	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

2.3 Processo de Fusão das Misturas

Para os ensaios de fusão foi utilizado um forno tubular de resistência de Dissiliceto de Molibdênio. As amostras com a misturas dos resíduos foram fundidas em cadinho de grafite e argila. Após a caracterização tecnológica da BOF *slag* e do SGW obteve-se uma mistura fundida e resfriada, com basicidade igual a 1,2 a mesma da BFS, cuja composição pode ser vista na Tabela 1.

Tabela 1. Composição da Mistura para produção de cimento

BOF Slag (g)	SGW (g)	Total (g)
100	51	151

As amostras foram fundidas na temperatura de 1.500°C por um tempo de 45 minutos, para garantir a completa fusão da mistura. Depois deste tempo de 45 minutos, uma mistura fundida, foi vazada em um recipiente contendo 5 litros de água para garantir que a mistura ficasse amorfa, e outra deixada para resfriar dentro do forno para verificar se as fases Akermanita e Gehlenita eram formadas.

2.4 Caracterização Química da Mistura

A mistura produzida foi analisada quimicamente do mesmo modo que foram analisados os resíduos



2.5 Caracterização Mineralógica da Mistura

As misturas esfriadas ao forno e em água foram submetidos a Difractometria de raios-X (DRX), para verificar no primeiro caso a formação das fases Akermanita e Gehlenita, e no segundo caso para verificar se a mistura obtida é amorfa.

2.6 Fabricação do Cimento

Com a mistura de BOF slag e GSW fundida e resfriada foram preparados três tipos de cimentos para os quais suas propriedades foram medidas e comparadas com as propriedades do BFSC. Os cimentos produzidos foram:

- *Cimento SGC* - é o cimento obtido com a mistura de BOF *slag* com o GSW e submetido a moagem industrial normal feita na fabricação dos cimentos num tempo de 40 minutos, tendo o calcário e o gesso como adição (*Steel Slag and Sawing Granite Cement* – SGC);
- *Cimento SC* - é o cimento obtido apenas com a BOF *slag* adicionada ao clínquer sem o GSW, que foram submetidos a moagem especial num tempo de 58 minutos (*Steel Slag Cement* – SC);
- *Cimento SDC* - é o cimento com a mistura de BOF *slag* e GSW que foram submetidos a moagem especial num tempo de 58 minutos (*Steel Slag and Sawing Drill Cement* – SDC).

O 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 BOF *slag* utilizando o GSW de modo a se obter uma mistura com propriedades cimentícias, o que já ocorre com a BFS.

Durante a etapa de produção do cimento foram observadas algumas dificuldades para sua produção, o que ficou caracterizado pela necessidade de se produzir mais de um tipo de cimento quando o objetivo inicial era se produzir apenas o cimento SDC para verificar sua viabilidade técnica ou não. Com o cimento BFSC já tendo suas propriedades e características bastante conhecidas, produziu-se o cimento SGC cuja composição da mistura é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição do cimento GSW e SDC

Mistura (BOF Slag + GSW)	Clínquer	Total (100%)
50	50	100
302 g	302 g	604 g

2.6.1 Testes

O cimento BFSC teve em suas propriedades a referência para o desenvolvimento do cimento contendo a mistura BOF *slag* com o GSW. Os cimentos foram submetidos aos testes de área específica e resistência a compressão e expansibilidade segundo as Normas Brasileiras. Para o teste de área específica foi usada a norma NBR NM 76⁽⁸⁾ e para o teste de resistência a compressão a norma NBR 7215.⁽⁹⁾



3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Composições Químicas das Misturas

A Tabela 2 apresenta o resultado da análise química das misturas produzidas forma de óxidos, e faz um comparativo com a composição química da escória de alto forno.⁽¹⁰⁾

Tabela 2. Análise química da mistura e comparação com a escória de alto forno

Escória	Composição Química (% em massa)											
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	S	MnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	B ₂ O ₃
Mistura	32,01	26,76	7,11	5,24	18,44	0,03	3,99	1,32	1,05	1,2 5	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	-	-	-	-

De acordo com os dados de análise química da Tabela 2, nota-se que a maior percentagem dos elementos da escória de aciaria LD, está expressa na forma de óxidos de cálcio e silício, que juntos correspondem em torno de 59% da massa da mistura. O ajuste da composição química da escória de aciaria LD (com valores elevados de CaO) por meio da adição do resíduo de granito alterou a composição química da mistura, elevando a concentração de SiO₂. 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 LD com o resíduo de granito ajustou as concentrações dos óxidos de cálcio, silício, magnésio, alumina para a faixa dos valores apresentados na escória de alto forno.

3.2 Caracterização Mineralógica

A Figura 1 apresenta o difratograma para a amostra resfriada em água. Quanto mais rápido for o resfriamento (resfriamento brusco), maior o grau de vitrificação e maiores as potencialidades hidráulicas das escórias. O resfriamento rápido, e conseqüente obtenção de uma escória amorfa, como já dito, é o primeiro indicativo da viabilidade técnica da utilização de uma escória na fabricação de cimento, e visa evitar a decomposição da alita - 3CaO.SiO₂ que é a principal fase do clínquer de cimento Portland.

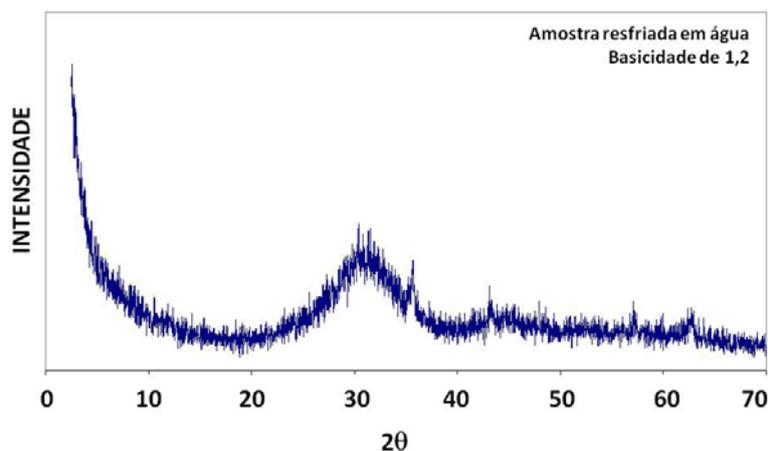


Figura 1. Difratograma da amostra resfriada em água.



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

Outro fator importante, para a utilização de uma escória na fabricação de cimento, é que aja a formação das fases mineralógicas Akermanita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) e Gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$), após a hidratação do cimento, que são consideradas como as fases mineralógicas ideais para a atividade hidráulica das escórias.^(6,11) Esta formação ocorre após a hidratação do CaO e da formação dos compostos intermediários ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ e $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) a partir da reação do CaO com a SiO_2 do resíduo que libera calor para o sistema.

Este fenômeno ocorre com a escória de alto forno, porém não ocorre na escória de aciaria LD e nem no resíduo de granito separadamente⁽⁴⁾. É importante então que a mistura destes dois resíduos, possibilite a formação destas fases, que é outro indicativo da viabilidade técnica de sua utilização na fabricação de cimento. A Figura 2 apresenta o difratograma correspondente a amostras resfriada ao forno para verificar se as fases Akermanita e Gehlenita eram formadas.

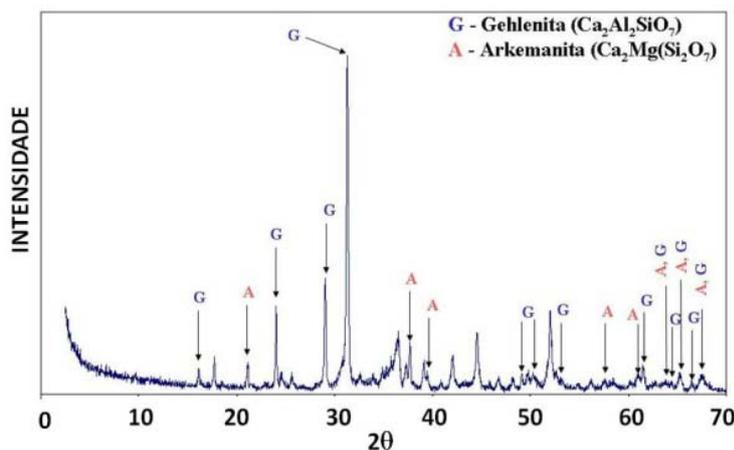


Figura 2. Difratograma da amostra resfriada ao forno.

Conforme mostra o difratograma apresentado na Figura 2, foi identificada a presença das fases mineralógicas Akermanita e Gehlenita. De acordo com Battagin e Scanduzzi,⁽⁶⁾ a presença destas duas fases é indicativa da atividade hidráulica ideal das escórias, o que aponta novamente para a viabilidade técnica da utilização da mistura dos resíduos na fabricação do cimento.

A presença destas fases mineralógicas ocorreu devido ao acerto da composição química da escória de aciaria LD com o resíduo de granito, ajustando sua basicidade para valores similares aos encontrados para a escória de alto-forno. Este procedimento está de acordo com Ângulo,⁽¹²⁾ que afirmam a necessidade de ajuste da composição química da escória do processo LD para a redução dos óxidos instáveis CaO e MgO devido à suas expansibilidades e a dissolução dos óxidos estabilizantes como SiO_2 e Al_2O_3 .



3.3 Fabricação de Cimento

Com relação ao cimento BFSC, cimento tido como referência, todos os seus valores se ajustam bem aos valores estabelecidos pelas normas, não apresentando nenhuma propriedade fora dos limites estabelecidos pelas normas. Os valores da área específica para cada cimento preparado são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Valores da área específica para cada cimento preparado

Cimento	BFSC	SGC	SC	SDC
Área específica (m ² /kg)	425	265	418	491
Tempo de moagem (minutos)	40	58	58	58

O cimento SGC apresentou uma área específica abaixo do estipulado pela norma NBR NM 76⁽⁸⁾ que deve estar compreendido na faixa de 300 m²/kg a 450 m²/kg. Isto ocorreu devido às partículas de aço presente na escória, que não são moídas facilmente. Esta menor área específica, que significa partículas maiores, comprometeu os valores da resistência a compressão, que é a mais importante propriedade do cimento, que neste caso foi 6,4 MPa para idade de 3 dias, enquanto a norma NBR 7215⁽⁹⁾ pede no mínimo 12 MPa. Este cimento teve valores de resistência a compressão menor que o estabelecido pela norma para todas as idades, conforme mostrado na Figura 4.

Como esta menor área específica do cimento SGC, ocorreu por uma moagem insuficiente da BOF *slag*, foi feito então o cimento SC somente com a BOF *slag* com um tempo maior de moagem. Com esta moagem o cimento atingiu a superfície específica determinada pela norma, como mostra a Tabela 4. Como consequência disto, os valores obtidos para a resistência a compressão para todas as idades estavam de acordo com a norma, como mostra a Figura 4.

Porém o aumento do tempo de moagem de 40 para 58 minutos levou a um aumento de 50% no consumo dos corpos moedores e conseqüente aumento do consumo de energia.

Por último, produziu-se o cimento SDC, usando novamente a BOF *slag* com o SWG. Este cimento foi produzido com o tempo de moagem dos resíduos também de 58 minutos, alcançando a área específica exigida pela norma, porém com um valor maior que o do cimento produzido somente com a escória.

Os valores da resistência a compressão obtidos para o cimento SDC para todas as idades estavam de acordo com a norma, como mostra a Figura 4.

Resistência a compressão

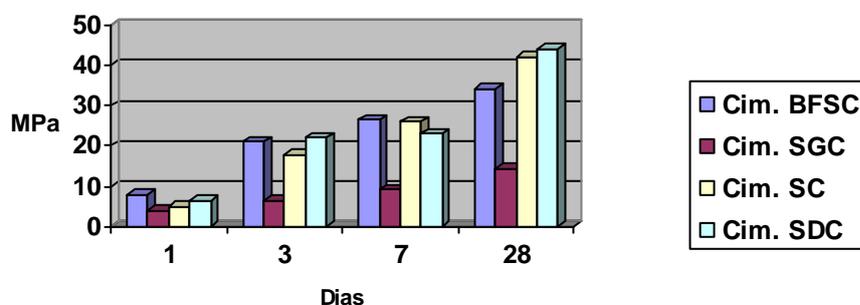


Figura 4. Comparação da resistência à compressão dos cimentos. (Valores mínimos estabelecidos pela NBR 7215⁽⁹⁾: 3 dias ≥ 12MPa; 7 dias ≥ 23MPa e 28 dias ≥ 40 MPa).



Ao analisarmos os valores obtidos para as resistências a compressão dos cimentos mostrados na Figura 4, percebe-se que resíduos com uma área específica acima do que determina a norma NBR NM 76⁽⁸⁾ apresenta valores de resistência compressão baixo do que determina a norma NBR 7215.⁽⁹⁾ Porém quando se adequou área específica e conseqüentemente a granulometria, os valores de resistência a compressão atingiram os valores exigidos pela norma para todas as idades e para todos os cimentos preparados com área específica dentro da norma. Isto ocorreu pelo fato de que uma menor granulometria da matéria prima, faz com que se tenha uma menor quantidade de vazios no material, o que aumenta sua resistência a compressão.

4 CONCLUSÕES

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

- as misturas dos resíduos que foram resfriadas em água apresentaram uma estrutura amorfa;
- as misturas dos resíduos que foram resfriadas lentamente (no forno) formaram os compostos Akermanita e Gehlenita;
- a presença de Akermanita e Gehlenita para o resfriamento lento confirma que a mistura pode ser utilizada na indústria do cimento por conterem as fases mineralógicas ideais para a atividade hidráulica das escórias;
- as partículas de aço presente na BOF *slag* diminuem área específica do cimento fabricado, diminuindo também a resistência a compressão;
- os cimentos SC e SDC apresentaram valores de resistência mecânica superiores ao determinado pela norma,⁽⁹⁾ atingindo aos 28 dias, valores de 42 MPa e 44 MPa.
- a adequação dos valores de superfície específica do cimento para os estabelecidos pela norma faz com que a resistência a compressão também atinja os valores determinados pela norma;
- a área específica é o principal fator que influencia na resistência a compressão; e
- 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 do clínquer de cimento Portland.

Agradecimentos

Nossos sinceros agradecimentos à todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho, em particular à Cimento Mizu, ArcelorMittal Tubarão, Universidade de São Paulo e ao Instituto Federal do Espírito Santo.

REFERÊNCIAS

- 1 IBS - Instituto Brasileiro de Siderurgia, Brasil, Uso da escória de aciaria é debatido no RJ. Canal de notícias, 09/08/2007. Disponível em: <<http://www.ibs.org.br/noticias.asp>>. Acessado em 06/05/2008.
- 2 ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. “Situação Atual e Perspectivas Brasileiras no Setor de Rochas Ornamentais”, 2008, Informe nº 2.



42º Seminário de Aciaria Internacional

42nd Steelmaking Seminar - International

15 a 18 de maio de 2011 / May 15th - 18th, 2011



- 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. Porto Alegre. 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, Porto Alegre, 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. 2004.
- 8 Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR NM 76 – Norma Mercosul para Área Específica. Montevideu. 2003.
- 9 Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 7.215 – Cimento Portland. Determinação da resistência à compressão. 1996.
- 10 JOHN, V. M.; AGOPYAN, V. Reciclagem de escória de alto forno no Brasil. In: Seminário Nacional sobre Reuso/Reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais. São Paulo: SEMA-SP/FIESP/CETESB, 2000.
- 11 ARRIVABENE, L. F. Uma contribuição ao estudo de utilização da escória de alto forno bruta e granulada para a produção de concretos. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental- UFES. Vitória, 2000, 112p.
- 12 Angulo, S. C., et al. Chemical–mineralogical characterization of C&D waste recycled aggregates from São Paulo, Brazil. Waste Management. 29, 2009, 721–730.
- 13 Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 11.582 – Determinação da Expansibilidade “Le Chatelier” para cimento. 1991.