CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

EVELYN MORAES HOSKEN DE SÁ

Avaliação do uso da escória de aciaria como agregado e ligante em materiais álcali-ativados

Dissertação de Mestrado

Departamento de Engenharia Civil

Belo Horizonte, outubro de 2021

PPGEC – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil

AVALIAÇÃO DO USO DA ESCÓRIA DE ACIARIA COMO AGREGADO E LIGANTE EM MATERIAIS ÁLCALI-ATIVADOS

Dissertação de Mestrado

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Ribeiro Borges

BELO HORIZONTE

2021

Sá, Evelyn Moraes Hosken de
S111a Avaliação do uso da escória de aciaria como agregado e ligante em materiais álcali-ativados / Evelyn Moraes Hosken de Sá. – 2021.
83 f. : il., gráfs., tabs., fotos.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Civil.
Orientador: Paulo Henrique Ribeiro Borges.
Bibliografia: f. 75-83.
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Civil

1. Aço – Inclusões – Teses. 2. Escória (Metalúrgica) – Teses. 3. Materiais estruturais – Teses. 4. Reações álcali-agregadas – Teses. 5. Metais – Propriedades mecânicas – Teses. 6. Metalurgia do pó – Teses. I. Borges, Paulo Henrique Ribeiro. II. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Civil. III. Título.

CDD 669.95

Elaboração da ficha catalográfica pela bibliotecária Jane Marangon Duarte, CRB 6º 1592 / Cefet/MG

EVELYN MORAES HOSKEN DE SÁ

AVALIAÇÃO DO USO DA ESCÓRIA DE ACIARIA COMO AGREGADO E LIGANTE EM MATERIAIS ÁLCALI-ATIVADOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do CEFET-MG como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil

Paulo Henrique Ribeiro Borges
Orientador
Departamento de Engenharia Civil, CEFET-MG

Conrado de Souza Rodrigues
Departamento de Engenharia Civil, CEFET-MG

Tulio Hallak Panzera
Departamento de Engenharia Mecânica, UFSJ

Belo Horizonte, 20 de outubro de 2021

DEDICATÓRIA

Dedico essa dissertação aos que se foram precocemente durante a realização deste trabalho.

Em especial ao meu pai Márcio, que sempre me deu amor e apoio incondicionais, e aos meus tios Roger e Fernando, que acreditaram no meu potencial e vibraram com as minhas conquistas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por guiar meus caminhos e me dar forças para concluir este trabalho em meio aos desafios da pandemia.

Agradeço ao Rômulo por todo amor e companheirismo durante esta jornada. Aos meus pais Márcio e Ivania e minha irmã Laura pelo amor e apoio incondicionais.

Ao Prof. Paulo Borges por todo conhecimento compartilhado, pela fundamental orientação e por compreender todos os momentos importantes e as adversidades impostas durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Augusto Bezerra por me receber nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Transportes do CEFET-MG, permitindo a realização do trabalho experimental durante à pandemia, e por sempre estar disponível para me ajudar.

Aos Professores Conrado Rodrigues e Tulio Hallak Panzera por aceitarem o convite para participar da minha banca e por contribuírem com este trabalho.

Às minhas amigas do mestrado Ablail e Ludmylla pelos momentos de descontração e alegrias.

À Vanessa e ao Victor do grupo de pesquisa em geopolímeros e ao Ivan e ao Richard dos laboratórios do Departamento de Engenharia de Civil e do Departamento de Engenharia de Transportes, respectivamente, pela ajuda e troca de experiências durante a realização do trabalho experimental.

Ao CEFET-MG pela oportunidade de aprendizado e pela estrutura que permitiu a realização desta pesquisa e à Capes pelo suporte financeiro.

Obrigada a todos!!

RESUMO

Os materiais álcali-ativados têm sido promovidos como um sistema mais sustentável em alternativa aos cimentos Portland. Entre suas vantagens está a possibilidade de serem produzidos com materiais residuais industriais, como por exemplo a escória de aciaria. Este trabalho avalia o comportamento da escória de aciaria como agregado e ligante nos materiais álcali-ativadas por meio de ensaios de resistência à compressão, absorção de água e porosidade, índice de consistência, calorimetria isotérmica, tempo de pega e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram desenvolvidos dois estudos preliminares que avaliam separadamente o comportamento da escória de aciaria como agregado e como ligante. Os resultados dos estudos preliminares indicaram que as argamassas podem ser formuladas com relação agregado/ligante na faixa intermediária sem comprometer a consistência e resistência à compressão. Com a adição de escória de aciaria no ligante ocorreu reações mais rápidas com menor liberação de calor de hidratação, considerável aumento da porosidade e diminuição da resistência à compressão. No entanto, a substituição de 35% apresentou resultados satisfatórios. Diante dos estudos preliminares foram definidos os melhores percentuais de escória de aciaria para serem utilizados na terceira etapa, que avalia de forma combinada o comportamento da escória de aciaria como agregado e ligante. Nesta etapa foram formuladas argamassas variando o percentual de substituição do ligante (0% e 35% de escória de aciaria) e o tipo de agregado (areia, escória de alto forno e escória de aciaria) e para obter um melhor empacotamento de partículas foi utilizado o método de Andreasen com coeficiente de distribuição (q) de 0,29. Adicionalmente foi realizada uma análise estatística pelo método de análise de variância (ANOVA) e Teste de Tukey para verificar se existem diferenças significativas entre as formulações. Os resultados mostraram que a formulação com escória de aciaria no agregado e ligante apresentou a menor resistência à compressão e maior porosidade, indicando que o uso da escória de aciaria como agregado e ligante tiveram um impacto negativo na resistência à compressão e porosidade das argamassas. No entanto, também foi possível verificar que o coeficiente de distribuição escolhido melhorou o empacotamento de partículas das formulações com agregado escória de alto forno, mas não foi ideal para as formulações com agregado escória de aciaria.

Palavras-chave: escória de aciaria; materiais álcali-ativados; propriedades mecânicas; empacotamento de partículas.

ABSTRACT

Alkali-activated materials have been promoted as a more sustainable alternative to Portland cement. Among its advantages is the possibility of being produced with industrial waste materials, such as steel slag. This work evaluates the behavior of steel slag as an aggregate and binder in alkali-activated materials with compressive strength, water absorption and porosity, fluidity, isothermal calorimetry, setting time and scanning electron microscopy (SEM). The results of the preliminary studies indicated that the mortars can be formulated with an aggregate/binder ratio in the intermediate range without compromising consistency and compressive strength. With the incorporation of steel slag in a binder, faster reactions occurred with less cumulative heat of hydration, considerable increase in porosity and decreased compressive strength. However, the replacement of 35% showed satisfactory results. With the preliminary studies, the best percentages of steel slag were defined to be used in the third stage, which combinedly evaluates the behavior of steel slag as aggregate and binder. In this step, the mortars were formulated varying the percentage of binder replacement (0% and 35% of steel slag) and the type of aggregate (AN, EAF, EA) and to obtain a better packing of the particles, the Andreasen method was used with a distribution coefficient (q) of 0.29. Additionally, statistical analysis was performed using the method of analysis of variance (ANOVA) and Tukey's test to check for significant differences between the formulations. The results showed that the formulation with steel slag in the aggregate and binder had lower compressive strength and higher porosity and indicated that the use of steel slag as aggregate and binder had a negative impact on the compressive strength and porosity of the mortars. However, it was also possible to verify that the chosen distribution coefficient improved the packing of particles of formulations with blast furnace slag aggregate, but it was not ideal for the formulations with steel slag aggregate.

Keywords: steel slag; alkali-activated; mechanical properties; particle packing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Volume e destinação da escória do Brasil (ano 2017) 2
Figura 2 – Classificação dos MAA 7
Figura 3 – Processo de ativação alcalina de um precursor sólido de alumino silicato 8
Figura 4 – Modelo gráfico de alcalinização de geopolímeros 10
Figura 5 – Etapas de produção do aço 11
Figura 6 – Alto forno 14
Figura 7 – Tipos de aciaria 16
Figura 8 – Efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência de empacotamento: (a) sistema monodisperso; (b) máxima densidade de empacotamento teórica; (c) deficiência de partículas pequenas; (d) deficiência de partículas grandes; (e) distribuição inadequada de tamanhos de partículas 29
Figura 9 – Fluxograma das etapas metodológicas 31
Figura 10 – Agitador mecânico de peneiras 32
Figura 11 – Distribuição granulométrica das escórias 32
Figura 12 – Distribuição granulométrica dos agregados 33
Figura 13 – Moinho de bolas 34
Figura 14 – Moinho Planetário Fritsch Pulverisette 34
Figura 15 – Argamassadeira de giro planetário 37
Figura 16 – Flow table 37
Figura 17 – Máquina de ensaio universal EMIC DL30000 38
Figura 18 – Retífica 38
Figura 19 – Serra SERVICUT 39
Figura 20 – Dissecador 39
Figura 21 – Calorímetro 41
Figura 22 – Distribuição granulométrica dos agregados na primeira etapa e pelo método Andreasen 43
Figura 23 – Agregados separados por faixas granulométricas: (a) areia; (b) EAF; (c) EA 44
Figura 24 – Ligantes utilizados: escória de alto forno (EAF) e escória de aciaria (EA) 44
Figura 25 – Amostras para MEV 45
Figura 26 – DRX da EAF 47
Figura 27 – DRX da EA 47
Figura 28 – Curva granulométrica dos precursores: (a) EAF (b) EA_1h (c) EA_30min (d) EA_15min 48
Figura 29 – Curva granulométrica dos precursores 49
Figura 30 – Índice de consistência verus relação agregado ligante 50
Figura 31 – Flow table das argamassas com relação agregado ligante baixa (a), intermediária (b) e alta (c) 51
Figura 32 – Corpos de prova das argamassas com relação agregado ligante baixa (a), intermediária (b) e alta (c) 51
Figura 33 – Resistência à compressão a 7 dias versus relação agregado ligante 52

Figura 34 – Resistência à compressão a 28 dias versus relação agregado ligante ..52
Figura 35 – Absorção de água versus relação agregado ligante 54
Figura 36 – Porosidade versus relação agregado ligante 54
Figura 37 – Massa específica aparente versus relação agregado ligante.....55
Figura 38 – Segregação do agregado de EA em um mesmo corpo de prova.....55
Figura 39 – Fluxos de calor até 72 horas 57
Figura 40 – Calor acumulado até 72 horas 58
Figura 41 – Resistência à compressão das pastas 60
Figura 42 – Porosidade, absorção de água e massa específica aparente das pastas 61
Figura 43 – Porosidade versus resistência à compressão nas pastas de EA/EAF ...61
Figura 44 – Índice de consistência das argamassas.....63
Figura 45 – *Flow table* das argamassas.....63
Figura 46 – Resistência à compressão das argamassas 65
Figura 47 – Porosidade versus resistência à compressão nas argamassas.....67
Figura 48 – MEV com magnificação 100×: a) MAA_0_AN; b) MAA_0_EAF; c) MAA_0_EA; d) MAA_35_AN; e) MAA_35_EAF; f) MAA_35_EA.....69
Figura 49 – MEV com magnificação 500×: a) MAA_0_AN; b) MAA_0_EAF; c) MAA_0_EA; d) MAA_35_AN; e) MAA_35_EAF; f) MAA_35_EA.....69
Figura 50 – MEV com magnificação 1.000×: a) MAA_0_AN; b) MAA_0_EAF; c) MAA_0_EA; d) MAA_35_AN; e) MAA_35_EAF; f) MAA_35_EA.....70
Figura 51 – MEV com magnificação 3.000×: a) MAA_0_AN; b) MAA_0_EAF; c) MAA_0_EA; d) MAA_35_AN; e) MAA_35_EAF; f) MAA_35_EA.....71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Faixas de composição química da escória de aciaria 19
Tabela 2 – Características e aplicações da escória de aciaria.....20
Tabela 3 – Escória de aciaria como agregado nos MAA.....22
Tabela 4 – Escória de aciaria como ligante nos MAA 23
Tabela 5 – Massa específica dos materiais na literatura.....27
Tabela 6 – Formulações da primeira etapa.....36
Tabela 7 – Formulações da segunda etapa 40
Tabela 8 – Formulações da terceira etapa.....42
Tabela 9 – Faixas granulométricas utilizando Andreasen 43
Tabela 10 – Caracterização dos agregados.....46
Tabela 11 – Composição química por FRX.....46
Tabela 12 – Distribuição do tamanho de partículas dos precursores.....49
Tabela 13 – Tempos de pega.....59
Tabela 14 – Resistência à compressão das argamassas 65
Tabela 15 – Resistência à compressão das argamassas nas etapas 1 e 3.....66
Tabela 16 – Absorção de água, porosidade e massa específica aparente 67
Tabela 17 – Porosidade e absorção de água das argamassas nas etapas 1 e 3 68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al – Alumínio
Al_2O_3 – Óxido de alumínio
AN – Agregado natural
ANOVA – Análise de variância
BOF – *Basic oxygen furnace*
Ca – Cálcio
$CaCO_3$ – Carbonato de cálcio
CaO – Cal / óxido de cálcio
$Ca(OH)_2$ – Portlandita
CASH – Aluminossilicato de cálcio hidratado
CO_2 – Dióxido de carbono
CP – Cimento Portland
CPFT – Porcentagem acumulada de partículas menores que o tamanho D
Cr – Crômio
DRX – Difração de raios X
EA – Escória de aciaria
EAF – Escória de alto forno
EOF – *Energy optimizing furnace*
EAF – *Eletric arc furnace*
Fe – Ferro
FeO – Óxido de ferro
FRX – Fluorescência de raios X
h - Hora
H_2O – Água
K – Potássio
K_2O_3Si – Silicato de potássio
KOH – Hidróxido de potássio
LD – *Linz e Donawitz*
MAA – Materiais álcali-ativados
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
min – Minutos
MgO – Óxido de magnésio
$(MgCa(CO_3)_2$ – Dolomita
MnO – Óxido de manganês
NaOH – Hidróxido de sódio
Na – Sódio
Na_2SiO_3 – Silicato de sódio
NASH – Aluminossilicato alcalino
P – Fósforo
q – o módulo ou coeficiente de distribuição
S – Enxofre
s – Segundos
SiO_2 – Sílica
TiO_2 – Dióxido de titânio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

1.1. Pergunta de pesquisa 3

1.2. Objetivos 3

1.3. Restrições e limitações da pesquisa 3

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 4

2.1. Materiais álcali-ativados 4

2.1.1. Histórico dos MAA 5

2.1.2. Classificação MAA 6

2.1.3. Sistemas C-A-S-H e N-A-S-H 7

2.1.4. Mecanismos de formação dos MAA 9

2.2. Escória como coproduto da indústria siderúrgica 11

2.2.1. Escória de alto forno (EAF) 13

2.2.2. Escória de aciaria (EA) 15

2.2.1.1. Composições química da escória de aciaria e suas aplicações 19

2.3. Uso da escória de aciaria (EA) em materiais álcali ativados (MAA) 21

2.4. Empacotamento de partículas 28

3. MATERIAIS E MÉTODOS 31

3.1. Caracterização das matérias primas 31

3.1.1. Agregados 31

3.1.2. Matriz álcali-ativada (ligantes e solução ativadora) 33

3.2. Estudo Preliminar dos Agregados 35

3.3. Estudo Preliminar do Ligante 40

3.4. Escória de aciaria como agregado e ligante 42

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 46

4.1. Caracterização das matérias primas 46

4.2. Ensaios preliminares: influência da relação agregado / ligantes 49

4.2.1. Índice de consistência 49

4.2.2. Resistência à compressão 51

4.2.3. Absorção de água, porosidade e massa específica aparente 53

4.3. Ensaios preliminares: influência do percentual de substituição do ligante 56

4.3.1. Calorimetria 56

4.3.2. Tempo de pega 58

4.3.3. Resistência à compressão 59
4.3.4. Absorção de água, porosidade e massa específica aparente 60
4.4. Escória de aciaria como ligante e agregado (curva de Andreasen) 62
4.4.1. Índice de consistência 62
4.4.2. Resistência à compressão 64
4.4.3. Absorção de água, porosidade e massa específica aparente 66
4.4.4. MEV 68
4.4.5. Discussões finais 71
5. CONCLUSÕES 73
REFERÊNCIAS 75

1. INTRODUÇÃO

A produção de 1 tonelada de cimento Portland emite aproximadamente 0,87 toneladas de CO_2. A maior parte dessas emissões (0,53 t) é liberada durante o processo de decomposição do calcário em altas temperaturas. A outra parte (0,34 t) está associada ao consumo total de energia principalmente no combustível para o forno, moagem e transporte (VAN DEVENTER *et al.*, 2010). O desenvolvimento de ligantes de menor impacto ambiental ganhou destaque nos últimos anos com o intuito de reduzir as emissões de gás carbônico (CO_2) do setor da construção civil, em especial na produção de cimento Portland (CP). Dentre esses ligantes, destacam-se os materiais álcali-ativados (MAA), muitas vezes também denominados geopolímeros (SAMARAKOON *et al.*, 2019; SHI; QU; PROVIS, 2019).

Os MAA são aglomerantes que resultam da reação entre um ativador alcalino e um precursor aluminossilicato (PROVIS; BERNAL, 2014). Esses ligantes oferecem potencial para minimizar o impacto ambiental associado ao uso do CP, mas também problemas de gerenciamento de resíduos sólidos de aluminossilicatos gerados por diversas indústrias (MEHTA; SIDDIQUE, 2016; WEI *et al.*, 2015).

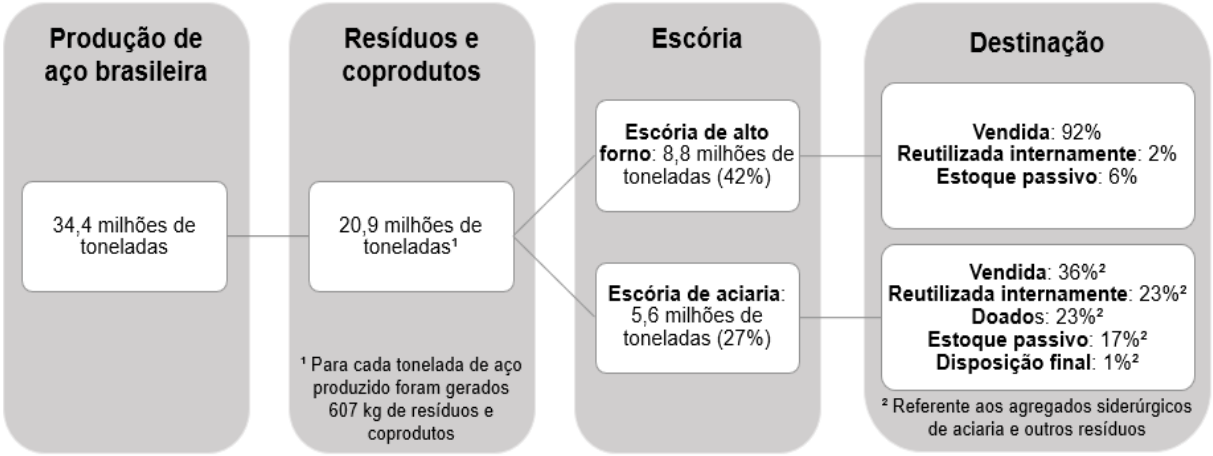
Duxson *et al.* (2007a) mostraram que, em geral, os MAA reduzem 80% ou mais a emissão de CO_2 em comparação ao cimento Portland. Provis & Bernal (2014) indicam que a redução de CO_2 pode variar de 9% a 97%, em função da escolha dos precursores, condições de cura, o cimento de referência e os parâmetros geográficos que irão influenciar no fornecimento de materiais e transporte. Borges *et al.* (2014) apresentaram redução de 45,8% do consumo energético e 72,4% da emissão de CO_2 ao comparar a produção de 1 m^3 de concreto Portland e MAA.

Vários resíduos ou rejeitos ricos em sílica e alumina, como cinzas volantes e escórias, podem ser usados na produção dos MAA (KOMNITSAS, 2011). As escórias são coprodutos gerados em grande quantidade pela indústria siderúrgica. Na primeira etapa da siderurgia, nomeada redução, é produzida a escória de alto forno e na segunda etapa, nomeada refino, é produzida a escória de aciaria. Diversos esforços vem sendo empregados para reutilizar esses coprodutos e, consequentemente, reduzir o impacto ambiental dessa indústria (FISHER; BARRON, 2019).

Em 2017, a produção de aço mundial foi de aproximadamente 1,7 bilhões de toneladas, sendo a produção brasileira de 34,4 milhões de toneladas, o que corresponde a 2,1% da produção mundial. A Figura 1 apresenta o volume de escória

gerado no Brasil e sua destinação. Como pode ser visto, para cada tonelada de aço produzido foram gerados 607 kg de resíduos e coprodutos, totalizando assim 20,9 milhões de toneladas. Desse total, 42% correspondem a escórias de alto forno (EAF) e 27% escória de aciaria (EA). De acordo com os dados de destinação, é possível verificar que um percentual significativo da EA gerada pelas siderúrgicas ainda pode ser reaproveitado comercialmente em outras atividades, aproximadamente 40%, considerando o percentual doado e estoque passivo (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2018).

Figura 1 – Volume e destinação da escória do Brasil (ano 2017)



Fonte: Autor com base em dados do (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2018)

A maior parte da EAF (98% do percentual que é reaproveitado –aquele que é vendido ou reutilizado internamente e corresponde a 94% da escória gerada) é aplicada na indústria cimenteira. Por outro lado, para a EA e outros resíduos, apenas 1% do percentual reaproveitado (vendido, reutilizado internamente e doado) é aplicado na produção de CP, 2% são reaproveitados como agregados de concreto, 50% em bases e sub-base de estrada, 42% em nivelamento de aterros e 5% outros (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2018). O principal problema associado ao uso da EA em produtos à base de CP é sua instabilidade de volume em decorrência da hidratação da cal livre. Buscando superar essas barreiras de utilização, as usinas siderúrgicas têm realizados diversos tipos de tratamentos, tais como como intemperismo, imersão, envelhecimento e carbonatação acelerada (PAN *et al.*, 2016).

Do ponto de vista dos MAA, o uso da EAF tem sido amplamente estudado desde a década de 1940, quando Purdon a utilizou pela primeira vez ativada com hidróxido

de sódio (PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008). No entanto, a ativação de EA ainda é um tema muito incipiente. A literatura apresenta uma quantidade limitada de estudos com o uso da EA em MAA e os seus resultados são conflitantes. Poucos estudos abordam a combinação das EAF e EA nos MAA, o que é de especial interesse da indústria siderúrgica para valorizar os seus coprodutos. Neste contexto, o presente estudo busca avaliar o comportamento da EA em MAA. Para tanto, será analisado o seu comportamento como agregado e como ligante.

1.1. Pergunta de pesquisa

Diante do que foi exposto no item acima, a pergunta de pesquisa proposta neste trabalho é se a produção de MAA contendo EA como ligante e/ou agregado é viável sob o ponto de vista das propriedades físicas e mecânicas.

1.2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o efeito da utilização de EA como agregado e ligante nas argamassas álcali-ativadas formuladas com EAF, considerando as propriedades físicas e mecânicas.

Para cumprir o objetivo geral, são estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a quantidade máxima de agregado de EA, em substituição ao agregado natural e EAF, que pode ser adicionada as argamassas álcali ativadas sem comprometer a consistência e propriedades mecânicas.
- Avaliar o efeito da substituição de EAF por EA como ligante nas propriedades mecânicas, porosidade e calor de hidratação dos MAA.
- Determinar a combinação do tipo de agregado e percentual de substituição da EA no ligante que apresente os melhores resultados de propriedade mecânica e porosidade, utilizando empacotamento de partículas.

1.3. Restrições e limitações da pesquisa

O objetivo deste trabalho está restrito a utilização das EAF e EA como materiais percursores. Não foram realizadas comparações com argamassas feitas com outros materiais precursores e CP.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Materiais álcali-ativados

Os materiais álcali-ativados (MAA) são aglomerantes que resultam da reação entre um ativador alcalino e precursores ricos em sílica e alumina. Os ativadores alcalinos mais usados são o hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) e silicato de sódio (Na_2SiO_3) ou silicato de potássio (K_2O_3Si). Por outro lado, os materiais precursores mais utilizados são metacaulim, cinzas volantes e EAF (PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008; PROVIS, 2017; PROVIS; BERNAL, 2014).

A diferença de maior evidência na produção do MAA e do CP é que o endurecimento do CP é induzido pela formação de hidratos (hidratação com água) e o MAA necessita de um componente alcalino aquoso para promover a reação. A solução alcalina geralmente utilizada é formada por hidróxidos e silicatos. Os hidróxidos são produzidos eletroliticamente a partir de sais de cloreto. E os silicatos são produzidos por meio de fusão de sais de carbonato e sílica para formar um vidro; esse vidro é dissolvido em água, formando uma solução viscosa, também conhecido como "*waterglass*" (PROVIS; BERNAL, 2014).

Do ponto de vista dos materiais precursores, o metacaulim é obtido a partir da calcinação do caulim a temperaturas entre 500ºC e 800ºC. O caulim pode ser extraído como um mineral puro ou obtido como rejeitos de minas ou resíduos da indústria de papel. Adicionalmente, as cinzas volantes são um subproduto coletado nas chaminés das caldeiras durante a geração de eletricidade a carvão (PROVIS; BERNAL, 2014). A EAF e EA são coprodutos da indústria siderúrgica, que serão discutidas mais detalhadamente no item 2.2. Além disso, escória de ferro silício-manganês, ganga de carvão, lama vermelha (resíduo de bauxita), rejeitos de mineração, resíduos de catalisador, cinza de fundo de carvão, cinzas de casca de arroz, cinza de combustível de óleo de palma, resíduos de vidro, resíduos de cerâmica, produtos de incineração de lamas (cinza de lodo de papel, lamas resultantes do tratamento de água) e minerais naturais são citados como novos precursores utilizados em estudos recentes (PROVIS; PALOMO; SHI, 2015).

Provis (2017) apresenta como uma das vantagens dos MAA, a possibilidade de serem gerados a partir de uma ampla gama de percursores de aluminossilicatos, com disponibilidade, reatividade, custo e valor diferentes em todo o mundo, sendo bastante

versáteis e adaptável localmente. Duxson *et al*. (2007a) também destacam o processo de fabricação versátil, entretanto ponderam que devido ao fato das matérias primas (especialmente as escórias metalúrgicas e cinzas volantes) serem provenientes de diversas fontes, elas exigem investimento na formulação e certificação de cada uma delas (problema também enfrentado no fornecimento desses materiais para produção de CP). Além disso, esse é um fator que gera problemas de controle de processo e variabilidade para produção em larga escala.

O alto desempenho técnico como resistência à compressão, resistência ao ataque químico, resistência à altas temperaturas, proteção ao reforço de aço (DUXSON *et al.*, 2007a; PROVIS, 2017; PROVIS; BERNAL, 2014) e maior durabilidade em relação ao CP (PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008) são destacados como vantagens dos MAA. Duxson *et al*. (2007a) também pontuam sobre a resistência ao gelo-degelo, porém Provis (2017) afirma que ainda há dúvidas sobre essa propriedade.

No contexto ambiental, além das reduções da emissão de CO_2 em comparação ao CP, os MAA são capazes de incorporar uma maior fração de resíduos (como escória e cinzas volantes) do que as misturas de CP e outras tecnologias existentes ou evolutivas, contribuindo para retirada desses materiais de aterros (DUXSON *et al.*, 2007a). No entanto, o uso de materiais precursores, que também são utilizados na fabricação de cimentos compostos, é destacado como uma das barreiras enfrentadas pela produção em escala industrial de ligantes álcali-ativados, pois as reservas desses materiais são limitadas e variam muito entre regiões do mundo. Este fato também pode influenciar no custo da matéria-prima (PROVIS, 2017).

2.1.1. Histórico dos MAA

O desenvolvimento dos ligantes álcali-ativados data do início dos anos 1900, quando Kühl relatou e patenteou seus estudos sobre misturas de EAF e componentes alcalinos (PROVIS; BERNAL, 2014). Importantes estudos sobre a ativação alcalina da EAF com hidróxido de sódio foram desenvolvidos nas décadas de 1940, na Bélgica, pelo pesquisador Purdon (PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008).

Na década de 1950, em um contexto de uma demanda alternativa aos cimentos Portland na União Soviética, o pesquisador Glukhovsky começou a investigar os aglutinantes usados em estruturas romanas e egípcias antigas. Baseado nessas

observações, ele desenvolveu ligantes chamados ‘‘solo-cimento'', combinando resíduos de aluminossilicato, como vários tipos de escórias, com soluções de resíduos industriais alcalinos para formar um ligante alternativo. A partir da década de 1960, o Instituto Glukhovsky em Kiev, na Ucrânia, realizou várias construções usando EAF álcali-ativada (VAN DEVENTER *et al.*, 2010). Em 1979, o pesquisador francês Davidovits desenvolveu um ligante a partir da ativação alcalina do metacaulim, que denominou de “geopolímero”. A partir disso, surgiram diversas pesquisas sobre esses ligantes (PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008).

Segundo Van Deventer *et al. (*2010) a tecnologia dos MAA e geopolímeros é conhecida pela indústria do cimento e concreto há mais de 50 anos, porém a adoção comercial da tecnologia ainda é limitada. As versões comerciais mais conhecidas são o *E-Crete* comercializado na Austrália, sendo aplicado em projetos de infraestrutura e outras áreas (em formas pré-fabricadas, pré-moldadas e moldadas no local) e o *Pyrament*, um concreto híbrido de CP/MAA comercializado nas décadas de 1980 e 1990 nos Estados Unidos e em outros países. O *Pyrament* foi usado na Guerra do Golfo em 1991 para a rápida construção de pistas (atingiu uma resistência de 20 MPa em 4 horas), entretanto teve sua comercialização encerrada em 1996 por motivos extrínsecos às questões técnicas do produto (VAN DEVENTER *et al.*, 2010). Provis e Bernal (2014) também destacam concretos de escória ativados com álcalis comercializados nos anos 1980 no norte da Europa, conhecido como *F-concrete*, e citam a produção comercial em países da Europa e China.

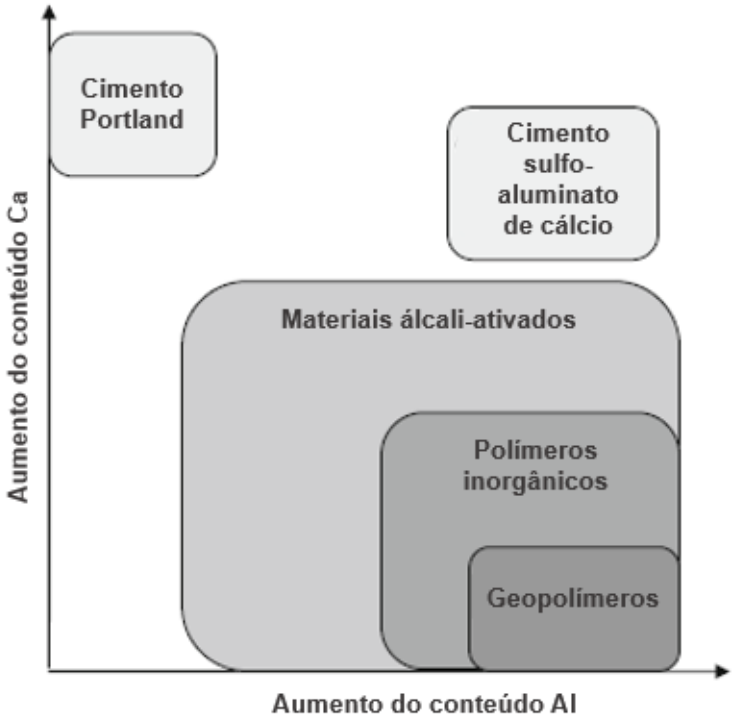
2.1.2. Classificação MAA

No que se refere a nomenclatura, o termo “materiais álcali-ativados” é uma classificação mais ampla que abrange qualquer sistema aglomerante derivado da reação entre um percursor aluminossilicato e um ativador alcalino. Por outro lado, o termo “polímeros inorgânicos” se refere a um subconjunto dos MAA que possuem uma rede de silicatos desordenada como a fase de ligação primária. Podem ser enquadrados nessa categoria escórias álcali-ativadas, cinzas volantes e ligantes à base de alumino silicato (VAN DEVENTER *et al.*, 2010). Por sua vez o termo “geopolímero” se refere a um subconjunto dos polímeros inorgânicos com baixo teor de cálcio, geralmente formulado com metacaulim ou cinzas volantes (PROVIS; BERNAL, 2014). Como pode ser visto na Figura 2, os geopolímeros são o subconjunto

com as maiores concentrações de alumínio (Al) e menores concentrações de cálcio (Ca) (VAN DEVENTER *et al.*, 2010).

Além das concentrações de Al e Ca, a Figura 2 também apresenta comparações dos subconjuntos dos MAA com o CP e cimento sulfoaluminato de cálcio em relação ao conteúdo alcalino. Quanto mais escuro o sombreamento, maiores as concentrações de sódio (Na) e/ou potássio (K) (VAN DEVENTER *et al.*, 2010).

Figura 2 – Classificação dos MAA

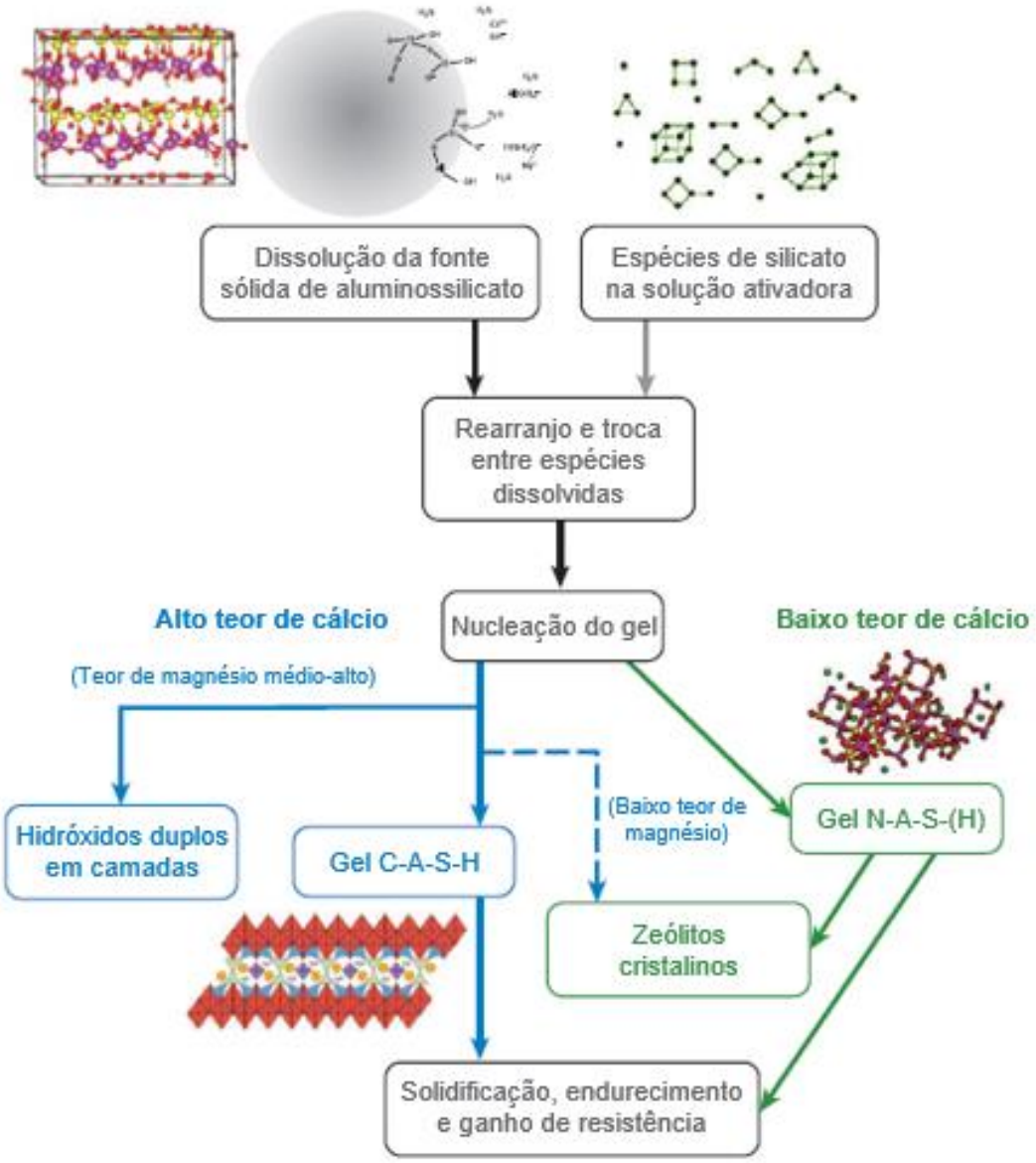


Fonte: Adaptado de (VAN DEVENTER *et al.*, 2010)

2.1.3. Sistemas C-A-S-H e N-A-S-H

Os MAA são separados em dois sistemas de acordo com os tipos de gel que dominam sua estrutura, conforme pode ser visto na Figura 3. Esses sistemas são distintos principalmente com base no teor de cálcio (PROVIS; BERNAL, 2014), sendo C-A-S-H (alumino silicato de cálcio hidratado) o gel com alto teor de cálcio e N-A-S-H (alumino silicato alcalino) o gel com baixo teor de cálcio (PROVIS; PALOMO; SHI, 2015).

Figura 3 – Processo de ativação alcalina de um precursor sólido de alumino silicato



Fonte: Adaptado de (PROVIS & BERNAL, 2014)

O conteúdo de cálcio está fortemente ligado a composição química dos materiais precursores. Geralmente a EAF produz um sistema com alto teor de cálcio enquanto o metacaulim ou cinzas volantes produzem sistemas com baixo teor de cálcio (PROVIS; PALOMO; SHI, 2015).

Os precursores com baixo teor de cálcio (cinzas volantes e metacaulim) necessitam de um pH relativamente alto para induzir a sua reação, enquanto a EAF (percursor com alto teor de cálcio) reage em um pH mais moderado, permitindo o uso de diversos ativadores. No entanto, ativadores com maior alcalinidade proporcionam

endurecimento mais rápido e desenvolvimento de resistência sob condições de cura ambiente (PROVIS, 2014). A EAF reage lentamente com água para formar um aglutinante endurecido e o ativador alcalino acelera essa reação permitindo que o material endureça e desenvolva resistência em poucas horas ou dias, proporcionando assim as propriedades de resistência e rigidez essenciais aos materiais de construção (PROVIS; BERNAL, 2014).

Na Figura 3, o sistema com alto teor de cálcio é apresentado na cor azul e o sistema com baixo teor de cálcio é apresentado na cor verde. A formação do gel C-A-S-H pode ser acompanhada de produtos secundários (hidróxidos duplos em camadas) determinados pela presença de magnésio. No caso N-A-S-H, a água não é um componente estrutural importante, como ocorre no C-A-S-H, e por isso o (H) aparece entre parênteses na figura (PROVIS; BERNAL, 2014).

Apesar dos MAA serem tradicionalmente divididos nesses dois sistemas, C-A-S-H e N-A-S-H, esses dois tipos de gel podem coexistir em determinados ligantes, dependendo dos materiais percursores e álcalis utilizados em sua composição. Essa combinação pode contribuir para o desempenho do material, visto que o gel tipo N-A-S-H gera ligantes com maior resistência química e térmica, enquanto o gel tipo C-A-S-H gera ligantes com menor permeabilidade (PROVIS; BERNAL, 2014). A coexistência desses géis depende do pH do sistema, da disponibilidade de cálcio e da taxa de dissolução dos materiais de aluminossilicato (LAU *et al.*, 2019). É necessário que tenha uma quantidade significativa de cálcio solúvel na mistura e que o pH não seja muito alto para evitar a precipitação do cálcio como portlandita (YIP; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005). Os sistemas mais comuns, que permitem essa coexistência, são a combinação de metacaulim, hidróxido de cálcio e NaOH e os ligantes misturados de EAF e metacaulim (PROVIS; BERNAL, 2014).

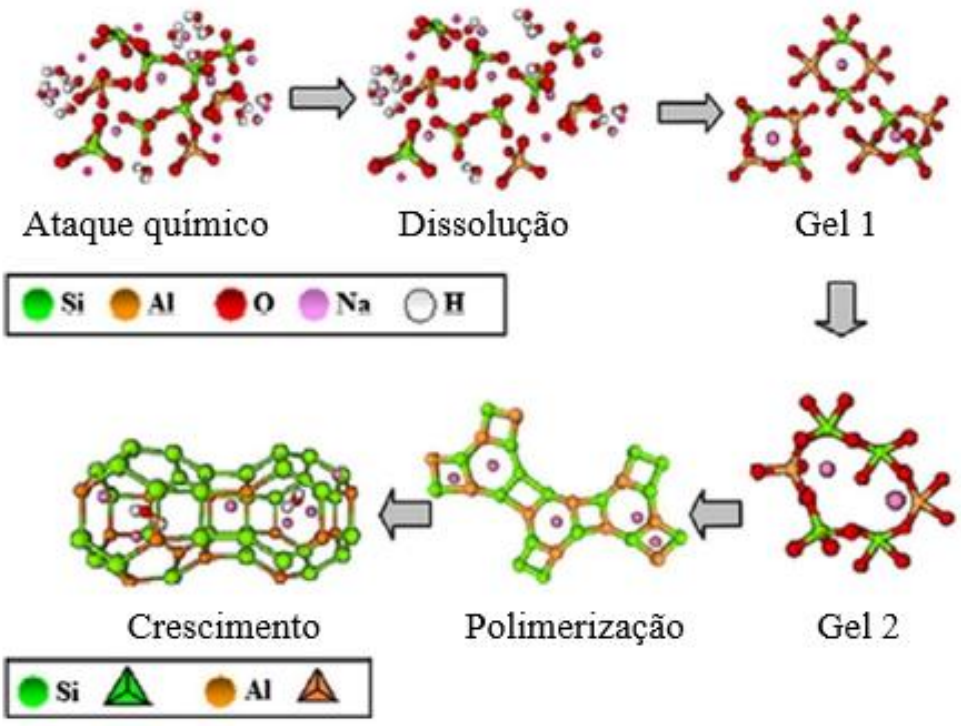
2.1.4. Mecanismos de formação dos MAA

O mecanismo de reação envolvido na ativação alcalina de uma fonte de aluminossilicato é frequentemente descrito como um processo de dissolução, rearranjo, condensação e re-solidificação (PROVIS, 2014; SINGH; MIDDENDORF, 2020). Essas etapas que ocorrem quase simultaneamente envolvem a dissolução de aluminossilicatos em reagente altamente alcalino, reorganização e difusão de íons dissolvidos com formação de pequenas estruturas coaguladas, poli condensação para

formar fases de gel de aluminossicato e transformação em estado sólido e endurecido para formar um sólido endurecido (YUN-MING *et al.*, 2016).

A reação de geopolimerização é um processo químico que transforma fontes de aluminossilicatos amorfos (parcial ou totalmente) em redes poliméricas tridimensionais (YUN-MING *et al.*, 2016). A Figura 4 apresenta um modelo gráfico de alcalinização de geopolímeros. Nela é possível identificar a dissolução de espécies de alumínio e silício (provenientes dos aluminossilicatos), formação do Gel 1, produto intermediário que possui alto teor de alumínio, que se transforma em Gel 2, que possui maior teor de silício. E por fim, o gel cresce e forma estruturas tridimensionais (MASTALI *et al.*, 2018; YUN-MING *et al.*, 2016).

Figura 4 – Modelo gráfico de alcalinização de geopolímeros



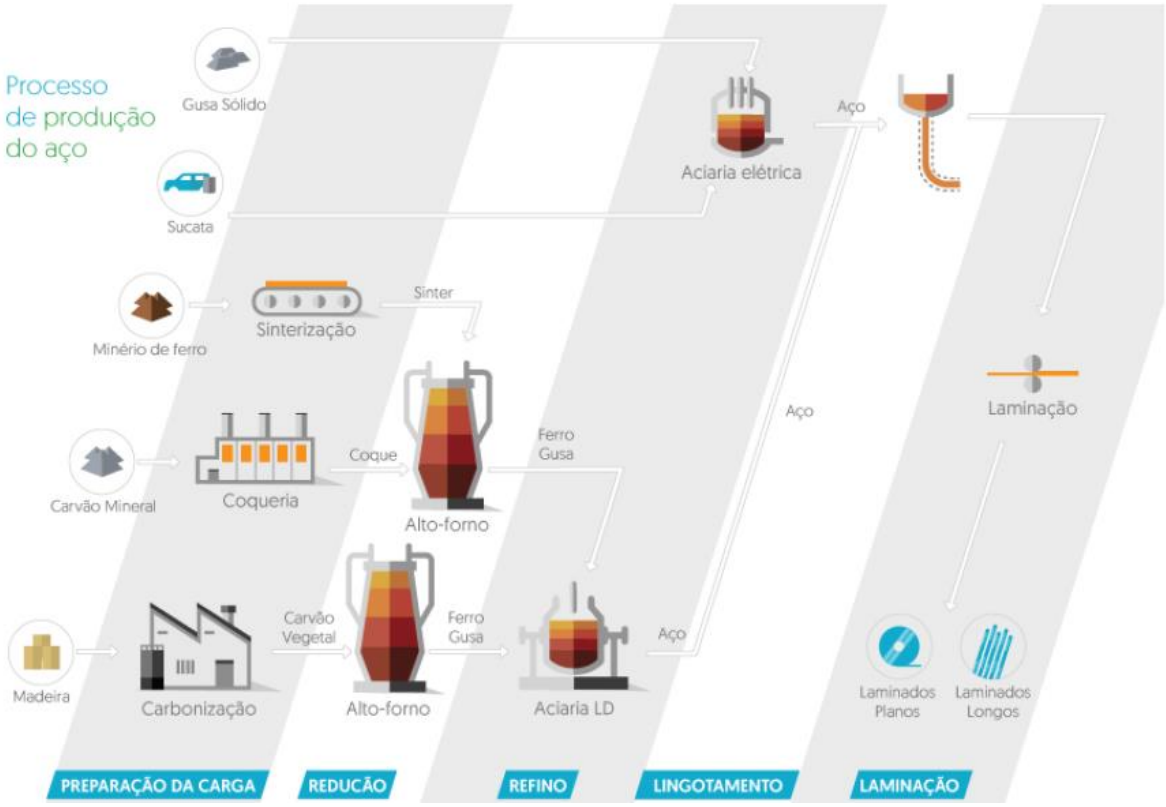
Fonte: Adaptado de (YUN-MING *et al.*, 2016)

É importante destacar que o mecanismo geral para a ativação alcalina de materiais aluminossilicatos foi proposto por Glukhovsky na década de 1950 e ampliado por diversos autores (DUXSON *et al.*, 2007b); no entanto a reação exata da geopolimerização ainda não é totalmente compreendida (MASTALI *et al.*, 2018; YUN-MING *et al.*, 2016).

2.2. Escória como coproduto da indústria siderúrgica

O aço é uma liga de ferro e carbono produzido pela indústria siderúrgica. Sua produção é feita a partir de duas rotas tecnológicas principais: a rota integrada e a rota semi-integrada. A rota integrada possui as etapas de redução, refino e laminação e suas usinas produzem aço a partir do minério de ferro. Por outro lado, a rota semi-integrada não possui a etapa de redução e nas suas usinas ocorre a fusão de materiais metálicos (sucata, gusa sólido e/ou ferro-esponja) na aciaria elétrica (COSTA; ESCORSIM; COSTA, 2007; WEN *et al.*, 2019). As etapas de produção do aço podem ser vistas na Figura 5.

Figura 5 – Etapas de produção do aço



Fonte: (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2018)

Na rota integrada as principais matérias primas para a produção do aço são o minério de ferro e o carvão mineral ou vegetal, sendo que o carvão possui dupla função: como combustível, possibilita altas temperaturas para fusão do minério de ferro e como redutor associa-se ao oxigênio proveniente do minério na etapa de redução (CGEE, 2010; OZORIO et al., 2013). Antes de iniciar o processo de redução

ocorre a preparação da carga, com a sinterização/pelotização do minério de ferro e transformação do carvão em coque.

O processo de sinterização consiste em uma aglomeração do minério de ferro do tipo *sinter feed* para produzir o sínter, utilizado como carga metálica a ser reduzida nos alto fornos (ABREU et al., 2015). Além disso, também pode ocorrer o processo de pelotização, no qual o minério de ferro do tipo *pellet feed* é aglomerado em pelotas. De um modo geral, a sinterização ocorre nas usinas siderúrgicas e a pelotização nas próprias mineradoras (CGEE, 2010). O processo de coqueificação é realizado por meio do aquecimento do carvão mineral em fornos com ausência de ar, visando a produção o coque (MATYJASZEK et al., 2018). Como alternativa ao carvão mineral, a indústria siderúrgica no Brasil utiliza o carvão vegetal, sendo essa uma característica peculiar do país (PINTO; SZKLO; RATHMANN, 2018), visto que representa 25% a 30% da produção brasileira e menos de 1% da mundial (CGEE, 2010).

Na etapa de redução, o minério de ferro e o carvão são levados ao alto forno para produzir o ferro gusa. Em seguida, na etapa de refino o ferro gusa líquido é levado para a aciaria LD (fornos a oxigênio) para se transformar em aço (GERMESHUIZEN; BLOM, 2013). Esta etapa de refino também pode ser o início da rota semi-integrada, na qual sucata ou gusa sólido são adicionados à aciaria elétrica (fornos elétricos a arco) para produzir o aço. A partir disso, o processo é o mesmo para as duas rotas: antes da etapa de laminação, o aço proveniente das aciarias é vazado em lingoteiras (para solidificar em forma de lingotes) ou em máquinas de lingotamento contínuo (para ser moldado em forma de produtos semiacabados). Na última etapa, conhecida como laminação, os lingotes (produtos semiacabados como tarugos, blocos ou placas) são deformados mecanicamente para diminuir a sua espessura e serem transformados em produtos siderúrgicos (chapas, barra, bobinas, vergalhões, tubos, entre outros) (OZORIO et al., 2013; ZHANG et al., 2017).

Além do ferro gusa e aço, as etapas de redução e refino também geram, respectivamente, EAF e EA. Antes tratadas como rejeito, as escórias passaram a ser classificadas como coproduto da indústria siderúrgica, tendo em vista o seu alto potencial de aproveitamento.

Adicionalmente ao processo descrito acima, o aço fundido pode passar por um processo de refino secundário, com o objetivo de obter a composição química desejada, remover impurezas adicionais ainda contidas no aço ou adicionar ligas. Essa operação é chamada de refino de panela e é feita com o aço fundido depois de

ser retirado do forno e transferido para uma panela. Simultaneamente a esse processo é gerada a escória de panela, cujas propriedades são bastante diferentes dos outros tipos de escória (SHI, 2004; YILDIRIM; PREZZI, 2011). A escória de panela não será abordada neste trabalho.

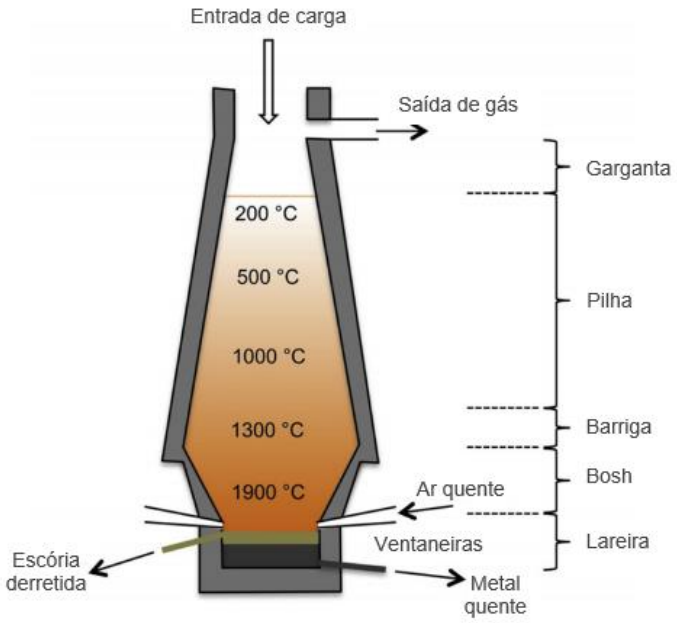
2.2.1. Escória de alto forno (EAF)

A escória de alto forno (EAF) (em inglês BFS - *blast furnace slag*) é um coproduto da siderurgia gerado na etapa de redução do aço. Nessa primeira etapa o minério de ferro, coque e calcário são adicionados no alto-forno para produzir ferro gusa. O minério de ferro constitui a carga metálica, o coque atua como combustível e redutor, e o fluxo de calcário coleta os resíduos produzidos, formando a EAF. Esses materiais são dispostos em camadas alternadas no forno, apoiados em uma camada de coque incandescente. O ar quente é soprado por meio de uma abertura no forno e a carga de materiais desce através do eixo do forno enquanto os gases gerados no fundo sobem, produzindo ferro líquido. A EAF também é produzida nesse processo e flutua sobre a superfície do metal quente (FISHER; BARRON, 2019; HASANBEIGI; JIANG; PRICE, 2014). Uma representação esquemática de um alto forno é apresentada na Figura 6.

A escória é retirada do alto forno na forma de um líquido viscoso e pode ser resfriada de forma lenta ou brusca. No caso de resfriamento lento ela apresenta estrutura cristalina sem capacidade aglomerante, sendo utilizada como agregado. No resfriamento brusco, ela apresenta estrutura vítrea, permitindo o seu uso como aglomerante (JOHN; AGOPYAN, 2000).

Para o resfriamento brusco, existem duas práticas comuns. Na primeira são utilizados jatos água (3m³/t de escória) de alta pressão (aproximadamente 0,6 MPa) para granular a escória líquida. Na segunda, a escória líquida é primeiramente resfriada com água (1m³/t de escória) e depois lançada ao ar por um tambor rotativo (300 rpm). Após esses processos de granulação, a EAF deve ser desidratada, seca e moída antes de ser usada como material ligante. O ferro restante na escória pode ser recuperado por meio de separação magnética antes e depois do processo de moagem (ÖZBAY; ERDEMIR; DURMUŞ, 2016).

Figura 6 – Alto forno



Fonte: Adaptado de (FISHER; BARRON, 2019)

A escória granulada de alto forno é um material cimentício e pozolânico, cuja composição química típica consiste principalmente em CaO (30% a 42%), SiO_2 (35% a 38%), Al_2O_3 (10% a 18%) e MgO (5% a 14%) (MO *et al.*, 2017). Geralmente os elementos sílica, cálcio, alumínio, magnésio e oxigênio representam mais de 95% na composição da EAF. No entanto, é importante destacar que a sua composição química é dependente das matérias-primas utilizadas no alto forno (ÖZBAY; ERDEMIR; DURMUŞ, 2016).

No Brasil, 98% dos agregados siderúrgicos de alto-forno reaproveitados são aplicados na indústria cimenteira (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2018). Nessa indústria, a EAF granulada é utilizada para substituir parcialmente o clínquer, com o intuito de reduzir as emissões de CO_2 (SASAKI; KURUMISAWA; IBAYASHI, 2019). O concreto contendo EAF granulada e moída geralmente possui tempos de endurecimentos mais longos e menor resistência inicial, por outro lado apresenta maior resistência final, microestrutura mais densa e melhor durabilidade em comparação ao concreto contendo 100% de cimento Portland (SHI, 2004).

A EAF também é comumente utilizada como um percursor aluminossilicato nos materiais álcali-ativados (LUUKKONEN *et al.*, 2018). O uso da EAF como percursor tem sido amplamente estudado desde a década de 1940, quando a escória foi ativada pela primeira vez com hidróxido de sódio (PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES;

JALALI, 2008). Devido a sua ampla utilização, essa categoria dos MAA formulados com EAF é denominada por alguns autores como escória alcalina ativada (em inglês, a*lkali activated slag* - AAS).

A ativação alcalina da escória granulada de alto-forno produz ligantes cimentícios com propriedades mecânicas comparáveis às do CP e com maior resistência química, sendo uma alternativa para construções em condições altamente corrosivas (como esgotos e ambientes marinhos) (YE; FU; YANG, 2020). Além disso, também são listados como vantagens o maior desenvolvimento de resistência em idades precoces, menor calor de hidratação, melhor comportamento à carbonatação, maior resistência da interface matriz-agregado, melhor comportamento nos ciclos gelo-degelo, entre outras. Por outro lado, as desvantagens compreende a pega mais rápida, alta retração com formação subsequente de microfissuras, possibilidade de reações expansivas (reações álcali-agregado) e maior eflorescência (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; PUERTAS, 1999).

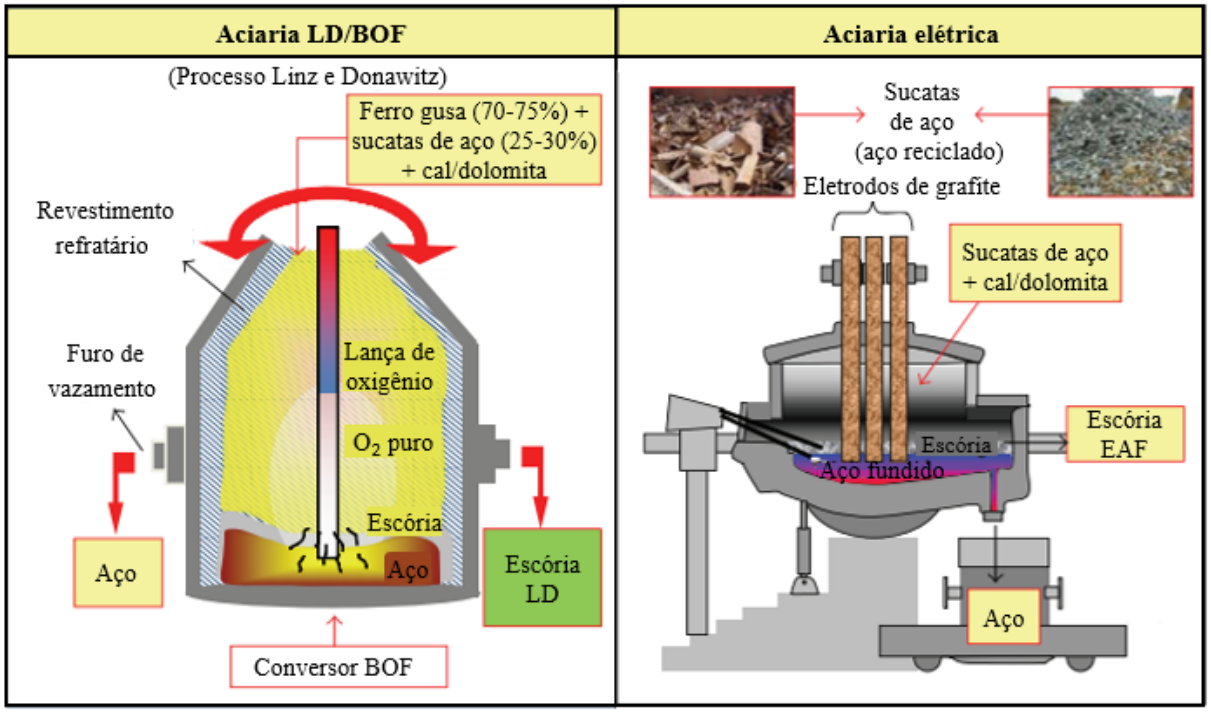
2.2.2. Escória de aciaria (EA)

A EA é um coproduto gerado em siderurgias na etapa de refino do aço. Basicamente, ela pode ser categorizada de acordo com o seu forno de refino como escórias LD (em inglês *BOF slag* - *basic oxygen furnace slag*) e escória de aciaria elétrica (em inglês *EAF slag – eletric arc furnace slag*), com representação esquemática na Figura 7. Segundo CNI (2017), no ano de 2016 a produção brasileira de aço por processo de aciaria foi 77,3% a oxigênio, 21,1% elétrico e 1,6% EOF (Energy Optimizing Furnace). Esses três tipos de processos serão detalhados a seguir.

A aciaria LD é uma unidade de refino constituída por um conversor a oxigênio (Linz e Donawitz – LD ou Basic Oxygen Furnace – BOF) que recebe carga constituída de ferro gusa proveniente do alto forno e pequenas quantidades de sucata, utilizadas para controlar a temperatura. Nesse processo, primeiramente a sucata de aço é carregada no forno e em seguida do ferro gusa. Após o carregamento, uma lança sopra 99% de oxigênio puro na carga em velocidades supersônicas durante aproximadamente 20 a 25 minutos a fim de reduzir impurezas e teor de carbono. Além disso, o forno também é carregado com agentes de fluxo, como cal (CaO) ou dolomita ($MgCa(CO_3)_2$), durante os ciclos de sopro de oxigênio para combinar com as

impurezas, formando assim a escória de aciaria LD. A escória flutua no topo do aço fundido e o forno é inclinado em uma direção para despejar o aço em panelas. Após sua remoção, é novamente inclinado na direção oposta para despejar a escória líquida. Essa escória é posteriormente processada e sua composição química irá depender das reações químicas ocorridas durante a remoção de impurezas (BRASIL, 2011; SHI, 2004; YILDIRIM; PREZZI, 2011).

Figura 7 – Tipos de aciaria



Fonte: Adaptado de (YILDIRIM; PREZZI, 2011).

A aciaria elétrica é constituída por um forno a arco elétrico que produz calor para fusão da carga metálica (sucata de aço) por meio de um arco elétrico formado entre eletrodos. Este processo começa com o carregamento da sucata de aço no forno e em seguida são baixados os eletrodos de grafite. A partir disso, um arco é atingido fazendo com que a eletricidade viaje através dos eletrodos e do próprio metal, gerando calor. À medida que a sucata derrete, os eletrodos são empurrados mais profundamente pelas camadas de sucata. Além disso, CaO na forma de cal viva ou dolomita é introduzido no forno juntamente com a sucata ou soprado no forno durante a fusão. Após a etapa de derretimento da sucata, começam as operações metalúrgicas de refino. Durante esse período, oxigênio é injetado no aço fundido para oxidar as impurezas e os componentes oxidados combinam com cal (CaO) para

formar a escória de aciaria elétrica. Quando a composição química do aço é alcançada, o forno é inclinado e a escória e o aço são retirados em panelas separadas (BRASIL, 2011; SHI, 2004; YILDIRIM; PREZZI, 2011).

O forno EOF foi desenvolvido no final da década 70 pelo grupo 'KORF' e foi implantado pela primeira vez em 1982 na Companhia Siderúrgica de Pains em Divinópolis - MG (SHARMA, 2013). Esse tipo de forno utiliza um estágio de pré-aquecimento da sucata por meio de gases produzidos no processo com a injeção de oxigênio no ferro gusa com sucata. A carga do forno é composta por 32% de sucata pré-aquecida e 68% de ferro gusa líquido, além das adições de cal e dolomita, e o oxigênio é injetado por três formas: ventaneiras, lanças supersônicas e injetores atmosféricos. Os gases gerados no processo aquecem a sucata (que será usada no próximo ciclo) suportada por garfos colocados acima do forno. Ao final do processo de fusão, o aço e a escória são retirados em sentidos opostos (PETRUCELLI *et al.*, 2014). O modelo atual de EOF possui diferenças em relação ao modelo original, como exemplo o modelo original era composto por três estágios de pré-aquecimento e o atual utiliza apenas um, mais eficiente (MAIA *et al.*, 2016). Apesar do EOF apresentar menor custo de instalação em comparação a aciaria elétrica e aciaria LD e ser utilizada em países como Brasil, EUA, Índia e Itália, este tipo de forno não obteve sucesso técnico e comercial (SHARMA, 2013). No Brasil, apenas 1,6% da produção é realizada por EOF (CNI, 2017).

Após ser retirada fundida dos fornos de refino, a EA pode passar por alguns tipos de processamento, como resfriamento da escória para a solidificação, trituração e separação magnética para recuperar o ferro metálico, trituração e classificação para ajustar o tamanho dos grãos e tratamento de envelhecimento para melhorar a sua qualidade e estabilidade volumétrica (HORII *et al.*, 2013).

O resfriamento da escória pode ocorrer por vários métodos como resfriamento a ar natural, corrente de ar, pulverização de água, corrente de água e resfriamento de caixa rasa. No resfriamento a ar natural a EA é resfriada naturalmente após ser colocada em um poço ou no chão. O processo de corrente de água é amplamente usado para EAF e raramente utilizado para EA, visto que essa última possui maior viscosidade e a água pode ficar presa na escória, causando explosão. No resfriamento por pulverização de água, a EA é colocada em um poço e resfriada ao ar. Após a sua solidificação, a água é pulverizada sobre a sua superfície, levando a fragmentação da escoria em decorrência da diferença de temperatura, facilitando assim seu manuseio

e recuperação metálica. Na corrente de ar a EA derretida é resfriada por meio de sopros de ar comprimido, formando pequenas partículas de escória (3 a 5 mm) e caindo em um tanque preenchido com água. Este processo foi desenvolvido e é utilizado por várias usinas siderúrgicas na China. No resfriamento de caixa rasa, desenvolvido no Japão, a EA é despejada em uma panela com uma espessura de 100 mm e resfriada por 4 minutos, em seguida a água é pulverizada por aproximadamente 20 min, levando a diminuição da temperatura para cerca de 500°C. Após esse processo a escória é transportada para uma estação de pulverização onde é realizada mais uma pulverização de água por 4 min, diminuindo a temperatura para 200°C, e ao final a escória é colocada em uma piscina de água (SHI, 2004).

O processo separação magnética é realizado com o intuito de separar o ferro metálico da escória, visando utilizar o aço recuperado como sucata em alto forno. Após o resfriamento, a EA é triturada e o aço é recuperado por separação magnética. As máquinas magnéticas mais utilizadas são o separador magnético de correia cruzada, separador magnético de tambor e separador de polia magnética. Além disso, a escória também pode passar por um processo de britagem e classificação, por meio de peneiras vibratórias de um ou dois andares, para melhorar a eficiência do processo (ALANYALI *et al.*, 2006; BÖLÜKBAŞI; TUFAN, 2014; SHEN; FORSSBERG, 2003).

O tratamento de envelhecimento é realizado com o intuito de melhorar a estabilidade volumétrica da EA, visto que ela contém CaO livre e MgO livre, derivados dos agentes de fluxo adicionados durante o processo de refino. Esses componentes reagem com a água e seu volume quase duplica por hidratação. O tratamento de envelhecimento pode ser do tipo normal ou acelerado. No tipo normal, a reação de hidratação é feita com a chuva natural no pátio onde a escória é estocada. No tipo acelerado, a reação de hidratação é induzida a se completar em um curto período de tempo. Neste último, os processos podem incluir “tratamento de envelhecimento a vapor” usando vapor de alta temperatura, “tratamento de envelhecimento com água quente” submergindo a escória em água quente e “tratamento de envelhecimento de alta pressão” reagindo a escória com vapor em um recipiente sob alta pressão (HORII *et al.*, 2013).

2.2.1.1. Composições química da escória de aciaria e suas aplicações

As composições químicas das escórias de aciaria LD e aciaria elétrica são semelhantes (YILDIRIM; PREZZI, 2011). Em ambas, os seus principais constituintes químicos são óxido de cálcio (CaO), óxido de ferro (FeO), sílica (SiO_2) e óxido de magnésio (MgO), conforme pode ser visto na Tabela 1 (SHI, 2004; WANG; WANG; GAO, 2010). No entanto, as concentrações desses componentes e dos que aparecem em menor quantidade variam de acordo com o tipo de forno, classes de aço, método de pré-tratamento e matérias-primas utilizadas (SHI, 2004; WANG; WANG; GAO, 2010; YI et al., 2012).

Tabela 1 – Faixas de composição química da escória de aciaria

Composição química (%)	Escória de aciaria LD	Escória de aciaria elétrica
CaO	30-55	35-60
FeO	10-35	15-30
SiO_2	8-20	9-20
MgO	5-15	5-15
MnO	2-8	3-8
Al_2O_3	1-6	2-9
TiO_2	0,4-2	-
P	0,2-2	0,01-0,25
Cr	0,1-0,5	0,1-1
S	0,05-0,15	0,08-0,2

Fonte: SHI, 2004

Yildirim & Prezzi (2011) destacam que durante o processo LD, uma porcentagem do ferro (Fe) fundido não pode ser recuperado no aço produzido, portanto esse ferro oxidado é frequentemente observado na composição química da escória. Para a aciaria elétrica os autores destacam que é essencialmente um processo de reciclagem de sucata de aço; logo a composição química da sua escória depende significativamente das propriedades do aço reciclado.

Diversos esforços têm sido feitos para reduzir a quantidade de EA disponível e para promover sua utilização. A Tabela 2 apresenta a relação entre as características e potenciais aplicações da EA. Ainda no interior das indústrias siderúrgicas ela pode ser usada para recuperação de resíduos de aço, sendo reutilizada como matéria-prima, por meio dos processos de trituração, triagem, separação magnética e

peneiramento, e pode ser usada como agente de fluxo quando possui teor de CaO acima de 50%, substituindo parcialmente a cal comercial (FISHER; BARRON, 2019; GUO; BAO; WANG, 2018; YI *et al.*, 2012). A EA também pode ser utilizada no tratamento de águas residuais, visto que apresenta estrutura porosa e grande área superficial. Além disso, é fácil separá-la da água devido à sua alta densidade (GUO; BAO; WANG, 2018; YI *et al.*, 2012). O seu uso na agricultura está relacionado aos componentes fertilizantes CaO, SiO_2 e MgO, além da sua propriedade alcalina corrigir a acidez do solo (FISHER; BARRON, 2019; GUO; BAO; WANG, 2018; HORII *et al.*, 2013; YI *et al.*, 2012).

Outras aplicações que têm sido apontadas na literatura são a captura de CO_2 e dessulfuração de gases de combustão devido ao alto teor de CaO. A captura de CO_2 na forma de carbonatos usando pasta de EA foi bem-sucedida em laboratório, mas ainda não há aplicação industrial (FISHER; BARRON, 2019; GUO; BAO; WANG, 2018; YI *et al.*, 2012).

Tabela 2 – Características e aplicações da escória de aciaria

Características	Aplicações
Duro, resistente ao desgaste, aderente, áspero	Agregados para construção de estradas e hidráulica
Poroso, alcalino	Tratamento de águas residuais; compósitos vitrocerâmicos
FeOx, componentes de Fe	Recuperação de ferro
Componentes CaO, MgO, FeO, MgO, MnO	Agente de fluxo
Componentes cimentícios (C_3S, C_2S e C_4AF)	Produção de cimento e concreto
Componentes CaO, MgO	Captura de CO2 e dessulfuração de gases de combustão
Componentes FeO, CaO, SiO_2	Matéria-prima para clínquer do cimento
Componentes do fertilizante (CaO, SiO_2, MgO, FeO)	Fertilizantes e melhoramento do solo

Fonte: YI *et al.*, 2012

A EA também tem se mostrado potencialmente benéfica para o ambiente marinho, principalmente devido à alta porosidade e grande área superficial. Foi relatado seu uso como recife artificial na restauração de recifes de coral por ser porosa e composta por $CaCO_3$; como fertilizante (fornece ferro) para regeneração de algas marinhas; como recurso nutritivo para crescimento de fitoplâncton marinho; como tampa de areia para cobrir solos contaminados do oceano; como alternativa a areia para melhorar a estabilidade de solos costeiros (argilosos e macios); para remoção de sulfeto de

hidrogênio dos oceanos nas áreas dragadas; e para remoção de metaloides e fósforo de águas residuais (FISHER; BARRON, 2019; HORII *et al.*, 2013).

Na construção civil, a EA pode ser utilizada em diversas aplicações. A literatura apresenta o seu uso como agregado para fins de engenharia hidráulica, principalmente em barragens e diques, estabilização de fundos de rios, reabastecimento de áreas de erosão no fundo dos rios e estabilização das margens dos rios (PAN *et al.*, 2016). Como agregado, tem sido empregada na construção de estradas nas camadas superficiais do pavimento e asfálticas devido ao alto nível de resistência, alta adesão do ligante e alta resistência ao atrito e à abrasão (GUO; BAO; WANG, 2018; HORII *et al.*, 2013; PAN *et al.*, 2016; YI *et al.*, 2012). Também foi relatado o seu uso em cerâmicas, tijolos, ladrilhos e telhas (YI et al., 2012).

A EA possui propriedades cimentícias (C_3S, C_2S e C_4AF) que possibilitam seu uso em cimentos e concreto (GUO; BAO; WANG, 2018; PAN *et al.*, 2016; YI *et al.*, 2012). Entretanto, o principal obstáculo ao uso da EA como material de construção é a instabilidade de volume devido à hidratação da CaO livre, que pode causar expansão descontrolada na pasta de cimento endurecida e causar desintegração, levando a perda do desempenho e durabilidade do cimento. Outros componentes como MgO livre, enxofre, sulfatos, alto teor de óxido de ferro e cloretos também podem contribuir com instabilidade de volume. Buscando superar as barreiras de utilização da escória, as usinas siderúrgicas fazem tratamentos para garantir a estabilidade de volume, como procedimentos de intemperismo, imersão e envelhecimento e carbonatação acelerada (PAN *et al.*, 2016).

Além dessas aplicações citadas acima, a EA também pode ser utilizada em geopolimeros (PAN *et al.*, 2016). O uso da EA em materiais álcali ativados será discutido detalhadamente no item 2.3.

2.3. Uso da escória de aciaria (EA) em materiais álcali ativados (MAA)

A literatura apresenta diferentes estudos sobre o uso de EA em MAA. Os estudos utilizam várias misturas, diversificadas tanto em materiais quanto em proporção e neste trabalho eles foram separados por forma de utilização da EA: como agregado (Tabela 3), como ligante (Tabela 4) e ambos.

Tabela 3 – Escória de aciaria como agregado nos MAA

Autor	Precursor	Solução ativadora	Agregado miúdo	Agregado graúdo
Ashadi; Aprilando; Astutiningshi (2015)	Cinzas volantes (100%)	Hidróxido de sódio Silicato de sódio	Areia (100%)	EA (100%) Cascalho (100%)
Omar *et al*. (2015)	Cinzas volantes (100%)	Hidróxido de sódio Silicato de sódio	Areia (100%)	EA elétrica (100%) Brita (100%)
Palankar; Shankar; Mithun (2015)	EAF (25%) Cinzas volantes (75%)	Hidróxido de sódio Silicato de sódio	Areia de rio (100%)	EA LD (0%, 25%, 50%, 75%, 100%) Agregado de granito natural (100%, 75%, 50%, 25%, 0%)
Palankar; Shankar; Mithun (2016)	EAF (100%, 75%, 50%, 25%) Cinzas volantes (0%, 25%, 50%, 75%)	Hidróxido de sódio Silicato de sódio	Areia de rio (100%)	EA LD (0%, 50%, 100%) Agregado de granito natural (100%, 50%, 0%)
Manjunath *et al.* (2019)	EAF (85%) Pó fino de quartzo amorfo (15%)	Hidróxido de sódio Silicato de sódio	Areia de EA (75%) Areia de quartzo (25%)	EA elétrica (100%)

O desempenho da EA como agregado foi comparado com agregados naturais de granito, cascalho e brita. No estudo de Ashadi *et al*. (2015) o concreto geopolimérico preparado com agregado graúdo de EA atingiu resistência à compressão superior, menor taxa de corrosão sob condições de chuva ácida e maior taxa de corrosão na água do mar, em comparação ao concreto geopolimérico preparado agregado de cascalho. No estudo de Omar *et al.* (2015), a substituição de 100% do agregado graúdo de brita por EA elétrica aumentou a resistência à compressão de geopolímeros produzidos com cinzas volantes. O aumento da resistência apresentou variações de 23% a 5% em função dos diferentes teores de cinzas volantes (350 kg/m^3 e 450 kg/m^3) e molaridades aplicados nas misturas, entretanto os autores concluíram um aumento de 6% da resistência à compressão, considerando a maior resistência alcançada entre as misturas.

No estudo de Palankar *et al.* (2015) a incorporação de agregados graúdos de EA, em comparação com agregados de granito nas misturas geopoliméricas produziu menor abatimento, propriedades mecânicas inferiores, absorção de água e volumes de vazios permeáveis mais altos e menor resistência a fadiga. No estudo de Palankar

et al. (2016), ao comparar EA com os agregados naturais, observou-se redução na resistência à compressão, maiores valores para absorção de água e o volume de vazios permeáveis, além de menor resistência ao ataque com ácido sulfúrico e ataque de sulfato de magnésio.

No estudo de Manjunath *et al*. (2019) a EA foi usada como agregado fino e agregado graúdo e foram desenvolvidas 15 misturas variando na quantidade de ligante (700, 750 e 800 kg/m³), relação água/ligante (0,40, 0,42 e 0,44) e $\%Na_2O$ (5,6 e 7). Por meio de uma análise estatística os autores observaram que a resistência à compressão, a resistência à tração por compressão diametral, a resistência à flexão e o modulo de elasticidade são principalmente afetados pela $\%Na_2O$, seguido de conteúdo de ligante e relação água/ligante.

Tabela 4 – Escória de aciaria como ligante nos MAA

Autor	Precursor	Solução ativadora	Agregado miúdo	Agregado graúdo
Yusuf *et al.* (2014b)	EA (0%, 20%, 40%, 60%, 80%) Cinzas ultrafinas de combustível de óleo de palma (100%, 80%, 60%, 40%, 20%)	Hidróxido de sódio Silicato de sódio	Areia de duna	-
Yusuf *et al*. (2014a)	EA (20%) Cinzas ultrafinas de combustível de óleo de palma (80%)	Hidróxido de sódio Silicato de sódio	Areia de duna	Calcário triturado
Yusuf (2015)	EA (0%, 20%) Cinzas ultrafinas de combustível de óleo de palma (100%, 80%)	Hidróxido de sódio Silicato de sódio	Areia de duna	-
Yusuf *et al.* (2015)	EA (20%) Cinzas ultrafinas de combustível de óleo de palma (80%)	Hidróxido de sódio Silicato de sódio	Areia de duna	Calcário triturado
Niklioc *et al.* (2016)	Cinzas volantes (100%, 80%, 70%, 60%) EA elétrica (0%, 20%, 30%, 40%)	Hidróxido de sódio Silicato de sódio	-	-
Bai *et al.* (2018)	Matacaulim (100%, 90%, 80%, 70%) EA (0%, 10%, 20%, 30%)	Hidróxido de sódio Silicato de sódio	-	-

(Continuação da Tabela 4)

Lu *et al.* (2018)	EAF (80%) EA LD (20%)	Hidróxido de sódio Silicato de sódio	-	-
Ozturk *et al*. (2019)	EA elétrica (100%)	Hidróxido de sódio Silicato de sódio	Calcário triturado (100%)	-
Cesnovar *et al.* (2019)	EA elétrica (100%, 75%, 50%, 25%, 0%) Escória de panela (0%, 25%, 50%, 75%, 100%)	Silicato de potássio	-	-
You *et al.* (2019)	EAF (100%, 50%) Escória de ferroníquel (50%) EA (50%)	Hidróxido de sódio Silicato de sódio	Areia natural	-
Song *et al*. (2019)	Cinzas volantes de alto cálcio (100%, 90%, 80%, 70%, 60% e 50%) EA elétrica (0%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50%)	Hidróxido de sódio Silicato de sódio	-	-
Chen *et al.* (2019)	Cinza volante de carvão de gaseificação EA Metacaulim	Hidróxido de sódio Silicato de sódio	-	-
Guo; Yang (2020)	Cinzas volantes (100%, 93%, 86%, 79%, 72%) EA (0%, 7%, 14%, 21% e 28%)	Hidróxido de sódio Silicato de sódio	-	-

Uma série de estudos sobre materiais álcali ativados produzidos com EA e cinzas ultrafinas de combustível de óleo de palma como ligantes em pastas, argamassas e concreto foi publicada pelos mesmos autores na literatura. No estudo de Yusuf *et al.* (2014b) a inclusão da EA em até 60% nas pastas álcali-ativadas reduziu significativamente a retração, impedindo as microfissuras internas e melhorando o preenchimento e o refinamento dos poros. Para a argamassa, a adição de até 40% de EA otimizou o desempenho de retração e resistência, embora a substituição de 20% proporcionou a máxima resistência à compressão. No estudo de Yusuf *et al.* (2014a), argamassas formuladas com 20% de EA apresentaram maior resistência à compressão em cura térmica do que quando curadas submersas em tanque de água e temperatura ambiente, respectivamente. Para concretos formulados com 20% de

EA, a maior resistência foi alcançada com a concentração de NaOH de 10M. Além disso, a forte concentração de NaOH (10M) possibilitou a redução da carbonatação, aumentou o grau de amorficidade do produto final (menores picos no DRX) e no aumento da densidade microestrutural, em comparação com o uso de uma solução de menor molaridade (4M). No estudo de Yusuf (2015) a adição de escória em até 20% em argamassas álcali-ativadas contribuiu para melhorar a resistência ao sulfato. O estudo de Yusuf *et al. (*2015) mostrou que a variação do módulo de sílica não afetou significativamente à resistência à compressão inicial (3 dias) de concretos formulados com 20% de EA e 80% de cinzas ultrafinas de combustível de óleo de palma.

O desempenho da EA como percursor também foi comparado com cinzas volantes, metacaulim, escória de panela e EAF. No estudo de Niklioć *et al*. (2016), ao investigar a influência da adição EA elétrica nos geopolímeros baseados em cinzas volantes, a mistura com 30% de EA apresentou maior resistência à compressão e menor volume total de poros. No estudo de Bai *et al*. (2018) a substituição de metacaulim por 10% de EA foi considerada ótima, pois apresentou maior resistência à compressão e maior resistência à flexão. O estudo de Lu *et al*. (2018) avaliou a substituição de 20% em peso dos ligantes (cimento Portland e EAF) por finos de EA LD (com partículas menores que 0,15 mm) em argamassas. Os resultados indicaram que a incorporação de 20% de escoria de aciaria nas argamassas produzidas com cimento Portland reduziu a resistência à compressão e aumentou a expansão de volume; entretanto para as argamassas produzidas com EAF, a redução da resistência a compressão foi pequena e reduziu a expansão volumétrica, indicando que os finos de EA são adequados para substituir parcialmente o ligante nas argamassas álcali-ativadas. No estudo de Češnovar *et al*. (2019) a mistura com 50% de EA elétrica e 50% escória de panela apresentou maiores resultados para resistência à flexão e a resistência à compressão.

No estudo de You *et al.* (2019), 50% em peso da EAF foi substituída por EA ou escória de ferroníquel em argamassas álcali ativadas. Em comparação com a argamassa com 100% de EAF, as argamassas com 50% de EA ou 50% de escória de ferro níquel apresentaram maior tempo de endurecimento, melhor fluidez, redução no calor de hidratação, menor resistência à flexão e à compressão, redução nas retrações autógenas e por secagem, maior porosidade e menor coeficiente de difusão de íons cloreto e maior absorção de água. E comparando as duas substituições, a argamassa com 50% de EA apresentou tempo de pega semelhante, porém maior,

fluidez também semelhante, porém menor, menor calor de hidratação, maior resistência mecânica aos 28 dias (resistência à compressão 6,7% maior), menor retração autógena e por secagem, coeficiente de difusão de íons cloreto e absorção de água.

No estudo de Song *et al.* (2019), os autores mostraram que o uso de EA para substituir parcialmente as cinzas volantes em pastas geopoliméricas melhorou a trabalhabilidade, retardou o tempo de pega e diminuiu a viscosidade. Por outro lado, no estado endurecido, a substituição de EA atrasou o desenvolvimento de resistência à compressão. Entretanto, a EA pode substituir até 20% das cinzas volantes sem perda de resistência à compressão aos 28 dias. Resultados semelhantes foram observados para a resistência à flexão e modulo de elasticidade, indicando que a substituição de 20% como ideal. A diminuição da resistência da pasta foi relacionada ao aumento da porosidade e do volume de poros capilares. O estudo de Chen *et al.* (2019) analisou a incorporação de cinzas volantes de carvão de gaseificação e EA em materiais álcali ativados. A proporção ótima alcançada para melhor propriedade mecânica (resistência à compressão não confinada) foi de 67% de cinzas volantes de carvão de gaseificação, 30% de EA e 3% de metacaulim. Além disso, esse ligante imobilizou eficazmente metais pesados. O estudo de Guo & Yang (2020) avaliou o uso de EA em um compósito cimentício reforçado com fibras curtas (PVA) formulado com cinzas volantes. Os resultados indicaram o teor adequado de EA em 21% (em massa).

No estudo de Ozturk *et al*. (2019) a EA elétrica foi utilizada como percursor e sua ativação alcalina foi avaliada considerando 72 tipos de amostras de argamassas com diferentes módulos de silicato (1, 1,5 e 2), concentrações de sódio (4%, 6% e 8%), condições de cura (45% e 98% de umidade relativa), temperaturas de cura (40°C e 80°C) e tempos de cura (6h e 12h). Os resultados mostraram que a umidade relativa tem um efeito positivo para aumentar as resistências. Nas mesmas condições, as formulações curadas a 98% de umidade relativa apresentaram maior resistência à compressão. Também foi observado que a resistência à compressão aumenta quando módulos de silicato e concentrações de sódio são aumentados juntos. O seu nível ótimo foi alcançado quando o módulo de silicato foi 2 e a concentrações de sódio foi 6%.

Apenas um artigo abordou o desempenho da EA como agregado e ligante. O estudo de Cristelo *et al*. (2019) foi desenvolvido em duas etapas. Na primeira foi

avaliado o seu potencial como ligante. Para isso, foram preparadas pastas com teor de EA elétrica/cinzas volantes em 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 e 0/100. Os ensaios de resistência à compressão uniaxial indicaram o melhor desempenho da mistura com 50% de EA elétrica e 50% de cinzas volantes. A partir disso, para avaliar o seu comportamento como agregado em uma segunda etapa, foram produzidos 4 tipos de argamassas variando os teores do precursor (50% escória/50% cinzas volantes e 100% cinzas volantes) e o tipo de agregado (100% EA ou 100% areia de quartzo normalizada). Os ensaios de resistência à compressão uniaxial apresentaram maiores valores paras as argamassas produzidas com escória em comparação com as produzidas com areia normalizada, independente do precursor utilizado.

A Tabela 5 apresenta a massa específica dos ligantes e agregados utilizados nos estudos acima. Observa-se que a escória de aciaria apresenta massa específica superior em relação aos demais materiais. Alguns artigos não apresentaram esse dado e por isso eles não estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 – Massa específica dos materiais na literatura

Autor	Ligante					Agregado graúdo			Agregado miúdo		
	EA	EAF	CV	QTZ	EFN	EA	GRA	CT	EA	AN	CT
Omar *et al*. (2015)	-	-	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Palankar; Shankar; Mithun (2015)	-	2,9	2,2	-	-	3,35	2,69	-	-	2,64	-
Palankar; Shankar; Mithun (2016)	-	2,9	2,2	-	-	3,35	2,69	-	-	2,64	-
Manjunath *et al*. (2019)	-	2,9	-	2,65	-	2,95	-	-	2,65	2,65	-
Yusuf *et al*. (2014b)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,62	-
Yusuf *et al*. (2014a)	2,9	-	2,6	-	-	-	-	2,55	-	2,62	-
Yusuf (2015)	2,9	-	2,6	-	-	-	-	-	-	2,62	-
Yusuf *et al*. (2015)	2,9	-	2,6	-	-	-	-	2,55	-	2,62	-
Ozturk *et al*. (2019)	3,57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6
You *et al*. (2019)	3,27	2,9	-	-	2,99	-	-	-	-	-	-
Cristelo *et al*. (2019)	-	-	-	-	-	-	-	-	3,54	2,64	-

* EA - escória de aciaria; EAF - escória de alto forno; CV - cinzas volantes; QTZ - pó fino de quartzo; EFN - escória de ferroníquel; GRA - agregado de granito; CT - calcário triturado; AN - areia

O uso da EA como ligante tem ganhado maior destaque na literatura em relação ao seu uso como agregado (NUNES; BORGES, 2021). Apesar de confirmada a sua viabilidade de uso como material ligante, a EA possui uma menor quantidade de componentes ativos (maior cristalização comparado a EAF, cinzas volantes e

metacaulim), que podem limitar a quantidade de produtos de hidratação e afetar a sua resistência. Por isso, a utilização da EA como único ligante não é ideal, sendo possível obter melhor propriedade cimentícia quando misturada a outros materiais como EAF, cinzas volantes e metacaulim (LIU; ZHANG; SUN, 2021).

Com a análise da literatura foi possível identificar que o número de artigos de materiais álcali ativados com EA ainda é limitado e seus resultados são conflitantes. Menor ainda é o número de artigos que usam a combinação das escórias de alto forno e aciaria como ligantes e agregados em materiais álcali ativados, o que é de especial interesse da indústria siderúrgica para valorizar os seus coprodutos.

2.4. Empacotamento de partículas

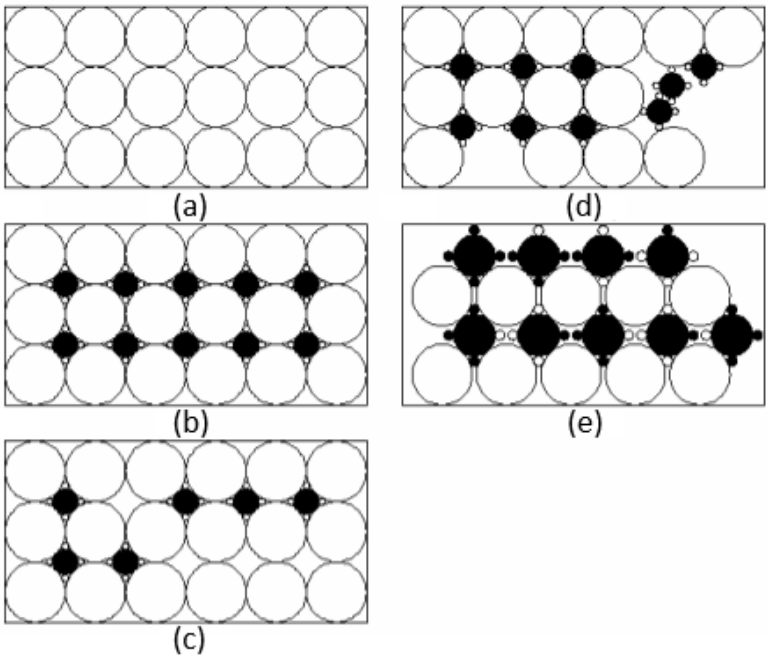
Embora as misturas de argamassas e concretos álcali-ativados sejam projetadas atendendo aos principais parâmetros de fabricação relacionados aos aspectos do ativador e da matéria-prima, considerações adicionais como o empacotamento de partículas podem resultar em melhoria no desempenho do ligante e nas propriedades no estado fresco e endurecido (GAO; YU; BROUWERS, 2016). Adicionalmente, uma mudança na distribuição do tamanho de partículas é apontada como uma alternativa para melhorar o comportamento reológico e problemas de compactação nos MAA, que podem ser afetados pela alta viscosidade das soluções ativadoras (BORGES *et al.*, 2014a).

O empacotamento de partículas representa a correta seleção de tamanhos e proporção das partículas para obter compactos com densidade controlada. Seu princípio consiste em preencher os interstícios entre as maiores partículas com partículas menores, cujos interstícios sejam novamente preenchidos com partículas ainda menores, e assim sucessivamente (OLIVEIRA *et al.*, 2000; ORTEGA *et al.*, 1997). A Figura 8 apresenta o efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência de empacotamento.

A otimização da densidade por empacotamento de partículas contribui para importantes propriedades do concreto. O aumento da densidade de empacotamento reflete em diminuição dos vazios a serem preenchidos com água, o que reduz a demanda de água e influi na trabalhabilidade da mistura e na retração. Adicionalmente, o aumento da densidade também contribui para diminuir o espaço entre as partículas de ligante, fazendo com que elas fiquem mais próximas e reduzindo

o espaço a ser preenchido pelos produtos de hidratação, o que leva ao aumento da resistência (FENNIS; WALRAVEN, 2012).

Figura 8 – Efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência de empacotamento: (a) sistema monodisperso; (b) máxima densidade de empacotamento teórica; (c) deficiência de partículas pequenas; (d) deficiência de partículas grandes; (e) distribuição inadequada de tamanhos de partículas



Fonte: (OLIVEIRA *et al.*, 2000)

Os estudos de otimização de tamanhos de partículas começaram em 1892, quando Féret afirmou que a escolha dos agregados influencia na resistência do concreto. Nas últimas décadas esse tema despertou maior interesse devido à introdução de novos tipos de concreto, como o de alto desempenho e auto adensável (FENNIS; WALRAVEN, 2012). Visando maximizar a densidade de empacotamento, foram criados diversos modelos matemáticos de distribuição de tamanho de partículas, destacando-se como mais conhecidos os modelos de Alfred e Andreasen (ORTEGA *et al.*, 1997).

O modelo de Andreasen trata as partículas como distribuições contínuas (OLIVEIRA *et al.*, 2000), considerando uma condição de similaridade entre partículas grandes e pequenas. Ele assume uma distribuição com partículas sucessivamente menores e a inexistência de um diâmetro mínimo de partícula (ORTEGA *et al.*, 1997).

Esse modelo é expresso pela seguinte equação:

$$CPFT = 100\left(\frac{D}{D_L}\right)^q \qquad \text{(Equação 1)}$$

Em que:

CPFT é a porcentagem acumulada de partículas menores que o tamanho D;

D é o diâmetro da partícula

D_L é diâmetro da maior partícula

q é o módulo ou coeficiente de distribuição

O modelo de Alfred (também conhecido como Andreasen modificado) incorpora ao modelo de Andreasen um valor mínimo para o tamanho de partícula (D_s). Essa modificação ocorreu com o reconhecimento de que a inexistência de um tamanho mínimo poderia levar a desvios significativos no empacotamento de partículas previsto (ORTEGA *et al.*, 1997). Alguns autores tratam essa abordagem como mais realista, entretanto na prática ambos os modelos são comumente utilizados (BORGES *et al.*, 2014a). Ele é expresso pela equação:

$$CPFT = 100\left(\frac{D^q - D_S^q}{D_L^q - D_S^q}\right) \qquad \text{(Equação 2)}$$

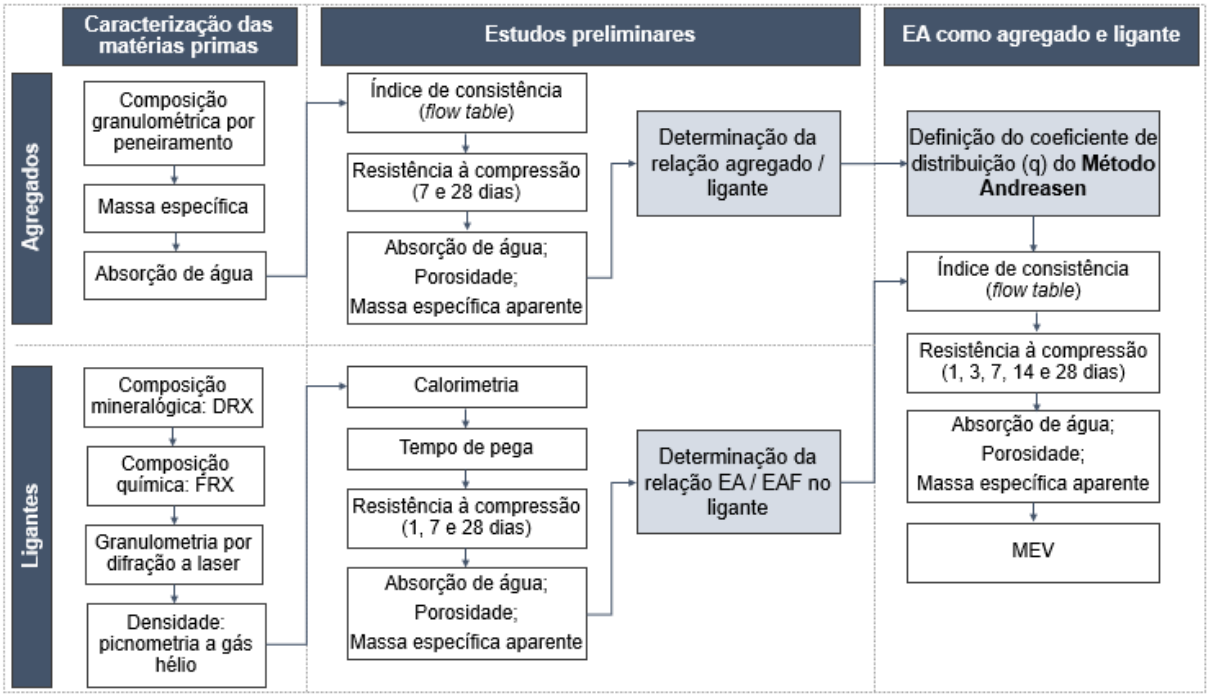
Simulações computacionais mostraram que o coeficiente q=0,37 propicia a máxima densidade de empacotamento possível (OLIVEIRA *et al.*, 2000). Valores menores ou iguais a 0,37 favorecem o empacotamento máximo para distribuições infinitas, enquanto valores maiores que 0,37 apresentam uma porosidade residual. A diminuição do coeficiente de distribuição provoca aumento da quantidade de finos na mistura, o que interfere na interação entre as partículas. Para valores de q menor que 0,30 a mistura apresenta boa fluidez sendo favorável a produção de concretos adensados sob vibração. Por outro lado, valores menores que 0,25 são favoráveis à produção das misturas autoadensáveis (CASTRO; PANDOLFELLI, 2009).

Para alcançar a trabalhabilidade ideal, Gao; Yu; Brouwers (2016) fixaram o q em 0,23 nas misturas de argamassas álcali ativadas formuladas com cinzas volantes e EAF e projetadas usando o modelo de empacotamento de partículas de Andreasen modificado. O estudo de Borges *et al.* (2014a) apresentou melhores resultados para o fator de empacotamento Andreasen de 0,235 em geopolímeros autoadensáveis produzidos com metacaulim.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O programa experimental deste trabalho se divide na caracterização das matérias primas, estudos preliminares e avaliação do comportamento da EA como agregado e ligante em argamassas álcali-ativadas. Foi desenvolvido um primeiro estudo preliminar para avaliar o comportamento da EA como agregado. E um segundo estudo preliminar para avaliar o comportamento da EA como ligante. Nestas etapas preliminares foram determinadas a influência do tipo de agregado, da relação agregado/ligante e do percentual de substituição da EA no ligante. Com esses resultados foi desenvolvida uma terceira etapa, para analisar de forma combinada o comportamento da EA como agregado e ligante. A Figura 9 apresenta o fluxograma das etapas metodológicas, que serão detalhadas a seguir.

Figura 9 – Fluxograma das etapas metodológicas



3.1. Caracterização das matérias primas

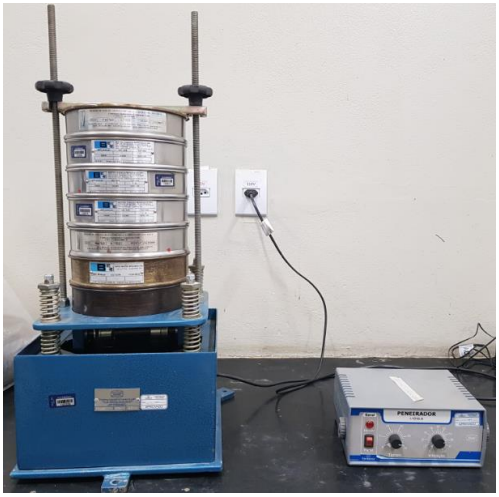
3.1.1. Agregados

Para produção das argamassas álcali-ativadas foram utilizados dois coprodutos da siderurgia: a escória de alto forno (EAF) e a escória de aciaria do tipo LD (EA), ambas fornecidos pela empresa Gerdau S.A. unidade Ouro Branco - MG. Estes

materiais foram entregues na forma granular (sem moagem prévia). As escórias como agregados foram utilizadas neste trabalho com tamanho de partícula abaixo de 4,8 mm, haja visto que o estudo se dará em argamassas e uma areia natural média foi utilizada como agregado miúdo de referência.

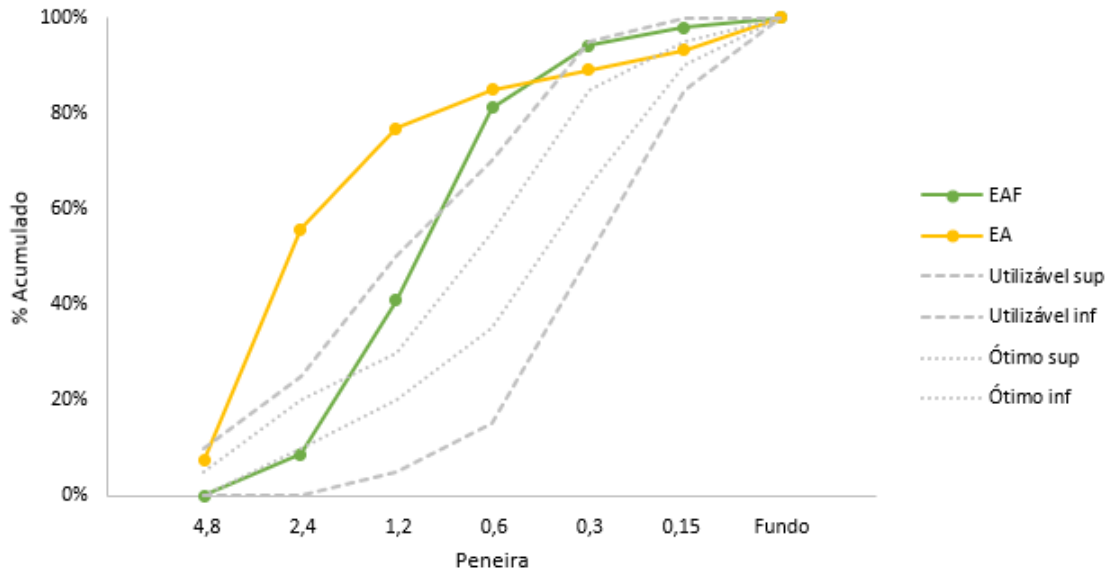
A composição granulométrica dos agregados foi determinada por peneiramento de acordo com a NBR NM 248 (ABNT, 2003) utilizando o agitador mecânico de peneiras mostrado na Figura 10.

Figura 10 – Agitador mecânico de peneiras



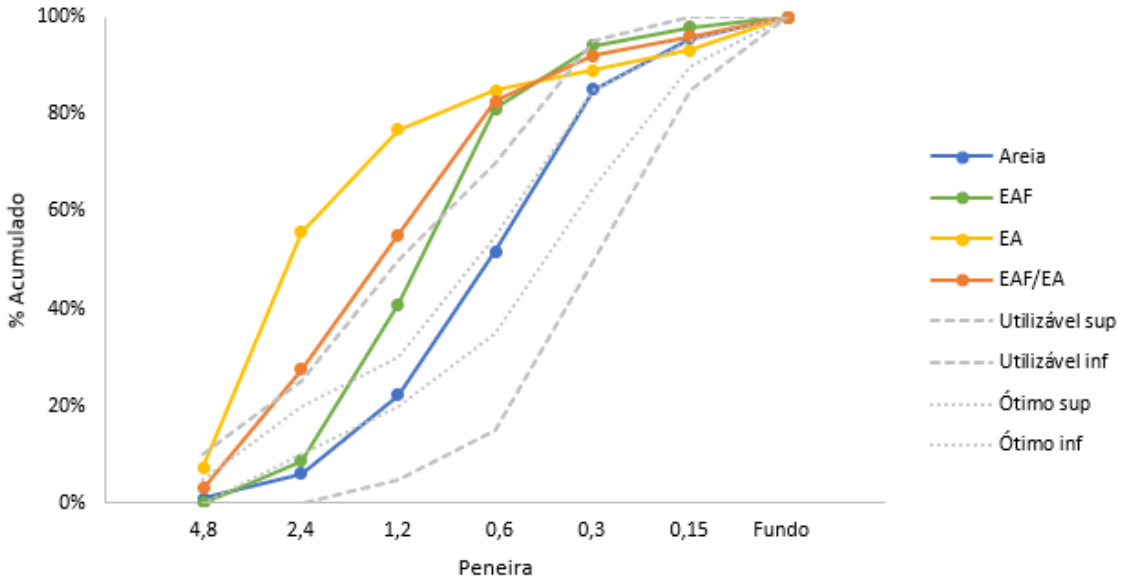
A Figura 11 mostra a distribuição granulométrica das duas escórias na fração abaixo de 4.8 mm, conforme recebida, bem como as zonas de utilização e ótima de agregado miúdos para concreto de acordo com a norma NBR 7211 (ABNT, 2019a).

Figura 11 – Distribuição granulométrica das escórias



Tendo em vista a diferença significativa entre as curvas granulométricas da EAF e EA, decidiu-se estudar na etapa preliminar uma mistura entre os dois que tivesse curva granulométrica dentro dos limites da NBR7211 e também mais próxima possível da curva do agregado natural. A Figura 12 mostra novamente a curva granulométrica das escórias de aciaria e de alto forno, bem como a curva da mistura 60/40 (em massa) EAF/EA (curva laranja), definida como a melhor para viabilizar o uso da EA como agregado, aproximando a curva dos limites de utilização da NBR 7211.

Figura 12 – Distribuição granulométrica dos agregados



Além da determinação da composição granulométrica (Figura 12), foram determinados a massa específica e a absorção de água de acordo com a NBR 16916 (ABNT, 2021) para os agregados miúdos utilizados.

3.1.2. Matriz álcali-ativada (ligantes e solução ativadora)

Na primeira etapa preliminar deste trabalho, as duas escórias foram utilizadas como agregados, e apenas a EAF foi utilizada como ligante. Na segunda etapa preliminar, por sua vez, ambas foram utilizadas como ligantes, com substituições da EAF por EA em percentuais previamente definidos.

A EAF foi moída industrialmente e a EA foi moída em laboratório até atingir curva granulométrica e tamanho de partícula média similares a EAF para evitar influência da granulometria nos resultados.

A moagem da EA, com granulometria menor que 4,8 mm, ocorreu em etapas. Inicialmente ela foi peneirada em duas frações com 10 kg cada. A fração maior que 1,5 mm foi moída utilizando o moinho de bolas da UFMG (Figura 13) por 30 min com velocidade de 46 a 53 rpm e em seguida foi misturada com a fração menor que 1,5 mm. Após a mistura, todo o material foi moído novamente em quatro bateladas de 45 min cada. Houve redução visível na granulometria, no entanto ainda insuficiente para utilização (comprovado por classificação granulométrica com peneiramento automático). Para reduzir ainda mais a granulometria, a EA foi seca em estufa a 105ºC por 24h e peneirada em duas frações (maior e menor que 0,6 mm). A fração maior que 0,6 mm foi retirada e a fração menor que 0,6 mm foi moída em partes iguais de 1 kg por 1 hora a 300 rpm no moinho planetário Fritsch Pulverisette (Figura 14).

Figura 13 – Moinho de bolas

Figura 14 – Moinho Planetário Fritsch Pulverisette

A EAF e EA pulverizadas foram caracterizadas por granulometria por difração a LASER (equipamento CILAS 1090). Sua composição química foi determinada por fluorescência de raios X (FRX) (equipamento Bruker S2 Ranger) e a sua composição mineralógica por difração de raios X (DRX) (equipamento Shimadzu XRD-7000). A análise por DRX foi realizada em amostras com partículas abaixo de 75 μm. O difratômetro utilizado opera com radiação de cobre a 30 kV e 30 mA e para a determinação das fases foram realizadas varreduras com velocidade angular de 0,02º por segundo e 2θ entre 5º e 80º. A densidade real das escórias foi determinada pelo ensaio de picnometria a gás hélio, usando o equipamento Multipycnometer MVP-6DC Quantachrome.

A solução ativadora utilizada é composta por hidróxido de sódio (NaOH), silicato de sódio (Na_2SiO_3) e água (H_2O). O hidróxido de sódio foi fornecido pela empresa Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda e o silicato de sódio foi fornecido pela empresa Getex Indústria e Comércio Ltda. Para produção do MAA, o hidróxido de sódio foi misturado a água e essa solução foi mantida em repouso por alguns minutos para garantir o seu resfriamento, visto que ocorre um considerável aquecimento durante essa mistura. Após esse processo, essa solução de hidróxido de sódio e água foi misturada ao silicato de sódio, formando assim a solução ativadora do MAA.

3.2. Estudo Preliminar dos Agregados

A primeira etapa do trabalho foi desenvolvida com um estudo preliminar para avaliar o efeito dos diferentes tipos de agregados de escória (aciaria e alto forno) nas propriedades do estado fresco e endurecido das argamassas, quando empregadas em uma única matriz álcali-ativada de referência. Foram estudados quatro tipos de agregados para as formulações: 100% natural (AN), 100% escória de alto forno (EAF), 100% escória de aciaria (EA) e a mistura 60/40 de EAF e EA (EAF/EA 60/40). Nessa etapa, a curva granulométrica da escoria de aciaria foi ajustada em laboratório para corresponder exatamente à curva granulométrica da mistura 60/40, visto que sua curva natural (observada na cor amarela na Figura 12) apresenta alto percentual retido nas peneiras 4,8 e 2,4.

Outro parâmetro estudado foi a relação agregado / ligante. Inicialmente foi proposto variar a relação agregado / ligante em 1.0, 2.0 e 3.0 em massa; porém com os ensaios iniciais foi identificado a necessidade de variar a relação agregado ligante

em volume, visto que a densidade da EA é consideravelmente maior que os demais materiais utilizados. As 16 condições experimentais propostas estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Formulações da primeira etapa

Agregado	Relação agregado ligante (massa)	Relação agregado ligante (volume)
AN	1,0	1,1
AN	2,0	2,3
AN	3,0	3,4
AN	3,7	4,2
EAF	1,0	1,2
EAF	2,0	2,3
EAF	3,0	3,5
EA	1,0	0,9
EA	2,0	1,8
EA	3,0	2,7
EA	4,3	3,8
EA	5,2	4,6
EAF/EA 60/40	1,0	1,1
EAF/EA 60/40	2,0	2,2
EAF/EA 60/40	3,0	3,3
EAF/EA 60/40	3,7	4,1

É importante salientar que foram variados os tipos de agregados e suas proporções nas formulações. Além disso, para alguns tipos de agregados foram testadas mais de três formulações com diferentes relações agregado / ligante. Entretanto, nesta etapa preliminar a matriz das argamassas possui uma composição constante com relação solução/ligante de 0,59, H_2O/Na_2O de 44,3 e Na_2O% de 4,05% e utilizando apenas EAF como ligante. A mistura das matérias primas foi realizada em argamassadeira de giro planetário conforme mostrada na Figura 15. Inicialmente foram misturados a solução ativadora e o ligante em velocidade baixa. Após a homogeneização desses componentes foi adicionado o agregado, também em velocidade baixa. E em seguida a argamassadeira foi novamente iniciada em velocidade alta por 1 minuto para garantir a homogeneização das matérias primas.

Figura 15 – Argamassadeira de giro planetário

O índice de consistência da argamassa foi determinado de acordo com a NBR 13276 (ABNT, 2016), utilizando a mesa de *flow table* mostrada na Figura 16. Na etapa preliminar também foram moldados corpos de prova cilíndricos (50 x 100 mm^2) para os ensaios de resistência à compressão e porosidade. Os corpos de prova foram adensados em mesa vibratória e desmoldados em 24 horas. A cura foi realizada em temperatura ambiente com os corpos de prova mantidos em sacos plásticos para evitar perda de água para o ambiente.

Figura 16 – Flow table

A resistência à compressão a 7 e 28 dias foi determinada de acordo com a NBR 7215 (ABNT, 2019b) utilizando a máquina de ensaio universal EMIC DL30000 (Figura 17), com célula de carga de 300 kN e velocidade de 0,25 MPa/s. Foram moldados 4 corpos de prova por idade e antes de realizar esse ensaio, a superfície dos corpos de prova foi regularizada com a retífica apresentada na Figura 18.

Figura 17 – Máquina de ensaio universal EMIC DL30000

Figura 18 – Retífica

Adicionalmente também foram realizados ensaios para avaliar a absorção de água, massa específica aparente e porosidade aos 28 dias pelo método de saturação em água, semelhante ao da NBR 9778 (ABNT, 2005). Para esse ensaio, cada corpo de prova cilíndrico foi serrado e transformado em cinco amostras com dimensões aproximadas, utilizando a serra Metkon SERVOCUT 301 – MM, apresentada na Figura 19. As extremidades (topo e base) do corpo cilíndrico foram descartadas e o ensaio realizado em três amostras restantes.

Figura 19 – Serra SERVICUT

Essas amostras foram mantidas em estufa a temperatura de (105 ± 5)ºC até apresentar constância de massa e então foi determinada a massa seca (m_s). Em seguida, foram saturadas sob vácuo utilizando o dessecador (Figura 20). A massa da amostra saturada imersa em água (m_i) foi determinada com o uso de uma balança hidrostática e a massa da amostra saturada com superfície seca (m_{sat}) foi determinada com a retirada das amostras da água.

Figura 20 – Dissecador

Após a determinação das massas, a absorção de água (A), a porosidade aparente (P) e a massa específica aparente (ρ_s) foram calculadas por meio das seguintes equações:

$$A = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s}\ x\ 100 \qquad \text{(Equação 3)}$$

$$P = \frac{m_{sat} - m_s}{m_{sat} - m_i}\ x\ 100 \qquad \text{(Equação 4)}$$

$$\rho_s = \frac{m_s}{m_{sat} - m_i} \qquad \text{(Equação 5)}$$

3.3. Estudo Preliminar do Ligante

Para avaliar o comportamento da EA como ligante foram realizadas substituições da EAF por EA nos percentuais: 0%, 35% e 70% em volume nas pastas de materiais álcali-ativados (Tabela 7). A substituição de 100% não se mostrou viável devido ao rápido endurecimento da pasta, o que se tornou uma barreira a moldagem dos corpos de prova. Observa-se que o %Na_2O foi mantido em 4,05% e a relação H_2O/Na_2O foi mantida em 30,3. A pequena diferença na relação solução / ligante entre as formulações foi ocasionada pelo fato dessa relação estar apresentada em massa e o %EA no ligante ser em volume.

Tabela 7 – Formulações da segunda etapa

Formulação	% EA no ligante	%Na_2O	Solução/ligante	H_2O/Na_2O
EA_0	0%	4,05%	0,43	30,3
EA_35	35%	4,05%	0,39	30,3
EA_70	70%	4,05%	0,35	30,3

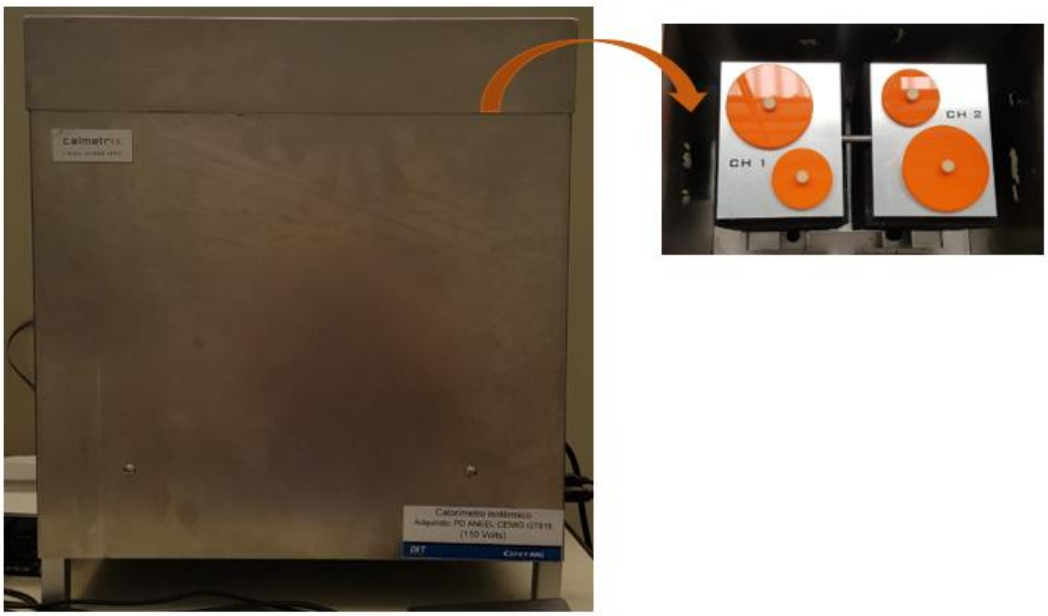
A mistura da solução ativadora com o ligante foi realizada em argamassadeira de giro planetário, inicialmente em velocidade baixa e em seguida em velocidade alta por 1 minuto para garantir a homogeneização das matérias primas. Foram moldados corpos de prova cilíndricos de 25 mm de diâmetro e 50 mm de altura para os ensaios de resistência à compressão e porosidade. Os corpos de prova foram desmoldados em 24 horas e a cura foi realizada em temperatura ambiente com o uso de sacos plásticos para evitar perda de água para o ambiente.

A determinação do tempo de pega foi realizada conforme a NBR 16607 (ABNT, 2018), utilizando o aparelho de Vicat. O tempo de início de pega foi determinado como o intervalo de tempo transcorrido desde o momento que a escória entrou em contato com a solução ativadora até o momento que a agulha de Vicat penetra na pasta e estaciona a (6 ± 2) mm da placa-base. O tempo de fim de pega foi determinado como o intervalo de tempo transcorrido desde o momento que a escória entrou em contato com a solução ativadora até o momento que a agulha de Vicat penetra 0,5 mm na pasta.

O ensaio de calorimetria de condução isotérmica foi realizado para monitorar o processo de ativação das pastas de escória álcali-ativadas. O ensaio consiste na medida do calor liberado pelas reações químicas durante a formação dos compostos.

As medidas do calor liberado foram realizadas em um sistema fechado com temperatura constante de 23°C e sem trocas de calor com o meio externo, durante as primeiras 72h após a confecção das pastas. Para isso utilizou-se o calorímetro isotérmico Calmetrix I-CAL 2000 HPC (Figura 21) do Laboratório de Mecânica dos Pavimentos e Materiais do CEFET-MG. As amostras foram preparadas seguindo as etapas: (I) preparação da solução ativadora, (II) mistura da solução ativadora com o ligante, (III) e carregamento da mistura no calorímetro.

Figura 21 – Calorímetro



A resistência à compressão a 1, 7 e 28 dias foi determinada de acordo com a NBR 7215 (ABNT, 2019b) utilizando a máquina universal de ensaios EMIC DL30000, com célula de carga de 300 kN e velocidade de 0,25 MPa/s, e a superfície dos corpos de prova foi regularizada com a uso de neoprene. A absorção de água, massa específica aparente e porosidade aos 28 dias foi avaliada pelo método de saturação em água, semelhante ao da NBR 9778 (ABNT, 2005), conforme descrito no item 3.2.

3.4. Escória de aciaria como agregado e ligante

Nesta etapa foi avaliado o comportamento da EA como agregado e ligante. Para isso foram formuladas argamassas (Tabela 8) variando o percentual de substituição do ligante (0% e 35% de EA em volume) e o tipo de agregado (AN, EAF, EA).

Tabela 8 – Formulações da terceira etapa

Formulação	% EA no ligante	Agregado
MAA_0_AN	0%	AN
MAA_35_AN	35%	AN
MAA_0_EAF	0%	EAF
MAA_35_EAF	35%	EAF
MAA_0_EA	0%	EA
MAA_35_EA	35%	EA

O percentual de substituição do ligante foi definido considerando os resultados da segunda etapa preliminar. Para referência também foi incluído a argamassa álcali-ativada formulada apenas com EAF (percentual de substituição de 0%). Como nos estudos preliminares, essas formulações mantiveram o $\%Na_2O$ = 4,05%. A relação H_2O/Na_2O foi mantida em 44,3, a mesma da argamassa da primeira etapa e a relação solução/ligante foi 0,59 para as argamassas com 0% de EA no ligante e 0,57 para as argamassas com 35% de EA no ligante.

Visando refinar o processo, os agregados foram peneirados em faixas granulométricas e a curva composta para se obter um melhor empacotamento de partículas, utilizando o método de Andreasen. O coeficiente de distribuição (q) foi definido com 0,29 para ficar próximo a relação ideal de agregados/ligantes determinados na primeira etapa, ou seja 2,34 em volume.

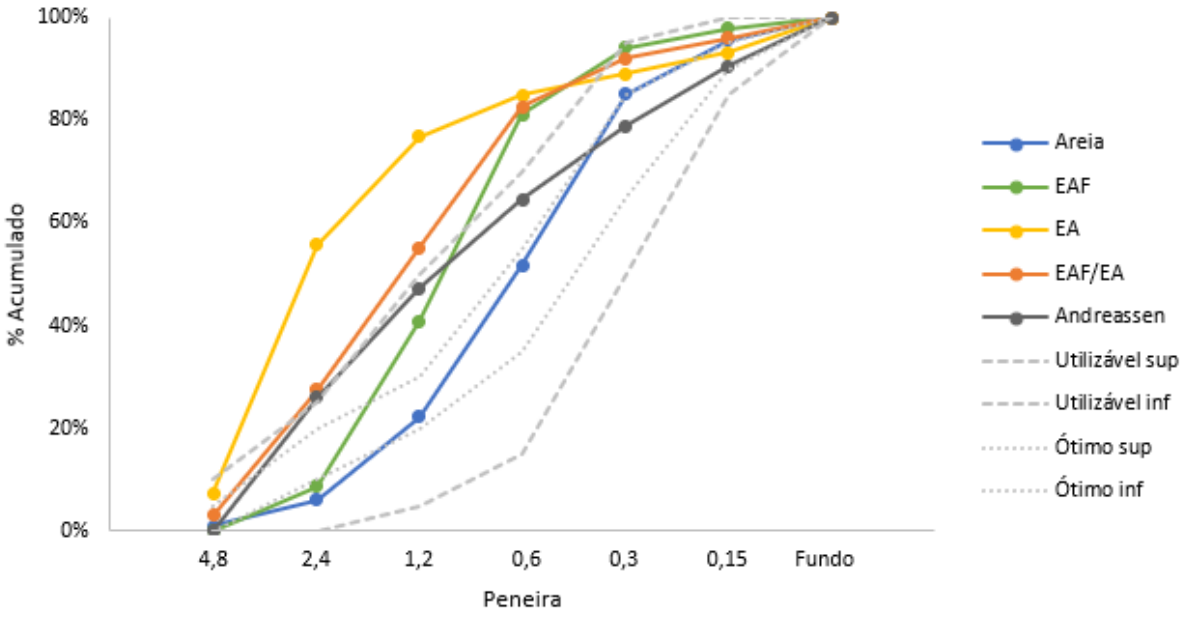
Foi aplicada a equação do modelo Andreasen (Equação 1, apresentada no item 2.4), considerando as faixas granulométricas dos agregados miúdos e ligante e

fixando o q em 0,29, para definir o percentual de cada faixa granulométrica que foi utilizado nas formulações desta etapa. A Tabela 9 apresenta o percentual em volume para cada faixa granulométrica utilizada e a Figura 22 apresenta a curva granulométrica obtida utilizando o método Andreasen e para os agregados utilizados na primeira etapa.

Tabela 9 – Faixas granulométricas utilizando Andreasen

D_L	D	q	CPFT	% retido (volume)
4,8	2,4	0,2900	81,79	18,21
2,4	1,2		66,90	14,89
1,2	0,6		54,71	12,18
0,6	0,3		44,75	9,96
0,3	0,15		36,60	8,15
0,15	0,075		29,94	6,67
0,075	1E-54		0,00	29,94

Figura 22 – Distribuição granulométrica dos agregados na primeira etapa e pelo método Andreasen



A Figura 23 mostra os agregados separados por frações granulométricas e a Figura 24 mostra os ligantes utilizados.

Figura 23 – Agregados separados por faixas granulométricas: (a) areia; (b) EAF; (c) EA

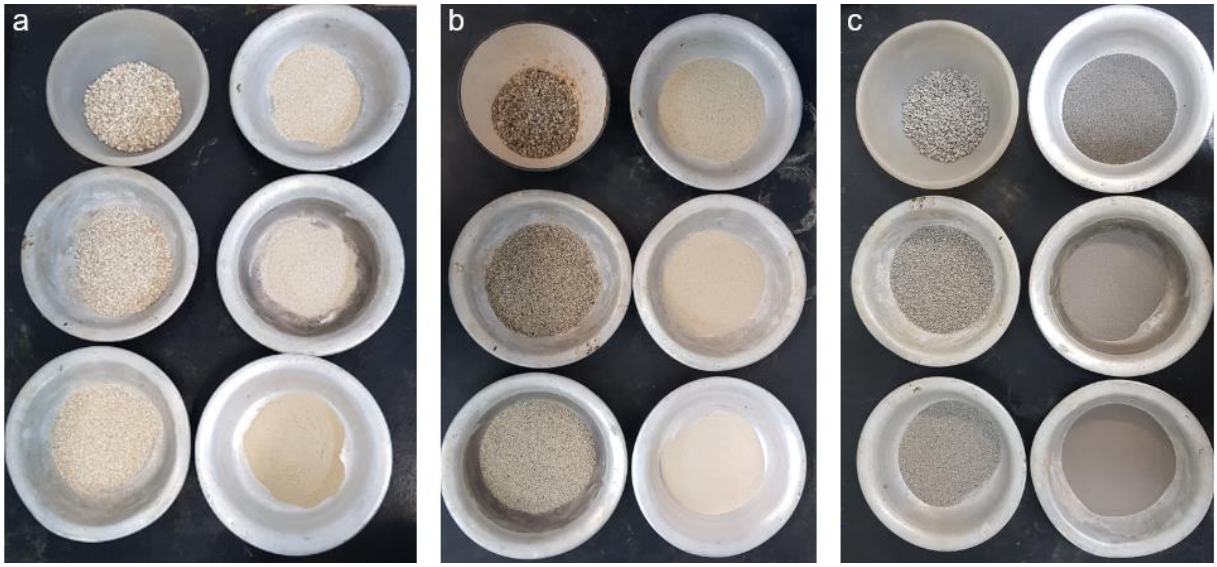
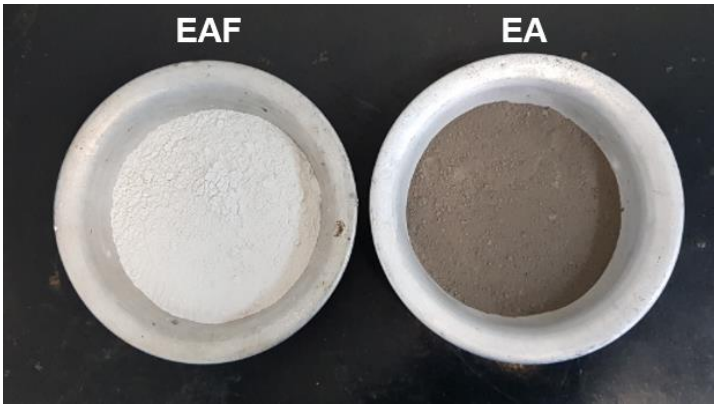


Figura 24 – Ligantes utilizados: escória de alto forno (EAF) e escória de aciaria (EA)



As misturas e cura das argamassas foram realizadas nas mesmas condições apresentadas na primeira etapa (item 3.2). Para as formulações com 35% de substituição de EA no ligante, os ligantes (EAF e EA) secos foram misturados manualmente antes de serem adicionados na solução ativadora. As frações granulométricas dos agregados também foram misturadas manualmente antes de serem adicionadas na argamassadeira. Foram moldados corpos de prova cilíndricos de 25 mm de diâmetro e 50 mm de altura para os ensaios de resistência à compressão e porosidade e um corpo de prova cilíndrico de 30 mm de diâmetro, utilizando moldes de borracha de silicone flexível, para realização do MEV.

O índice de consistência foi determinado de acordo com a NBR 13276 (ABNT, 2016) utilizando a mesa de *flow table*. Os ensaios de resistência à compressão (1, 3, 7, 14 e 28 dias), absorção de água, massa específica aparente e porosidade (28 dias)

também foram realizados conforme descrito no item 3.3, de acordo com as normas NBR 7215 (ABNT, 2019b) e NBR 9778 (ABNT, 2005), respectivamente.

Para verificar se existem diferenças significativas entre as formulações nos ensaios citados acima foi realizada uma análise estatística pelo método de análise de variância (ANOVA) e Teste de Tukey, com nível de significância de 5%, utilizando o *software* RStudio (v.4.0.3, The R Foundation for Statistical Computing, Viena, Áustria). Os dados foram testados para existência de *outliers* e normalidade dos dados (Teste de Shapiro-Wilk).

Além disso, para análise microestrutural das argamassas foi realizada uma microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizado o equipamento Hitachi TM3000. Após 28 dias de moldagem, os corpos de prova do MEV (Figura 25) foram preparados utilizando a Politriz PLR-II Risitec. Inicialmente eles foram lixados utilizando uma sequência de lixas de diferentes tamanhos de grão e foram polidas com alumina (1 micron) e pano para polimento matalográfico (200 mm).

Figura 25 – Amostras para MEV

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização das matérias primas

A Tabela 10 apresenta a massa específica e absorção de água dos agregados. É possível identificar que a que a massa específica da EA (3,30 g/cm³) é consideravelmente maior que os demais materiais utilizados (areia – 2,57 g/cm³; EAF – 2,49 g/cm³). A absorção de água da EA também é consideravelmente maior do que a dos outros agregados, sendo 7,16%, enquanto a absorção de água da areia é 1,46% e da EAF é 2,17%.

Tabela 10 – Caracterização dos agregados

Material	Massa específica (g/cm³)	Absorção de água (%)
Areia (AN)	2,57	1,46
Escória de alto forno (EAF)	2,49	2,17
Escória de aciaria (EA)	3,30	7,16

A densidade por picnometria dos ligantes resultou em 2,92 g/cm^3 para EAF e 3,22 g/cm^3 para EA. A composição química da EAF e da EA estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Composição química por FRX

Composição	EAF (%)	EA (%)
CaO	41,14	36,66
SiO_2	33,37	12,10
AL_2O_3	14,64	3,84
FeO	-	24,19
MgO	5,57	10,60
MnO	-	4,53
SO_3	1,56	0,71
P_2O_5	1,53	1,11
Fe_2O_3	1,13	-
Mn_2O_3	0,94	-
TiO_2	0,53	0,40
Na_2O	0,29	<0,1
K_2O	0,25	<0,01
Cr_2O_3	-	0,10
LOI	0,50	5,64

Os resultados de DRX dos ligantes estão apresentados nas Figuras 26 e 27. A EAF (Figura 26) apresentou as características de um material amorfo e a EA (Figura 27) apresentou uma fração considerável de compostos cristalinos, tais como portlandita, calcita, wustita, srebrodolskita e brownmillerita. Devido a este caráter mais cristalino, é de se supor que a EA tenha menor reatividade do que a EAF. Isso poderá ser comprovado pelo ensaio de calorimetria e ensaios físicos e mecânicos.

Figura 26 – DRX da EAF

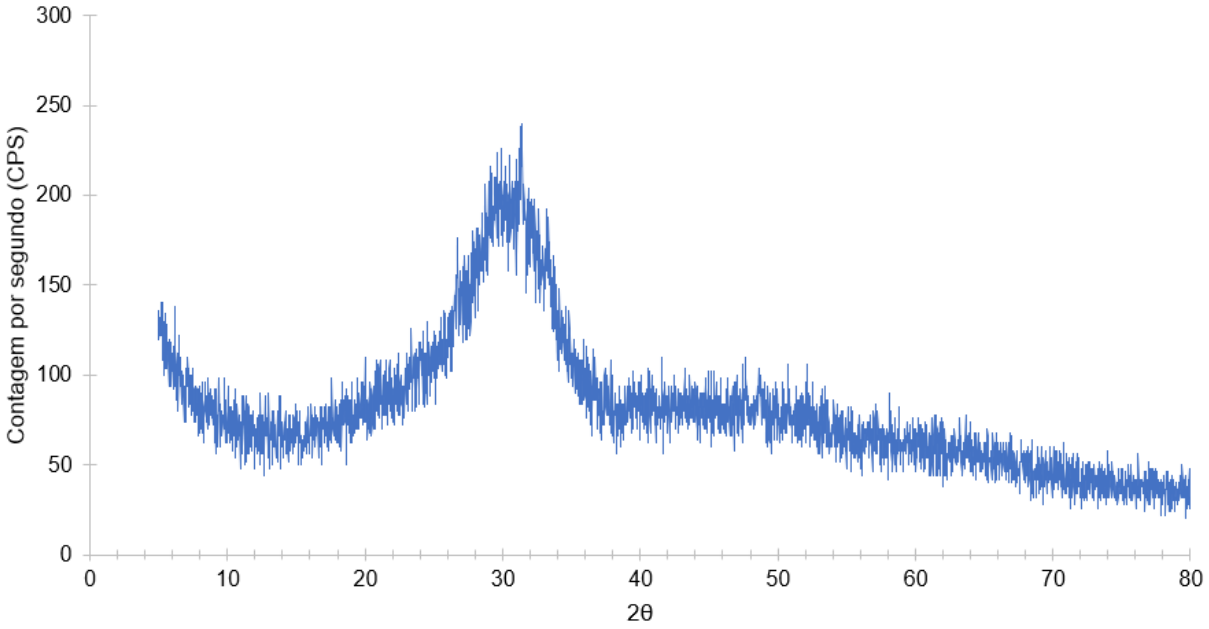
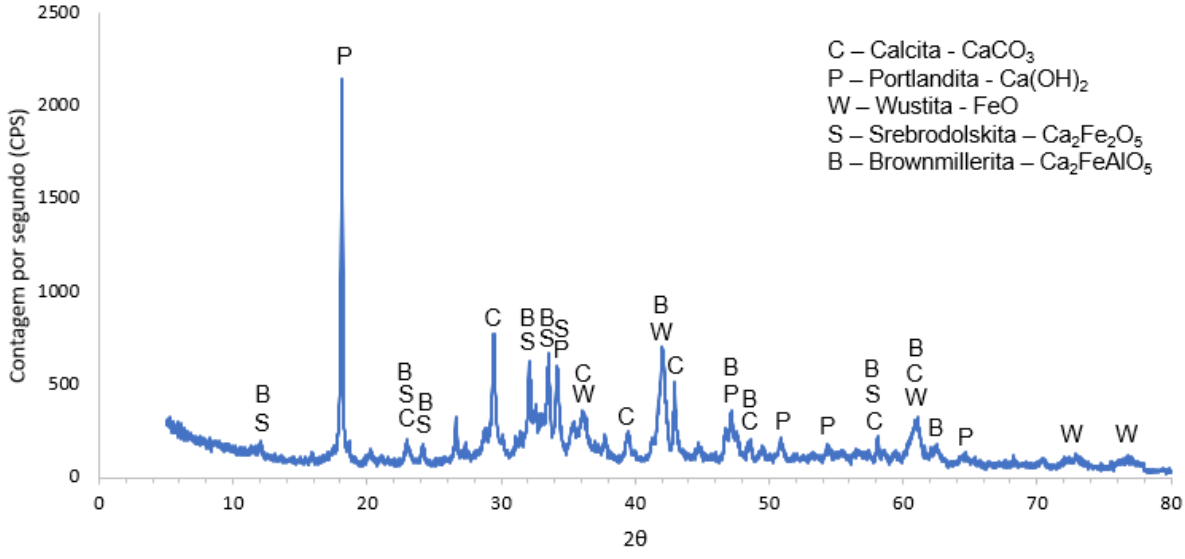
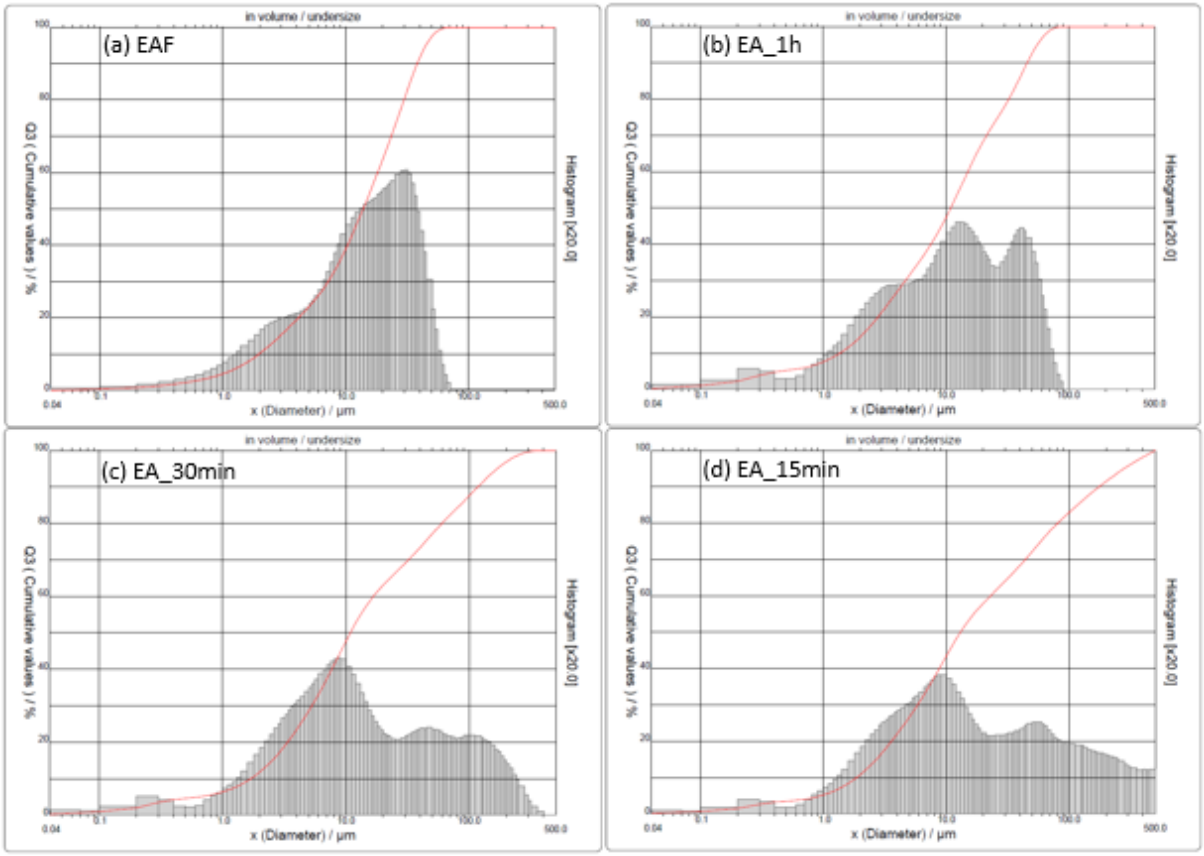


Figura 27 – DRX da EA



As curvas granulométricas dos precursores estão apresentadas na Figura 28, para os dois tipos de escória utilizados (a) EAF e (b) EA. Adicionalmente, foram apresentadas as curvas granulométricas da EA moída por 30 min (c) e 15 min (d) no moinho planetário. Observa-se que para a EA atingir a curva granulométrica e tamanho de partícula média similares a EAF foi necessária 1 hora de moagem no moinho planetário. Para evitar influência da granulometria nos resultados, este tempo de moagem foi mantido constante neste trabalho.

Figura 28 – Curva granulométrica dos precursores: (a) EAF (b) EA_1h (c) EA_30min (d) EA_15min



Para facilitar a comparação, as curvas granulométricas dos precursores utilizados (EAF e EA) estão apresentadas novamente reunidas em um mesmo gráfico (Figura 29) e a distribuição do tamanho de partículas está resumida na Tabela 12. Com isso, é possível comprovar a similaridade entre a distribuição e o tamanho de partículas dos precursores utilizados.

Figura 29 – Curva granulométrica dos precursores

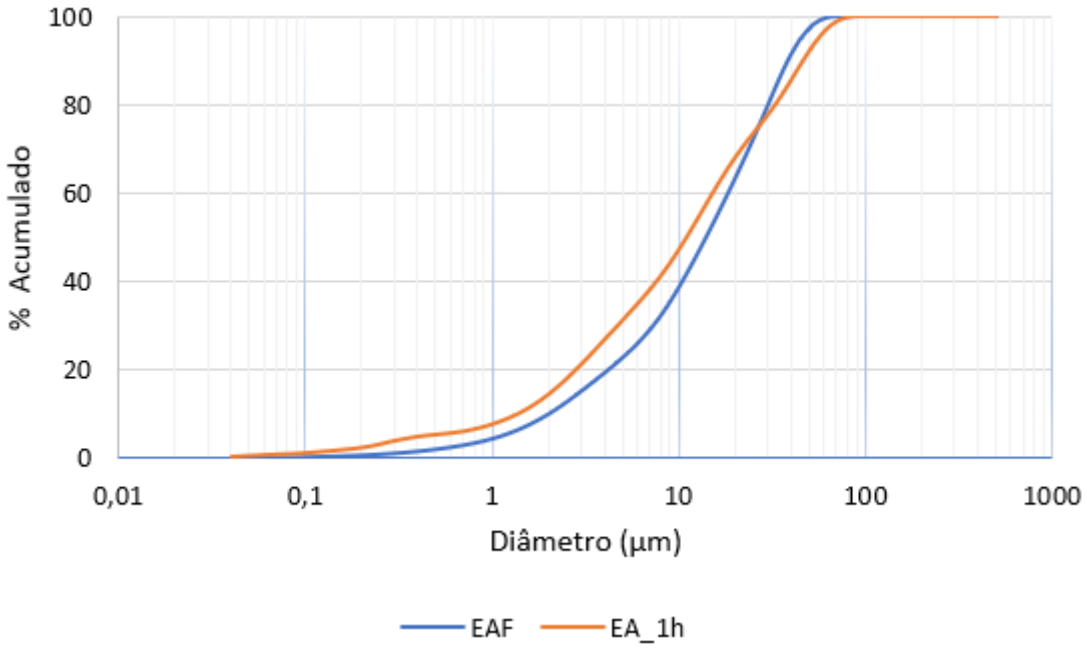


Tabela 12 – Distribuição do tamanho de partículas dos precursores

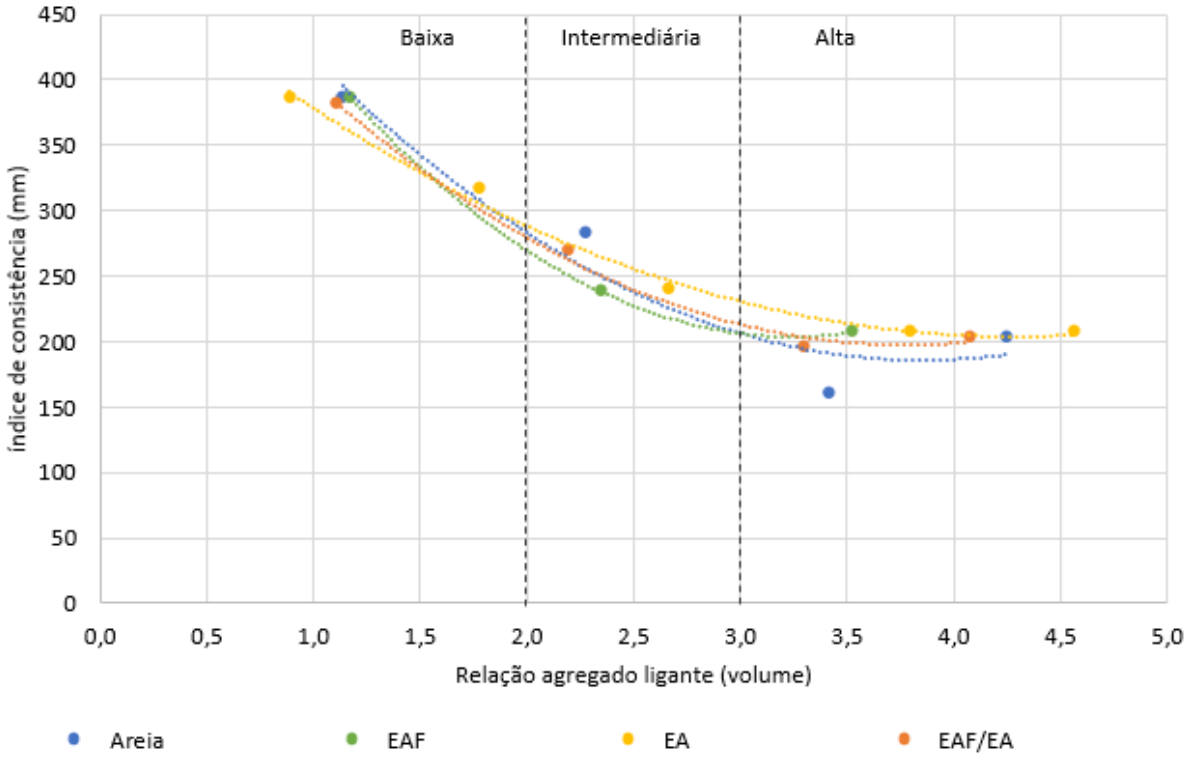
Material	$D_{10\%}$ (µm)	$D_{50\%}$ (µm)	$D_{90\%}$ (µm)	$D_{Médio}$ (µm)
EAF	1,97	13,87	38,10	17,39
EA	1,37	10,95	46,04	17,61

4.2. Ensaios preliminares: influência da relação agregado / ligantes

4.2.1. Índice de consistência

O índice de consistência das argamassas formuladas nos estudos preliminares é apresentado na Figura 30. Cada tipo de agregado está representado por pontos e curva de tendência com uma coloração diferente: areia natural (azul), EAF (verde), EA (amarelo), EAF/EA (laranja).

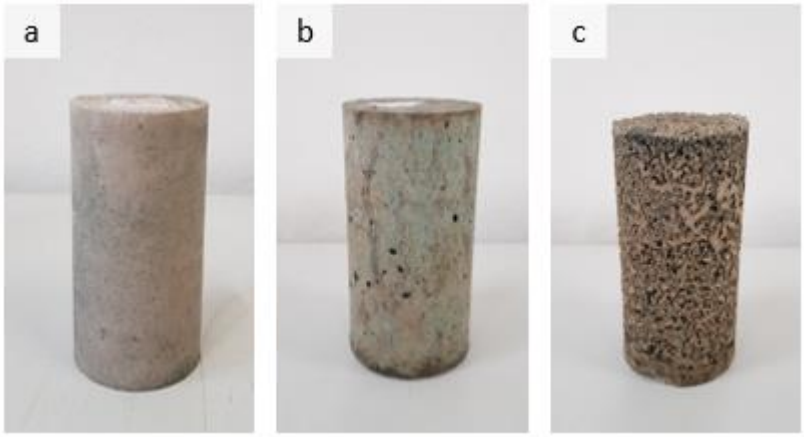
Figura 30 – Índice de consistência verus relação agregado ligante



Percebe-se que o aumento da relação agregado/ligante (volume) tem influência na trabalhabilidade dos MAA e o comportamento é semelhante para os diferentes tipos de agregado utilizados. As argamassas formuladas com baixa relação agregado ligante (abaixo de 2,0) apresentaram alta fluidez, com índice de consistência entre 300 e 400 mm. Por outro lado, as argamassas formuladas com alta relação agregado ligante (acima de 3,0) apresentaram menor fluidez, com índice de consistência variando entre 160 mm e 207 mm. A melhor trabalhabilidade (nem muito fluida e nem seca) foi alcançada para a relação agregado intermediária (entre 2,0 e 3,0) com índice de consistência variando aproximadamente entre 230 mm e 300 mm. A Figura 31 apresenta fotos do *flow table* típico resultante das relações de agregado ligante baixa (a), intermediária (b) e alta (c) e a Figura 32 apresenta fotos dos corpos de prova resultantes com essas mesmas relações de agregado ligante.

Figura 31 – Flow table das argamassas com relação agregado ligante baixa (a), intermediária (b) e alta (c)

Figura 32 – Corpos de prova das argamassas com relação agregado ligante baixa (a), intermediária (b) e alta (c)



4.2.2. Resistência à compressão

Os valores de resistência à compressão aos 7 e 28 dias das argamassas formuladas nesse estudo preliminar estão apresentadas nas Figura 33 e Figura 34, respectivamente. Observa-se que, para todos os tipos de agregado, a resistência aumentou com a idade; em média, a resistência à compressão aos 7 dias representa 80% da resistência atingida aos 28 dias. Para as formulações com areia a maior resistência à compressão foi de 30,29 MPa aos 7 dias e 40,15 MPa aos 28 dias. Para EAF foi 26,31 MPa aos 7 dias e 32,65 MPa aos 28 dias. Para EA foi 25,27 MPa aos 7 dias e 35,01 MPa aos 28 dias. E para a mistura EAF/EA foi 29,92 MPa aos 7 dias e 36,03 MPa aos 28 dias.

A análise estatística pelo Teste de Tukey foi realizada para cada faixa de relação agregado/ligante e mostrou diferenças significativas entre as formulações de cada faixa. As letras diferentes representam médias estatisticamente diferentes para um

intervalo de confiança de 95% e elas estão ordenadas alfabeticamente do maior para o menor valor de média.

Figura 33 – Resistência à compressão a 7 dias versus relação agregado ligante

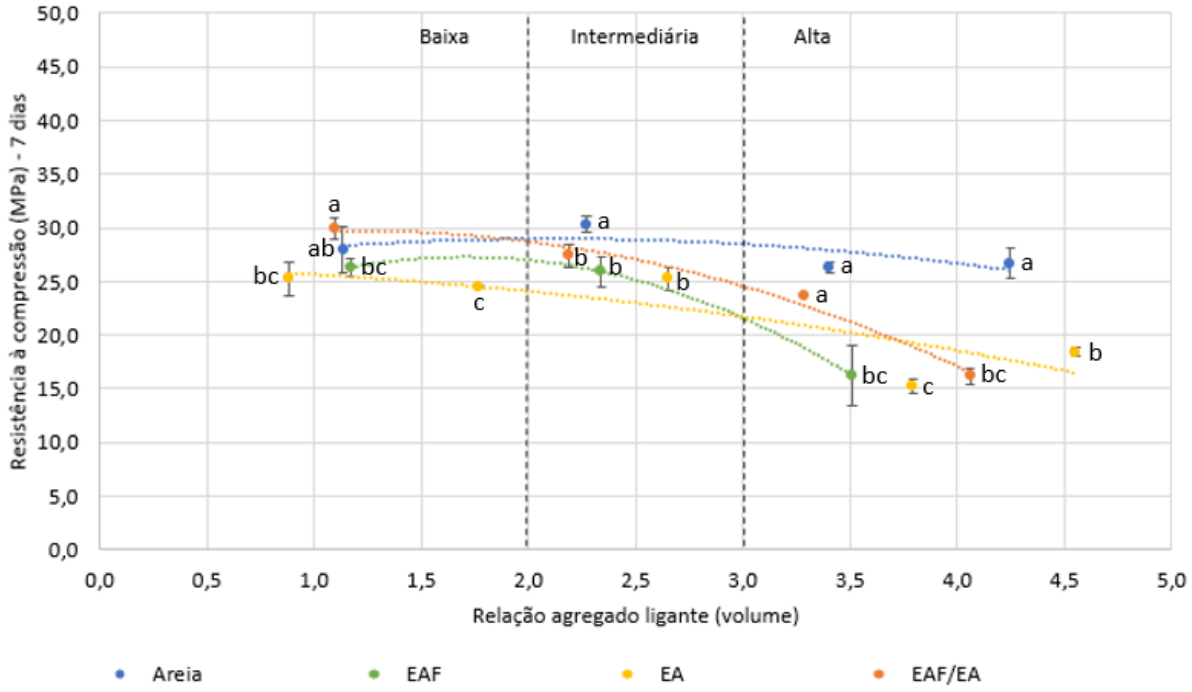
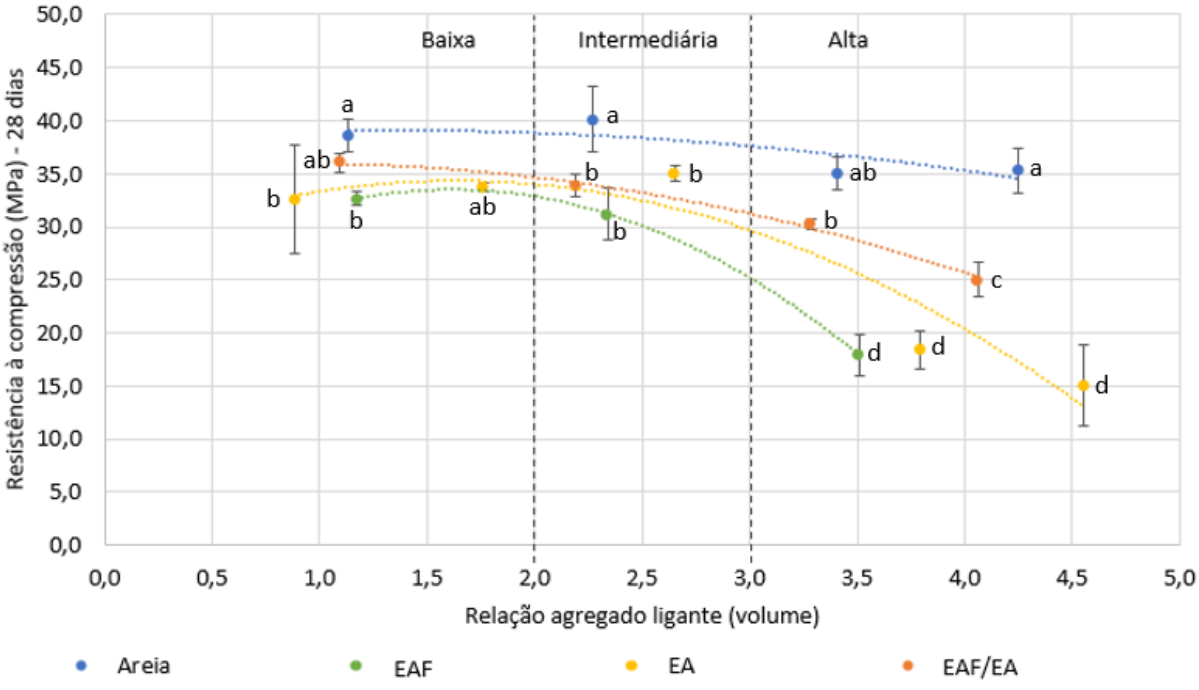


Figura 34 – Resistência à compressão a 28 dias versus relação agregado ligante



Percebe-se que o tipo de agregado teve influência na resistência à compressão. Como pode ser visto na Figura 34, as argamassas produzidas com areia

apresentaram valores mais altos de resistência à compressão e com menores variações entre as relações agregado ligante. As argamassas formuladas com EA, EAF e EAF/EA apresentaram curvas semelhantes com resistência à compressão inferior às argamassas formuladas com areia natural. O comportamento das formulações com EA, EAF e EAF/EA foi semelhante para as relações agregado ligante baixa e intermediária. Com alta relação agregado ligante, ocorreram diferenças consideráveis entre os tipos de agregado, visto que as formulações com areia apresentaram a maior resistência à compressão aos 28 dias, seguida pelas formulações com EAF/EA, e as formulações com EA e EAF apresentaram comportamento estatisticamente similares.

De modo geral, a resistência à compressão diminuiu com o aumento da relação agregado ligante. No entanto, pode-se observar que a variação da resistência foi pequena entre os níveis intermediário e baixo. Para os tipos de agregado areia e EA, a resistência mais alta foi alcançada no nível intermediário. Esses resultados indicam que a utilização do agregado até a faixa intermediária não compromete a resistência à compressão das argamassas e apresentam valores de resistência à compressão entre 30 MPa e 40 MPa.

4.2.3. Absorção de água, porosidade e massa específica aparente

Os valores obtidos para absorção de água, porosidade (índice de vazios) e massa específica aparente estão apresentados nas Figuras 35, 36 e 37, respectivamente. Como pode ser visto, a porosidade está relacionada com a capacidade do material absorver água, portanto os resultados para essas duas variáveis são diretamente proporcionais. Por outro lado, a massa específica aparente é inversamente proporcional a elas. Além disso, é importante destacar que a massa específica aparente também está relacionada com a massa específica das matérias primas empregadas. Isso pode explicar os valores mais altos de massa específica aparente obtidos para as formulações produzidas com EA (que varia entre 1,9 g/cm³ e 2,5 g/cm³ para as faixas de relação agregado ligante) em comparação com os outros materiais (areia – 1,74 g/cm³ a 2,00 g/cm³; EAF – 1,8 g/cm³ a 1,9 g/cm³; e EAF/EA – 1,8 g/cm³ a 2,1 g/cm³) o que pode provocar a uma distorção nos resultados.

Para absorção de água e porosidade, observa-se uma tendência de valores mais altos para as argamassas com baixa relação agregado ligante, seguida de uma queda

significativa para os valores intermediários da relação agregado ligante e tendência a aumento para as relações agregado ligante mais altas (exceto para areia).

Figura 35 – Absorção de água versus relação agregado ligante

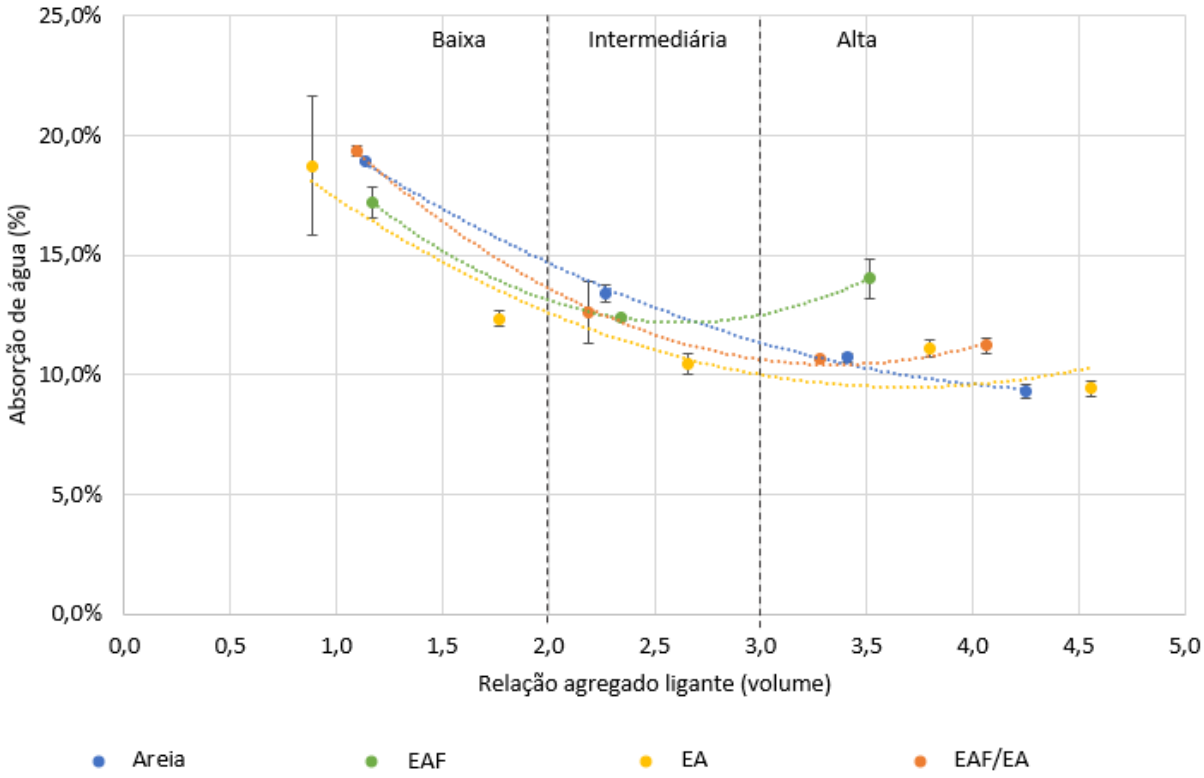


Figura 36 – Porosidade versus relação agregado ligante

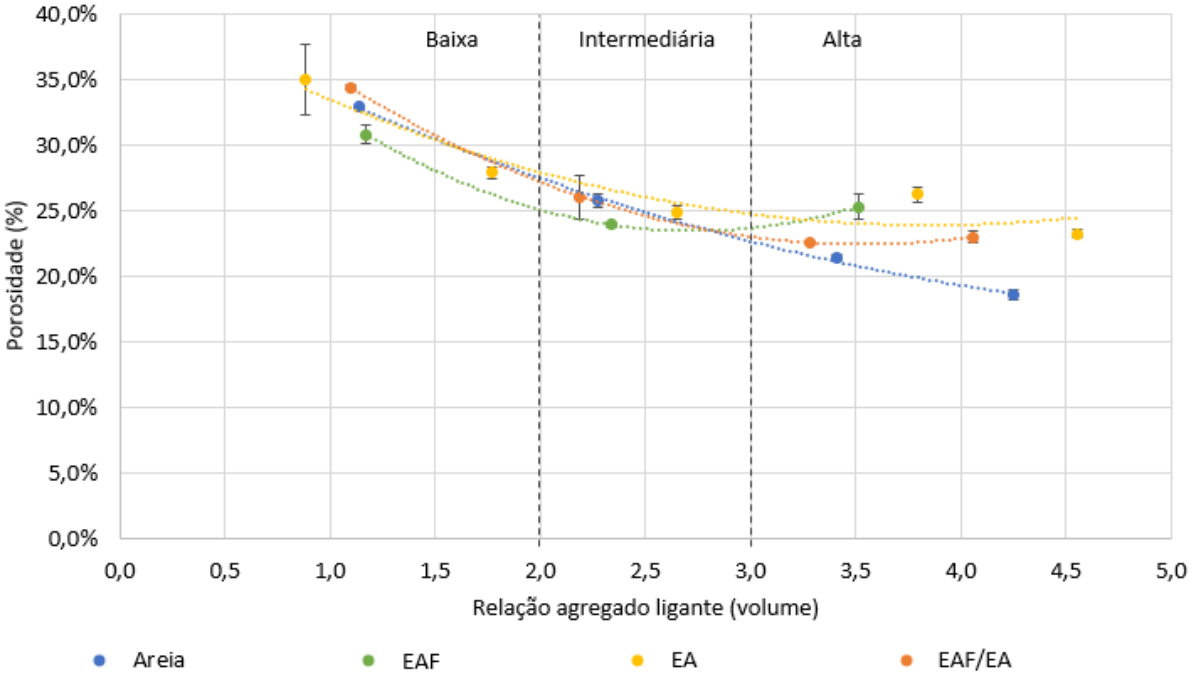
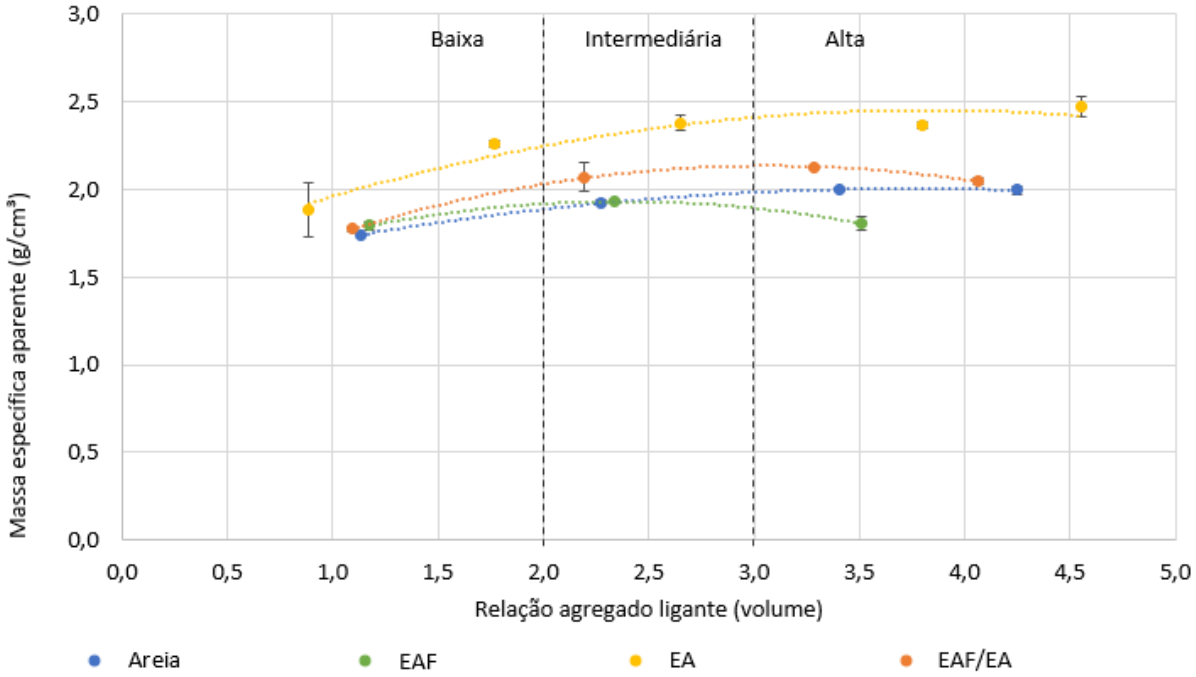
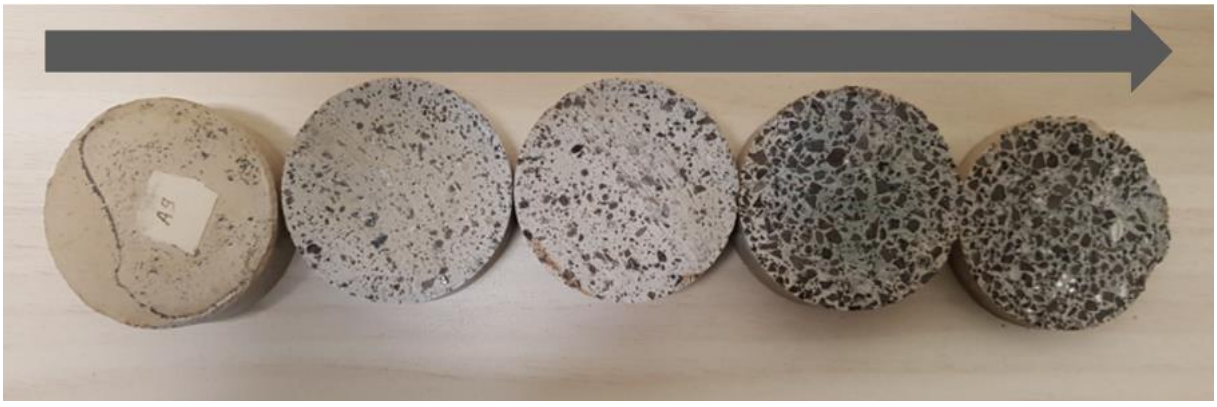


Figura 37 – Massa específica aparente versus relação agregado ligante



Os altos valores de porosidade e absorção de água observados para as argamassas produzidas com baixa relação agregado/ligante podem ser explicados pelo fato dessas argamassas serem mais fluidas e por isso conterem mais água, que podem evaporar e formar poros. Além disso, a alta consistência contribuiu para a segregação dos agregados. A Figura 38 apresenta a segregação do agregado EA em um corpo de prova fatiado, produzido com baixa relação agregado ligante. Observa-se que esta formulação apresentou os maiores valores de desvio padrão.

Figura 38 – Segregação do agregado de EA em um mesmo corpo de prova



Considerando todas as propriedades avaliadas (consistência, resistência à compressão, absorção de água, porosidade e massa específica aparente) é possível

observar que as argamassas formuladas com relação agregado/ligante na faixa intermediária apresentaram os melhores resultados combinados. Essas argamassas apresentaram a melhor trabalhabilidade, resistência à compressão entre 30 MPa e 40 MPa e diminuição da porosidade e absorção de água. Para relações de agregado ligante mais baixas as argamassas apresentaram consistência muito fluida e alta porosidade e para relações mais altas as argamassas apresentaram consistência muito seca e menor resistência à compressão. Diante disso, definiu-se a relação agregado/ligante na faixa intermediária (entre 2,0 e 3,0) como ideal para ser utilizada como referência na determinação do coeficiente de distribuição (q) do modelo Andreasen.

4.3. Ensaios preliminares: influência do percentual de substituição do ligante

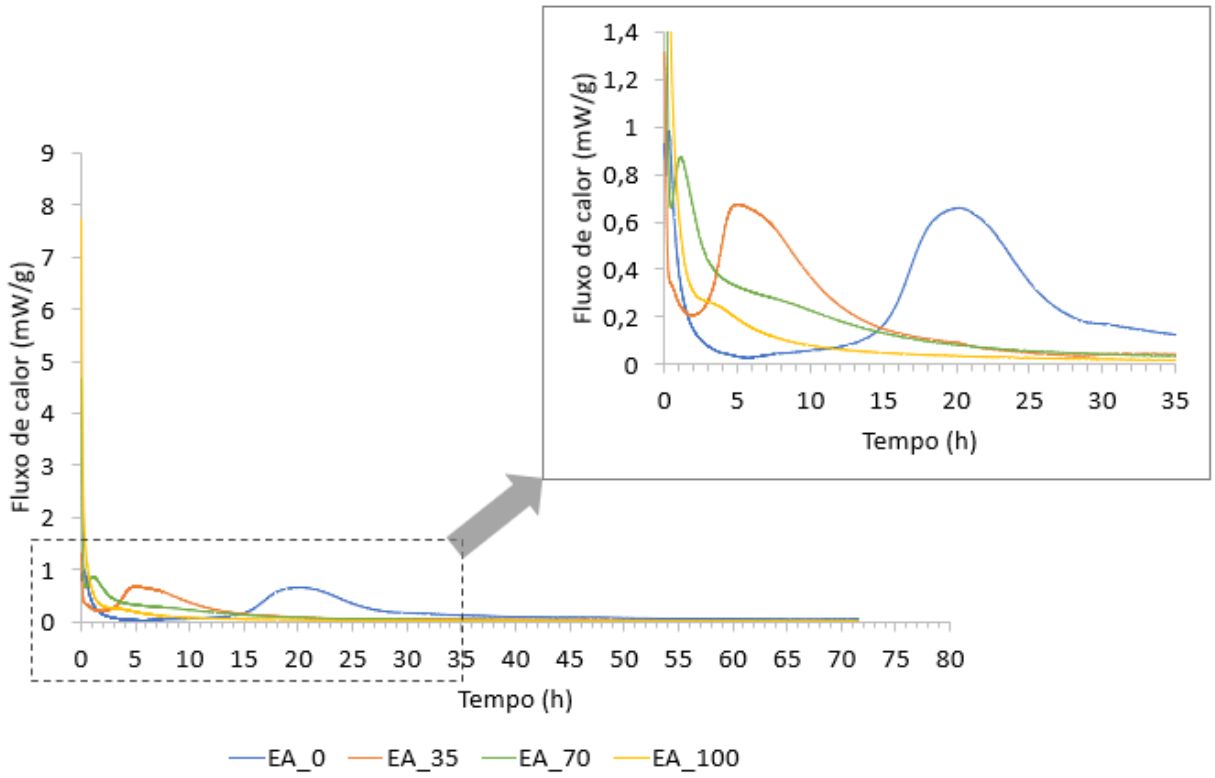
4.3.1. Calorimetria

Os resultados obtidos no ensaio de calorimetria estão apresentados pelas curvas de fluxo de calor e de calor acumulado. A adição da EA no ligante resultou em alterações significativas nas taxas de liberação de calor.

A Figura 39 apresenta um pico inicial que corresponde ao umedecimento e dissolução parcial da escória na solução alcalina, seguido de um período de dormência com baixa energia térmica (período de indução) associada principalmente as reações de hidratação lenta e bem controlada. O segundo pico (período de aceleração e desaceleração) é considerado o pico principal por estar associado a quebra das ligações da matéria-prima e formação dos complexos de aluminossilicatos, precipitação e formação do gel álcali ativado (GEBREGZIABIHER; THOMAS; PEETHAMPARAN, 2016; KUMAR; KUMAR; MEHROTRA, 2010; NATH *et al.*, 2017; YAO *et al.*, 2009).

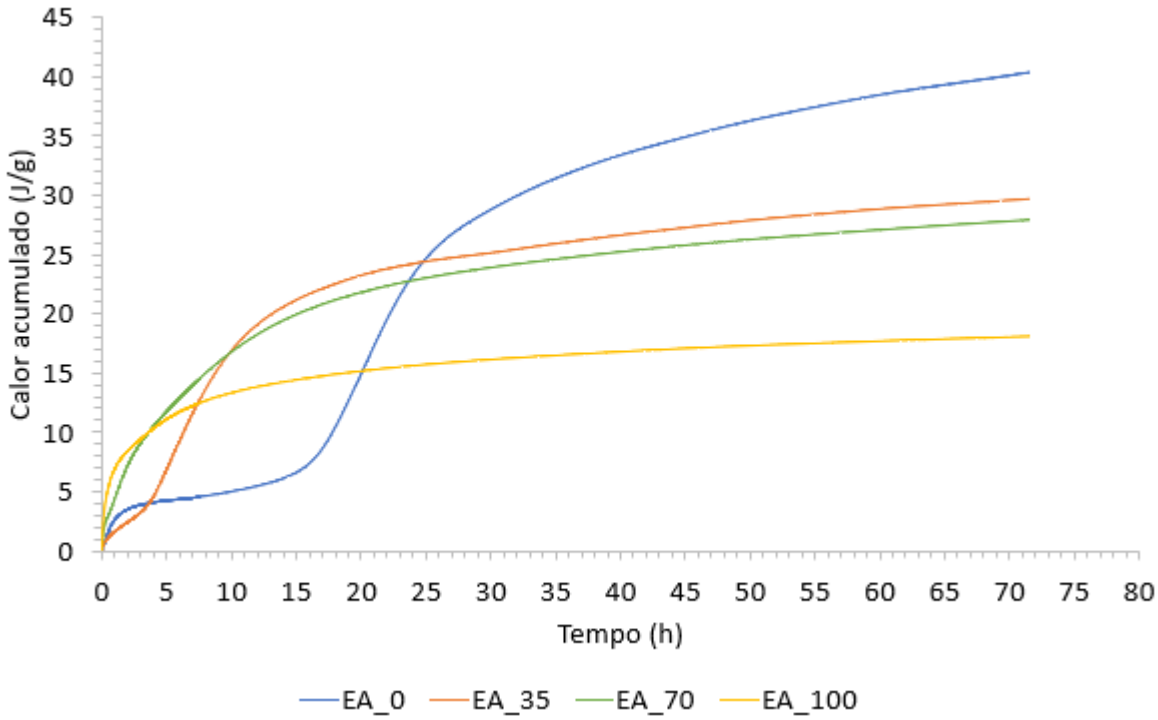
Como pode ser visto na Figura 39, à medida que vai aumentando o percentual de EA no ligante, o pico inicial libera um maior fluxo de calor, o período de dormência se torna mais curto e o segundo pico possui um menor comprimento, indicando que a adição da EA causa uma dissolução mais rápida do ligante na solução alcalina. Observa-se que o pico de energia da formulação EA_70 se iniciou próximo de 30 min, para a formulação EA_35 foi próximo às 3h e para a formulação EA_0 se iniciou próximo de 14h.

Figura 39 – Fluxos de calor até 72 horas



A Figura 40 apresenta o calor acumulado nas primeiras 72 horas após a confecção das pastas. Destaca-se que o período dormente (apresentado na Figura 39), corresponde as regiões relativamente mais planas na curva de liberação de calor cumulativa (Figura 40). Observa-se que a formulação com 0% de EA possui uma liberação de calor cumulativa mais elevada de 40 J/g, seguida pelas formulações com 35% EA com 30 J/g, 70% EA com 28 J/g e 100% EA com 18 J/g. Esse resultado é compatível com o estudo de You *et al.* (2019), em que também foi observada redução do calor de hidratação com substituição de 50% de EAF por EA. Da mesma forma, está de acordo com os resultados de DRX, que mostram que a EA é um material bastante cristalino. Portanto, sua adição na matriz reduz a reatividade, indicado pela liberação de calor cumulativa.

Figura 40 – Calor acumulado até 72 horas



Portanto, os resultados das curvas de fluxo de calor e calor cumulativo indicam que a formulação com 0% de EA (100% EAF) possui uma reação mais lenta, no entanto mais completa, o que pode estar relacionado aos maiores valores de resistência à compressão. À medida que vai aumentado o teor de EA no ligante, a reação ocorre de forma mais rápida, no entanto com menor liberação de calor.

Destaca-se que apenas o ensaio de calorimetria foi realizado para a formulação com 100% de EA. Como foi visto, essa formulação possui uma rápida reação, o que também foi identificado em testes preliminares com a pasta. Devido ao seu rápido endurecimento e consequente dificuldade para moldar os corpos de prova, não foram realizados outros ensaios com essa formulação.

4.3.2. Tempo de pega

O tempo de início de pega e o tempo de fim de pega estão apresentados na Tabela 13. A pasta formulada com 35% de EA apresentou o maior tempo de início de pega (65 min); no entanto o maior tempo de fim de pega (142 min) foi para a pasta formulada apenas com EAF (0% de EA).

Tabela 13 – Tempos de pega

Formulação	Tempo de início de pega (min)	Tempo de fim de pega (min)
EA_0	40	142
EA_35	65	115
EA_70	20	37

Observa-se que a adição de 35% de EA aumentou o tempo de início de pega e reduziu o tempo de fim de pega. No entanto, a adição de 70% de EA reduziu significativamente os tempos de início e fim de pega, demostrando que a pasta perdeu a plasticidade e endureceu em um tempo mais curto.

A literatura apresenta comparações entre ensaio de calorimetria e tempos de pega em formulações com CP (VIECILI; HASTENPFLUG; GIRARDI, 2018). No entanto, Ravikumar & Neithalath (2012) afirmam que para os ligantes álcali-ativados, a formação da estrutura avaliada por Vicat não pode ser relacionada com segurança com as curvas de liberação de calor isotérmicas.

4.3.3. Resistência à compressão

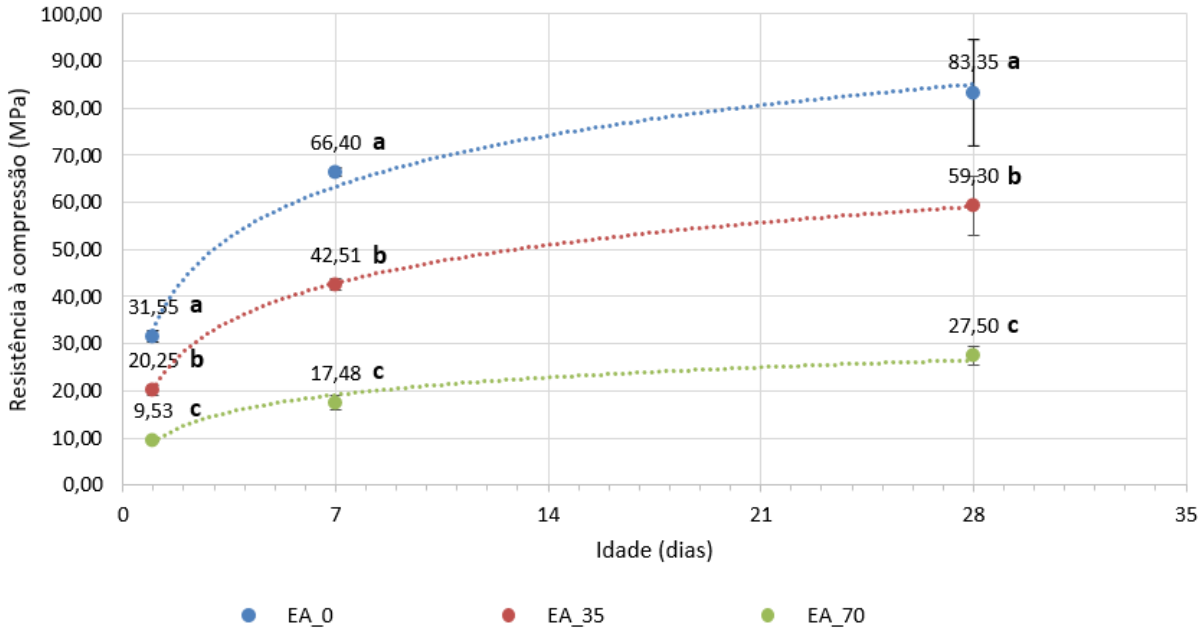
A resistência à compressão a 1, 7 e 28 dias das pastas estão apresentadas na Figura 41. A análise estatística pelo Teste de Tukey foi realizada para cada idade e as letras diferentes representam médias estatisticamente diferentes para um intervalo de confiança de 95%. A ordem alfabética das letras indica a resistência à compressão do maior valor (a) para o menor valor (c) de média.

Observa-se uma diminuição da resistência à compressão com o aumento do percentual de substituição da EA no ligante para todas as idades. A pasta formulada com 0% de escória de aciaria (EA_0) alcançou 31,55 MPa a 1 dia, 66,40 MPa aos 7 dias e 83,35 MPa aos 28 dias. A pasta com 35% de EA (EA_35) alcançou 20,25 MPa no primeiro dia, 42,51 MPa aos 7 dias e 59,30 MPa aos 28 dias. E a pasta com 70% de EA (EA_70) apresentou uma redução significativa da resistência à compressão em comparação com as outras formulações, com 9,53 MPa no primeiro dia, 17,48 MPa aos 7 dias e 27,50 MPa aos 28 dias.

Os estudos de Lu *et al*. (2018) e You *et al.* (2019) também apresentaram redução da resistência à compressão com a substituição de EAF por EA no ligante nos percentuais 20% e 50%, respectivamente. A redução na resistência mecânica

proporcional ao teor de EA está de acordo com resultados prévios de DRX e calorimetria.

Figura 41 – Resistência à compressão das pastas



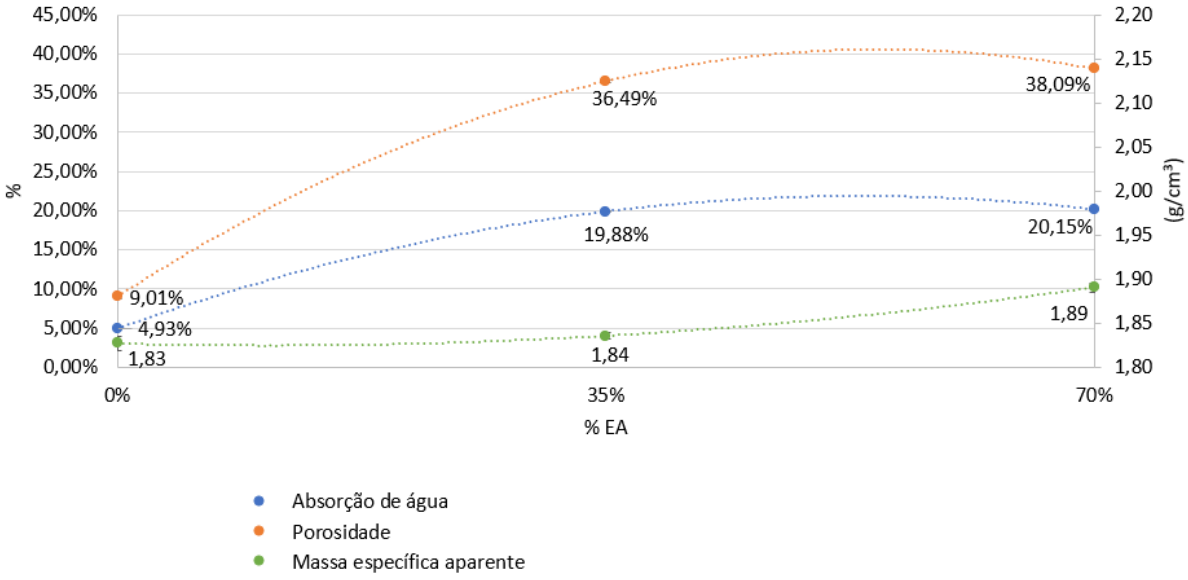
4.3.4. Absorção de água, porosidade e massa específica aparente

Os resultados de porosidade, absorção de água e massa específica aparente das pastas estão consolidados na Figura 42. O eixo da esquerda se refere a absorção de água e porosidade e o eixo secundário a direita se refere a massa específica aparente.

Como pode ser visualizado, a porosidade é diretamente proporcional a capacidade do material absorver água. Para essas duas propriedades, observa-se uma diferença considerável dos resultados para as formulações com EA (EA_35 e EA_70) em comparação com a formulação sem EA (EA_0). A absorção de água aumentou de 4,93% (EA_0) para 19,88% (EA_35) e 20,15% (EA_70) e a porosidade aumentou de 9,01% (EA_0) para 36,49% (EA_35) e 38,09% (EA_70). No entanto, entre as formulações com EA, houve apenas um pequeno aumento.

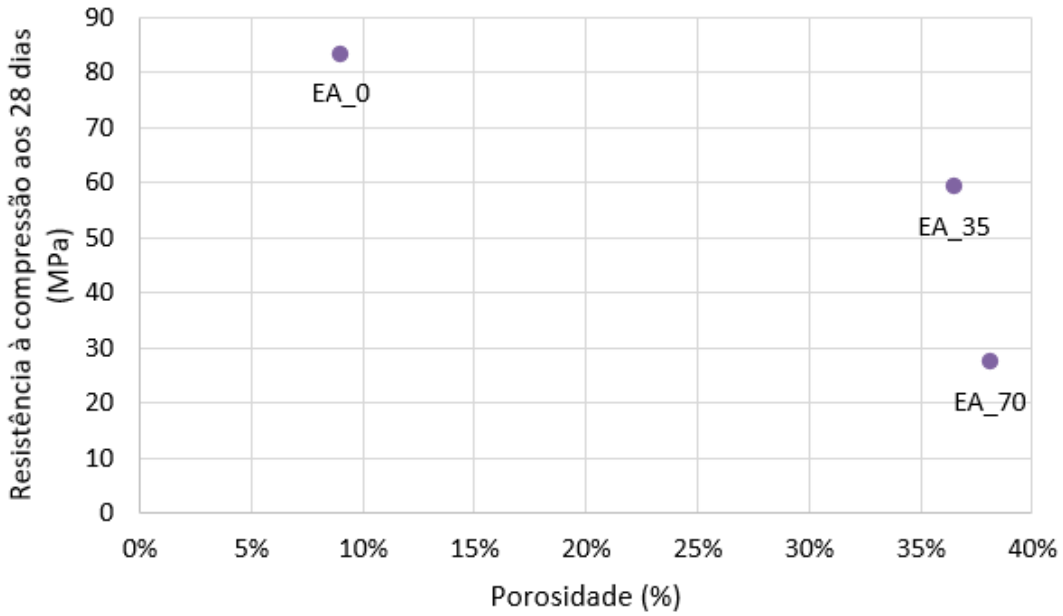
A massa específica aparente também apresentou aumento para os maiores teores de substituição da EA. No entanto, observa-se neste caso um maior aumento entre os percentuais de substituição de 35% e 70%, resultando em 1,84 g/cm³ e 1,89 g/cm³, respectivamente.

Figura 42 – Porosidade, absorção de água e massa específica aparente das pastas



A Figura 43 apresenta a porosidade em função da resistência à compressão aos 28 dias. Observa-se a tendência de diminuição da resistência à compressão com o aumento da porosidade.

Figura 43 – Porosidade versus resistência à compressão nas pastas de EA/EAF



De acordo com as propriedades avaliadas é possível observar que a pasta formulada com 100% de EAF e 0% de EA (EA_0) apresentou reações mais lentas e bem controladas, o que propiciou a formação de uma estrutura menos porosa e com

maior resistência à compressão em todas as idades analisadas. A adição de EA no ligante levou a reações mais rápidas, considerável aumento da porosidade e diminuição da resistência à compressão. No entanto, essa piora nos resultados foi proporcional ao percentual de adição da EA e o percentual de 35% (EA_35) apresentou resultados satisfatórios em pasta.

Para a formulação com 70% de EA (EA_70) observa-se uma queda significativa dos tempos de pega e da resistência à compressão em relação a formulação com 35% de EA (EA_35). Considerando uma tendência de queda da resistência com o acréscimo de agregados nas argamassas em relação as pastas e tendo como critério a resistência de um material estrutural, o percentual de 35% de EA no ligante foi definido para ser utilizado nas argamassas da próxima etapa.

4.4. Escória de aciaria como ligante e agregado (curva de Andreasen)

Nesta etapa final o método de Andreasen foi utilizado com coeficiente de distribuição (q) de 0,29, correspondente a uma relação agregado/ligante em volume de 2,34, que está dentro da faixa intermediária definida como ideal na primeira etapa. É importante destacar também que com a aplicação deste método, os agregados foram trabalhados para uma mesma curva granulométrica (conforme Figura 22) em todas as formulações.

4.4.1. Índice de consistência

A Figura 44 apresenta o índice de consistência das argamassas e a análise estatística pelo Teste de Tukey. As letras diferentes representam médias estatisticamente diferentes para um intervalo de confiança de 95%. As letras são ordenadas alfabeticamente do maior para o menor valor de média.

Observa-se que a adição de 35% de EA no ligante não comprometeu a trabalhabilidade das argamassas. Entre as formulações com os tipos de agregado areia e EAF houve variação apenas para a formulação MAA_0_AN. No entanto, para o agregado EA houve uma diferença considerável na consistência da argamassa MAA_0_EA, que apresentou índice de consistência de 142 mm, enquanto as demais apresentaram índice de consistência superior a 200 mm. A argamassa MAA_35_EA, apresentou índice de consistência (201 mm) semelhante a formulação MAA_0_AN. No entanto, de forma subjetiva, foi perceptível que essa argamassa obteve uma

consistência mais firme ao ser retirada da mesa de *flow table*, em comparação com as outras formulações. As fotos do *flow table* de cada uma das formulações estão apresentadas na Figura 45.

Figura 44 – Índice de consistência das argamassas

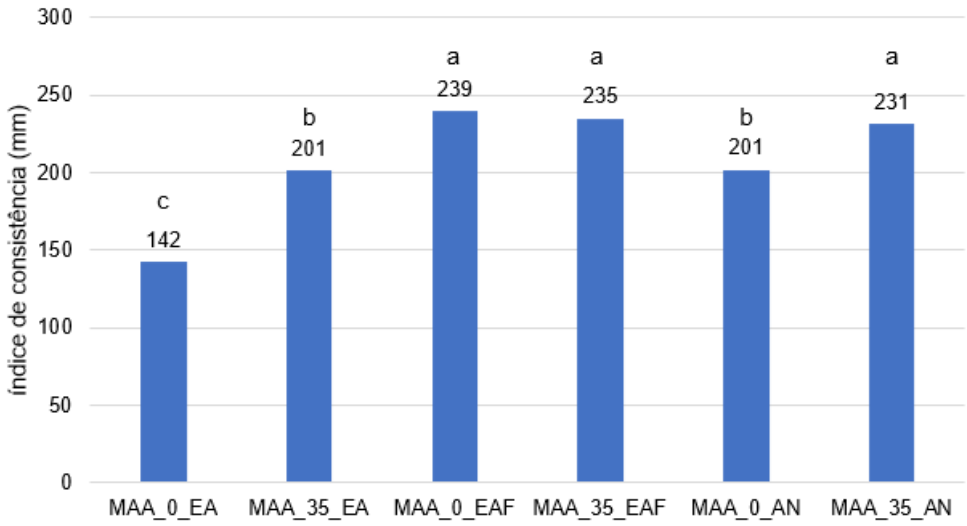
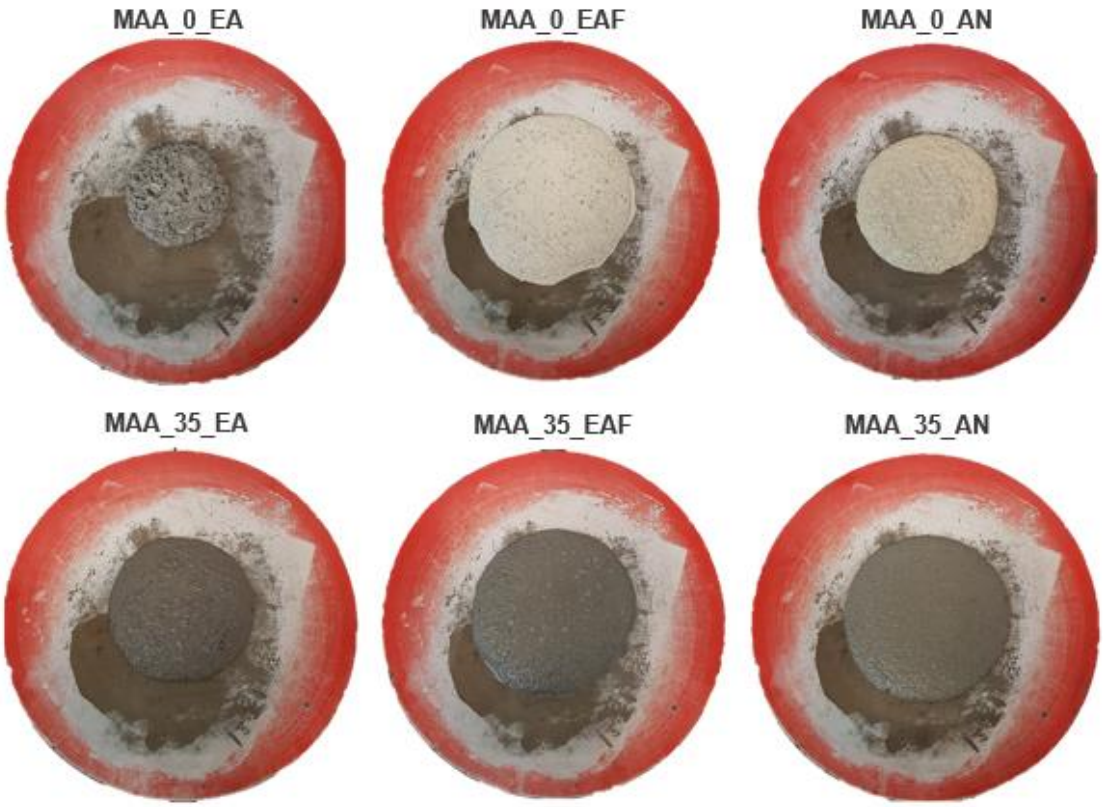


Figura 45 – *Flow table* das argamassas



A diferença de consistência apresentada pelas formulações com agregado EA está relacionada ao maior teor de finos da curva de Andreasen, conforme apresentado na Figura 22, associada com a maior absorção de água pelo agregado, visto que a absorção de água do agregado EA (7,16%) é consideravelmente superior aos agregados areia (1,46%) e EAF (2,17%), conforme apresentado na Tabela 10. Diante disso, para melhorar a trabalhabilidade das formulações com a curva de Andreasen e agregado EA mostra-se necessário aumentar a quantidade de solução nessas formulações.

4.4.2. Resistência à compressão

A resistência à compressão a 1, 3, 7,14 e 28 dias estão apresentadas na Figura 46 e Tabela 14. Destaca-se que foi realizado um teste de Tukey para cada idade e as letras sobre as colunas indicam os grupos em que não há diferença entre as médias para cada idade, de acordo com o Teste de Tukey a 5% de probabilidade. A ordem alfabética das letras indica a resistência à compressão do maior valor para o menor.

Todas as formulações estudadas apresentaram aumento da resistência com o avanço da idade. A maior resistência à compressão aos 28 dias foi alcançada pela formulação MAA_0_EAF com 46,75 MPa e pela formulação MAA_0_AN com 42,37 MPa. É importante destacar que essas formulações (MAA_0_EAF e MAA_0_AN) não apresentaram resistência à compressão com 1 dia, no entanto, elas apresentaram os maiores resultados para as demais idades analisadas.

Considerando as três formulações com 0% de EA no ligante, apenas a formulação MAA_0_EA apresentou resistência à compressão com 1 dia, o que pode ter relação com a maior absorção de água do agregado EA em relação à areia e EAF. Destaca-se que essa formulação apresentou uma consistência mais seca (visto no item 4.4.1) em relação as demais argamassas.

Observa-se que com a adição de 35% de EA no ligante ocorreu diminuição da resistência à compressão das argamassas em todas as idades e para todos os tipos de agregados estudados. Esse resultado está coerente com os ensaios preliminares nas pastas (item 4.3) e devido a menor reatividade da EA.

Figura 46 – Resistência à compressão das argamassas

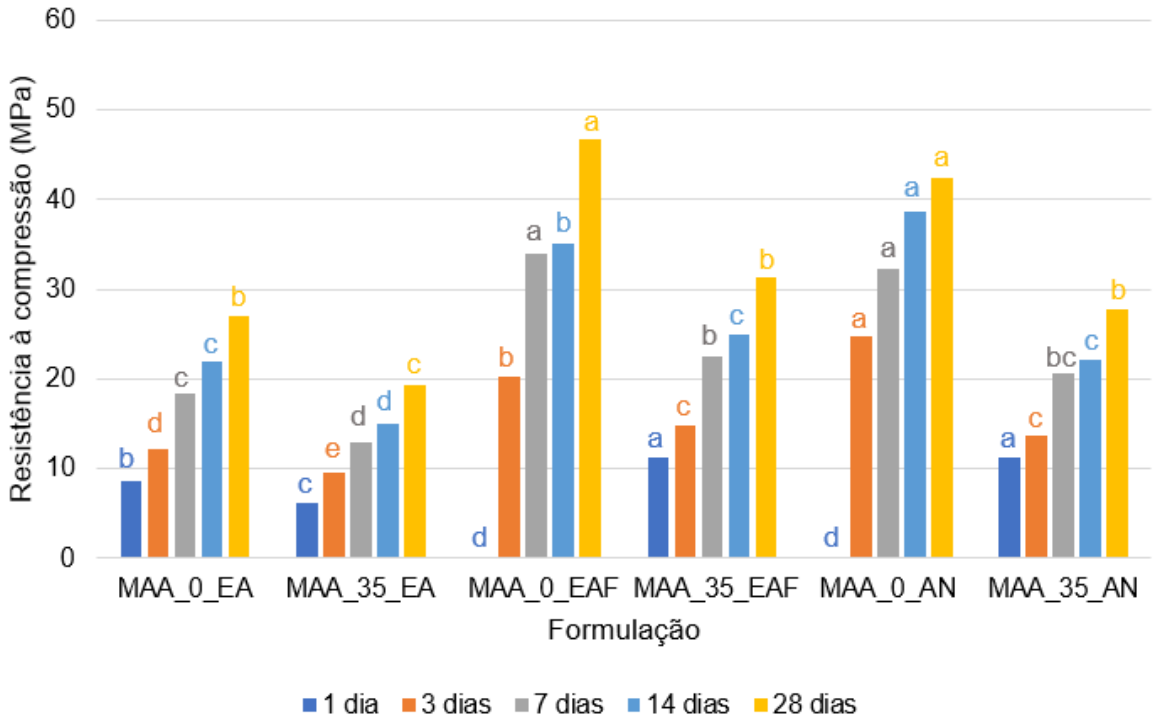


Tabela 14 – Resistência à compressão das argamassas

Formulação	1 dia	3 dias	7 dias	14 dias	28 dias
MAA_0_EA	8,53 b (± 0,54)	12,09 d (± 0,23)	18,29 c (± 0,51)	21,96 c (± 0,58)	27,05 b (± 0,58)
MAA_35_EA	6,22 c (± 0,05)	9,54 e (± 0,14)	12,83 d (± 0,20)	14,89 d (± 1,24)	19,22 c (± 0,32)
MAA_0_EAF	0,00 d (± 0,00)	20,25 b (± 0,84)	**33,97 a (± 1,93)**	35,11 b (± 1,26)	**46,75 a (± 2,99)**
MAA_35_EAF	**11,22 a (± 0,80)**	14,75 c (± 0,55)	22,53 b (± 1,06)	24,94 c (± 0,87)	31,27 b (± 1,08)
MAA_0_AN	0,00 d (± 0,00)	**24,65 a (± 0,64)**	**32,27 a (± 1,93)**	**38,71 a (± 1,84)**	**42,37 a (± 2,06)**
MAA_35_AN	**11,16 a (± 0,98)**	13,58 c (± 0,30)	20,63 bc (± 0,10)	22,19 c (± 0,49)	27,84 b (± 0,85)

As argamassas formuladas com agregados AN e EAF apresentaram comportamentos semelhantes, quando considerados os mesmos tipos de ligante. As formulações MAA_35_AN e MAA_35_EAF apresentaram resultados estatisticamente similares em todas as idades. No entanto, as argamassas formuladas com agregado EA apresentaram menor resistência à compressão em comparação com os outros tipos de agregados. A resistência da formulação MAA_0_EA foi 27,05 MPa aos 28 dias, semelhante as formulações MAA_35_AN e MAA_35_EAF. A formulação MAA_35_EA apresentou a menor resistência entre todas as formulações, atingindo 19,22 MPa aos 28 dias. Portanto, observa-se que a EA como agregado teve um impacto negativo na resistência mecânica à compressão.

Quando comparados os resultados da resistência à compressão aos 28 dias (Tabela 15) da etapa preliminar dos agregados para as formulações com relação agregado/ligante na faixa intermediária (etapa 1 - item 4.2.2) com as formulações com 100% EAF no ligante utilizando o método de Andreasen (etapa 3), observa-se uma diminuição da resistência à compressão aos 28 dias para as formulações com agregado EA, de 35,01 MPa na etapa 1 para 27,05 MPa na etapa 3. Essa diminuição da resistência à compressão para as formulações com agregado EA pode estar relacionada ao maior teor de finos na distribuição granulométrica dos agregados pela curva de Andreasen associado com a maior absorção de água deste agregado, o que pode resultar em um maior consumo do ativador e consequentemente comprometer a ativação. Por outro lado, observa-se um aumento da resistência à compressão para o tipo de agregado EAF, de 31,24 MPa na etapa 1 para 46,75 MPa na etapa 3. As formulações com areia apresentaram resistência à compressão similares nas duas etapas.

Tabela 15 – Resistência à compressão das argamassas nas etapas 1 e 3

Etapa	Ligante	Agregado	Resistência à compressão aos 28 dias (MPa)
1	100% EAF	AN	40,15 b (± 3,13)
1	100% EAF	EAF	31,24 cd (± 2,50)
1	100% EAF	EA	35,01 c (± 0,70)
1	100% EAF	EAF-EA	33,88 c (± 1,03)
3	100% EAF	AN	42,37 ab (± 2,06)
3	100% EAF	EAF	46,75 a (± 2,99)
3	100% EAF	EA	27,05 d (± 0,58)

4.4.3. Absorção de água, porosidade e massa específica aparente

Os resultados obtidos para absorção de água, porosidade (índice de vazios) e massa específica aparente estão apresentados na Tabela 16. Assim como nos ensaios acima, também está apresentada a análise estatística pelo Teste de Tukey, com as letras indicando a variação de valores para as três propriedades analisadas.

Observa-se que a absorção de água apresentou diferença significativa apenas para as formulações MAA_35_EAF e MAA_0_AN, sendo a primeira com maior absorção de água entre elas. As formulações com agregados AN e EAF não apresentaram diferenças estatísticas para massa específica aparente e a formulação

MAA_35_EAF apresentou a maior porosidade entre elas, no entanto menor que as formulações com agregado EA.

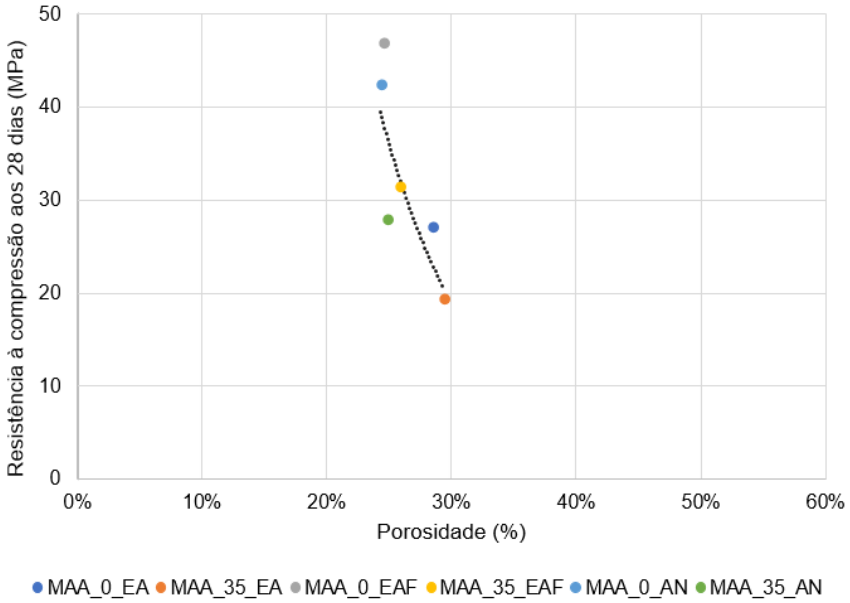
Tabela 16 – Absorção de água, porosidade e massa específica aparente

Formulação	Absorção de água		Porosidade		Massa específica aparente	
MAA_0_EA	12,60% ab	(± 0,07%)	28,49% a	(± 0,07%)	2,26 a	(± 0,01)
MAA_35_EA	12,88% ab	(± 0,28%)	29,48% a	(± 0,46%)	2,29 a	(± 0,02)
MAA_0_EAF	12,41% ab	(± 0,50%)	**24,57% c**	**(± 0,80%)**	**1,98 b**	**(± 0,02)**
MAA_35_EAF	13,07% a	(± 0,25%)	25,86% b	(± 0,41%)	**1,98 b**	**(± 0,01)**
MAA_0_AN	**12,29% b**	**(± 0,07%)**	**24,44% c**	**(± 0,08%)**	**1,99 b**	**(± 0,00)**
MAA_35_AN	12,42% ab	(± 0,18%)	24,97% bc	(± 0,28%)	**2,01 b**	**(± 0,01)**

As formulações com agregado de EA apresentaram valores superiores para porosidade (28,49% para MAA_0_EA e 29,48% para MAA_35_EA) e massa específica aparente (2,26 g/cm³ para MAA_0_EA e 2,29 g/cm³ para MAA_35_EA) em relação as demais formulações. Destaca-se que os maiores valores de massa específica aparente das argamassas MAA_0_EA e MAA_35_EA podem estar relacionadas com a massa específica do agregado EA, que é consideravelmente maior que os demais agregados utilizados (conforme apresentado na Tabela 10), o que pode influenciar esses resultados.

A Figura 47 apresenta a tendência de queda da resistência à compressão aos 28 dias com o aumento da porosidade.

Figura 47 – Porosidade versus resistência à compressão nas argamassas



Quando comparados os resultados de porosidade e absorção de água (Tabela 17) da etapa preliminar dos agregados para as formulações com relação agregado/ligante na faixa intermediária (etapa 1 - item 4.2.3) com as formulações com 100% EAF no ligante utilizando o método de Andreasen (etapa 3), observa-se um aumento da porosidade para a formulação com agregado EA, de 24,86% na primeira etapa para 28,49% na segunda etapa. Entre essas formulações, observa-se também um aumento da absorção de água, de 10,45% para 12,60%. As formulações com EAF e AN apresentaram comportamento similares.

Tabela 17 – Porosidade e absorção de água das argamassas nas etapas 1 e 3

Etapa	Ligante	Agregado	Porosidade	Absorção de água
1	100% EAF	AN	**25,78% b (± 0,49%)**	13,40% a (± 0,37%)
1	100% EAF	EAF	**23,92% b (± 0,17%)**	12,38% a (± 0,12%)
1	100% EAF	EA	**24,86% b (± 0,55%)**	**10,45% b (± 0,41%)**
1	100% EAF	EAF-EA	**26,04% b (± 1,69%)**	12,61% a (± 1,30%)
3	100% EAF	AN	**24,44% b (± 0,08%)**	12,29% a (± 0,07%)
3	100% EAF	EAF	**24,57% b (± 0,80%)**	12,41% a (± 0,50%)
3	100% EAF	EA	28,49% a (± 0,07%)	12,60% a (± 0,07%)

4.4.4. MEV

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em diferentes magnificações. Nas Figuras 48 e 49 foi possível observar a distribuição dos agregados na matriz álcali-ativada. Percebe-se que as formulações com agregados dos tipos areia (Figuras 48a, 48d, 49a, 49d) e EAF (Figuras 48b, 48e, 49b, 49e) permitiram visualizar uma melhor distribuição entre as diferentes faixas granulométricas dos agregados. Para as formulações com agregado do tipo EA (Figuras 48c, 48f, 49c, 49f) foi observado menor diferenciação de densidade elementar entre os agregados mais finos e a matriz. Em relação a morfologia, observa-se que o agregado EAF apresentou formato mais angular em comparação com os outros tipos de agregados. Além disso, observa-se a presença de poros grosseiros na formulação MAA_35_EA (Figuras 48f, 49f).

Figura 48 – MEV com magnificação 100×: a) MAA_0_AN; b) MAA_0_EAF; c) MAA_0_EA; d) MAA_35_AN; e) MAA_35_EAF; f) MAA_35_EA

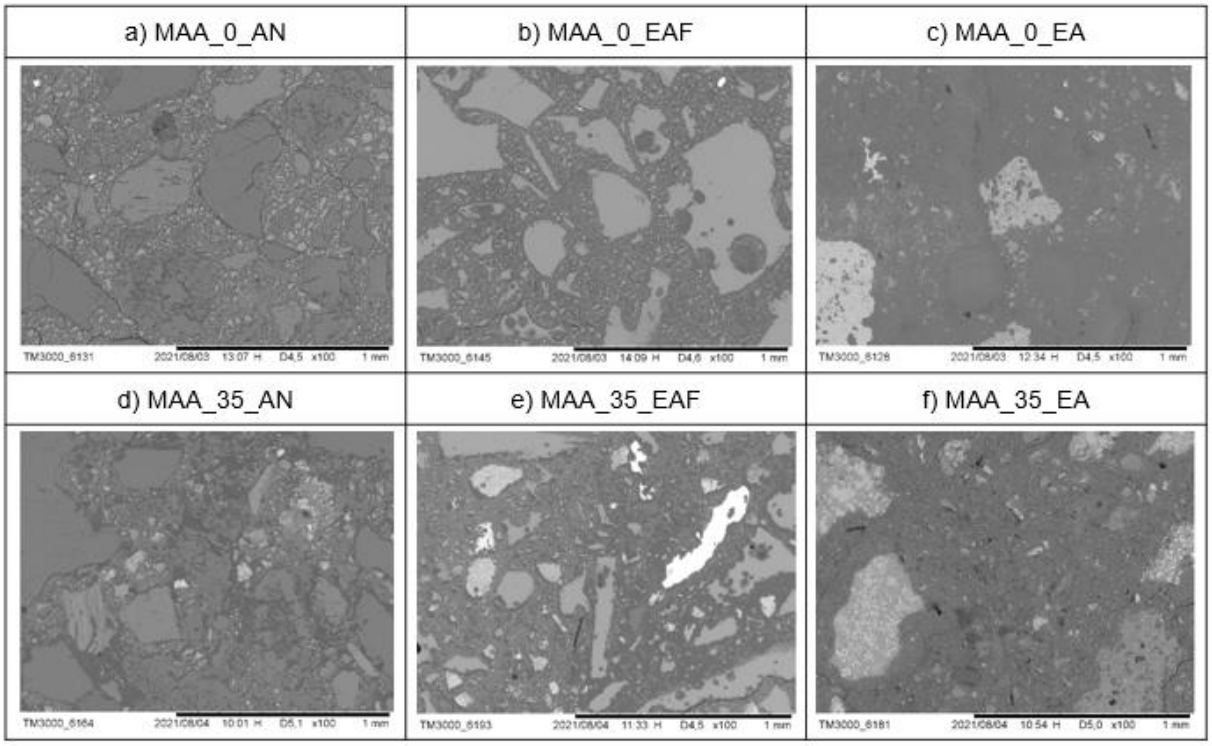
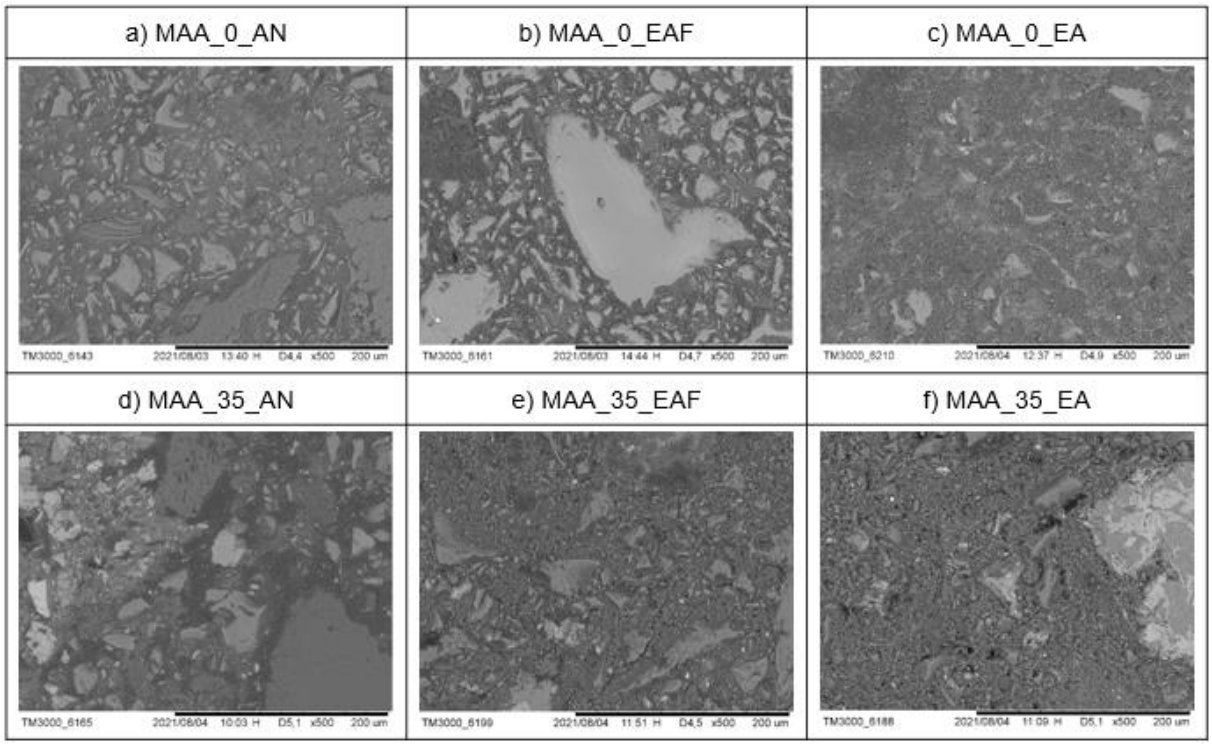


Figura 49 – MEV com magnificação 500×: a) MAA_0_AN; b) MAA_0_EAF; c) MAA_0_EA; d) MAA_35_AN; e) MAA_35_EAF; f) MAA_35_EA



As formulações com agregado de EA (Figuras 50c, 50f, 51c, 51f) apresentaram uma estrutura mais porosa em comparação com as formulações com os tipos de agregado areia (Figuras 50a, 50d, 51a, 51d) e EAF (Figuras 50b, 50e, 51b, 51e). Isso corrobora com o resultado do ensaio de porosidade apresentado anteriormente (item 4.4.3). Além disso, quando comparadas as argamassas com o mesmo tipo de agregado e com variação no percentual de EA em 0% e 35% no ligante, percebe-se que as argamassas formuladas com 35% de EA no ligante (Figuras 50d, 50e, 50f, 51d, 51e, 51f) aparentemente apresentaram maior porosidade em relação as argamassas com 0% de EA no ligante (Figuras 50a, 50b, 50c, 51a, 51b, 51c), o que pode estar relacionado com a baixa reatividade da EA.

Figura 50 – MEV com magnificação 1.000×: a) MAA_0_AN; b) MAA_0_EAF; c) MAA_0_EA; d) MAA_35_AN; e) MAA_35_EAF; f) MAA_35_EA

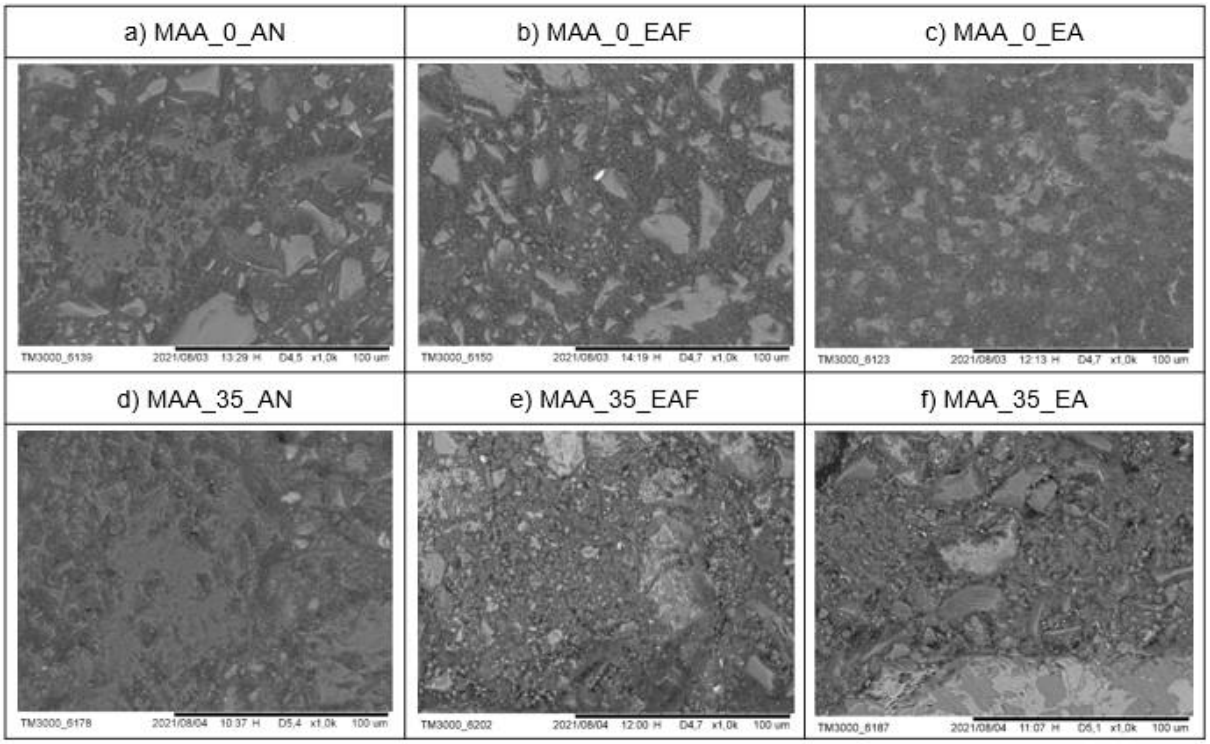
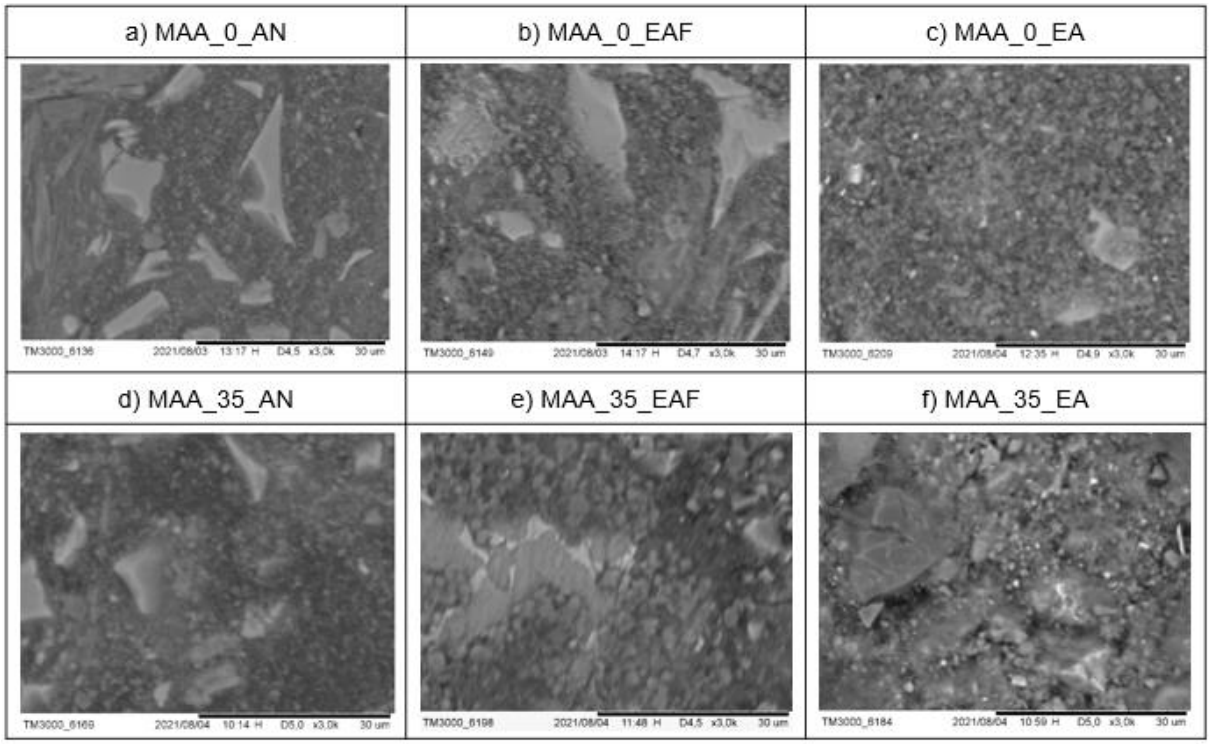


Figura 51 – MEV com magnificação 3.000×: a) MAA_0_AN; b) MAA_0_EAF; c) MAA_0_EA; d) MAA_35_AN; e) MAA_35_EAF; f) MAA_35_EA



4.4.5. Discussões finais

Considerando as propriedades avaliadas é possível observar que a adição de 35% de EA no ligante não comprometeu a trabalhabilidade das argamassas, no entanto levou a diminuição da resistência à compressão em todas as idades e para todos os tipos de agregados estudados. Essa diminuição da resistência à compressão é compatível com os resultados dos ensaios preliminares nas pastas, em que foi analisado o comportamento da EA como ligante, e com resultados da literatura (LU et al., 2018; YOU et al., 2019), sendo relacionada a reatividade mais baixa da EA, devido ao seu menor conteúdo de fase amorfa (YOU et al., 2019).

Ao analisar por tipos de agregados, percebe-se que as formulações com areia e EAF apresentaram comportamento semelhante de consistência, resistência à compressão e porosidade. No entanto, as formulações com agregado EA apresentaram variação de consistência, diminuição da resistência à compressão e aumento da porosidade. Observa-se que a formulação MAA_35_EA, com EA no agregado e ligante apresentou a menor resistência à compressão (19,22 MPa) e maior porosidade (29,48%). Por sua vez, as formulações MAA_0_EAF e MAA_0_AN apresentaram a maior resistência à compressão e menor porosidade. Cabe ressaltar

que as formulações MAA_0_EA, MAA_35_EAF e MAA_35_AN apresentaram resistência à compressão estatisticamente iguais, com valores intermediários.

Quando comparado os resultados das formulações de referência desta última etapa com 0% de EA no ligante (MAA_0_AN, MAA_0_EAF e MAA_0_EA) com os resultados da etapa preliminar dos agregados (item 4.2) paras as formulações com relação agregado/ligante na faixa intermediária, observa-se diferenças consideráveis para as formulações com EA e EAF.

A formulação MAA_0_EA apresentou índice de consistência mais seco (142mm x 240mm), menor resistência à compressão (27,05 MPa x 35,01 MPa) e maior porosidade (28,49% x 24,86%) em relação a etapa preliminar. Por outro lado, a formulação MAA_0_EAF apresentou uma maior resistência à compressão (46,75 MPa x 31,24 MPa) em relação a etapa preliminar. A formulação com areia apresentou comportamento semelhante nessas duas etapas, o que pode estar relacionado ao fato de a areia apresentar toda a sua curva de distribuição granulométrica dentro dos limites ótimo e utilizável da ABNT NBR 7211 (conforme Figura 22).

Diante disso e considerando que as formulações comparadas utilizaram a mesma matriz e a mesma faixa de relação agregado/ligante, sendo a principal diferença entre elas a distribuição granulométrica dos agregados, percebe-se que o coeficiente de distribuição (q) do método Andreasen definido como 0,29 melhorou o empacotamento de partículas das formulações com agregado EAF, mas não foi ideal para as formulações com agregado EA. Isso pode estar relacionado ao maior teor de finos na distribuição granulométrica pelo método Andreasen em relação a distribuição granulométrica da primeira etapa (Figura 22), que associados a maior absorção de água do agregado EA (Tabela 10), demandariam uma maior quantidade de solução em comparação com os demais tipos de agregado.

Por fim, a partir deste estudo em argamassa, constata-se que o uso combinado da escória de aciaria como ligante (com percentual até 35%) e agregado está limitado ao uso não estrutural.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho apresenta os resultados do comportamento mecânico e porosidade de materiais álcali-ativados formulados com EA como agregado e ligante. As principais conclusões deste trabalho são:

- As argamassas formuladas com relação agregado/ligante na faixa intermediária (entre 2,0 e 3,0 em volume) apresentaram melhor trabalhabilidade, resistência à compressão entre 30 MPa e 40 MPa e diminuição da porosidade e absorção de água para todos os tipos de agregado estudados (AN, EAF, EA, 60EAF/40EA). Com relações mais baixas de agregado/ligante as argamassas apresentaram consistência muito fluida e alta porosidade e com relações mais altas de agregado/ligante as argamassas apresentaram consistência muito seca e menor resistência à compressão.

- Para as pastas, a formulação de referência com 100% de EAF no ligante apresentou reações mais lentas e bem controladas, o que propiciou a formação de uma estrutura menos porosa e com maior resistência à compressão em todas as idades analisadas. A adição de EA no ligante levou a reações mais rápidas, considerável aumento da porosidade e diminuição da resistência à compressão. No entanto, essa piora nos resultados foi proporcional ao percentual de adição da EA e o percentual de 35% apresentou resistência à compressão de 59,30 MPa aos 28 dias.

- Para as argamassas, a adição de 35% de EA no ligante não comprometeu a trabalhabilidade, no entanto também levou a diminuição da resistência à compressão em todas as idades e para todos os tipos de agregados estudados (AN, EAF, EA).

- A formulação com EA no ligante e agregado (MAA_35_EA) apresentou a menor resistência à compressão e maior porosidade. Além disso, a formulação MAA_0_EA apresentou resistência à compressão estatisticamente iguais a MAA_35_EAF e MAA_35_AN e maior porosidade. Isso indica que o uso da EA como agregado teve um impacto negativo na resistência à compressão e porosidade das argamassas.

- O coeficiente de distribuição (q) do método Andreasen foi definido como 0,29 para ficar próximo da relação agregado/ligante determinados na etapa preliminar. Os resultados indicaram que esse coeficiente de distribuição melhorou o empacotamento de partículas das formulações com agregado EAF, no entanto não foi ideal para as formulações com agregado EA. Diante disso, como sugestões para trabalhos futuros

recomenda-se que sejam avaliados outros coeficientes de distribuição para viabilizar o uso da EA como agregado.

- A mistura de 40% do agregado EA com 60% do agregado EAF na argamassa com relação agregado/ligante na faixa intermediária (etapa 1), apresentou maior resistência à compressão (33,88 MPa versus 27,05 MPa) e menor porosidade (26,04% versus 28,49%) quando comparada com a formulação MAA_0_EA (100% EAF no ligante e agregado EA), na qual o agregado EA foi trabalhado por Andreasen (etapa 3). Isso indica que a mistura dos agregados alcançou melhores resultados em relação a modificação da curva granulométrica do agregado EA utilizando o método Andreasen.

REFERÊNCIAS

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR NM 248. Agregados - Determinação da composição granulométrica**. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 9778. Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica**. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13276. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do índice de consistência**. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16607. Cimento Portland - Determinação dos tempos de pega**. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7211. Agregados para concreto - Especificação**. Rio de Janeiro: *[s. n.]*, 2019 a.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7215. Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2019 b.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16916. Agregado miúdo — Determinação da densidade e da absorção de água**. Rio de Janeiro: ABNT, 2021.

ABREU, Guilherme Correa *et al.* Operational and environmental assessment on the use of charcoal in iron ore sinter production. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 101, p. 387–394, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.04.015

ALANYALI, H. *et al.* Application of magnetic separation to steelmaking slags for reclamation. **Waste Management**, *[S. l.]*, v. 26, n. 10, p. 1133–1139, 2006. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.01.017

ASHADI, Henki Wibowo; APRILANDO, Boy Ahmad; ASTUTININGSIH, Sotya. Effects of Steel Slag Substitution in Geopolymer Concrete on Compressive Strength and Corrosion Rate of Steel Reinforcement in Seawater and an Acid Rain Enviroment. **International Journal of Technology**, *[S. l.]*, v. 6, n. 2, p. 227, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.14716/ijtech.v6i2.1032. Acesso em: 13 maio. 2019.

BAI, Tao *et al.* Influence of steel slag on the mechanical properties and curing time of metakaolin geopolymer. **Ceramics International**, *[S. l.]*, v. 44, n. 13, p. 15706–15713, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.243. Acesso em: 13 maio. 2019.

BÖLÜKBAŞI, S.; TUFAN, B. Steelmaking slag beneficiation by magnetic separator and impacts on sinter quality. **Science of Sintering**, *[S. l.]*, v. 46, n. 3, p. 331–344, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.2298/SOS1403331B

BORGES, Paulo H. R. *et al.* Andreasen Particle Packing Method on the Development of Geopolymer Concrete for Civil Engineering. **Journal of Materials in Civil Engineering**, *[S. l.]*, v. 26, n. 4, p. 692–697, 2014 a. Disponível em: https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0000838

BORGES, Paulo Henrique Ribeiro *et al.* Estudo comparativo da análise de ciclo de vida de concretos geopoliméricos e de concretos à base de cimento Portland composto (CP II). **Ambiente Construído**, *[S. l.]*, v. 14, n. 2, p. 153–168, 2014 b. Disponível em: https://doi.org/10.1590/s1678-86212014000200011

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. **Proposta de Resolução Fontes Fixas - Versão LIMPA – 64ª CTAJ – Data: 26e 27/10/2011 1**2011. p. 2–5.

CASTRO, A. L. de; PANDOLFELLI, V. C. Review: Concepts of particle dispersion and packing for special concretes production. **Ceramica**, *[S. l.]*, v. 55, n. 333, p. 18–32, 2009. Disponível em: https://doi.org/10.1590/s0366-69132009000100003

ČEŠNOVAR *et al.* The Potential of Ladle Slag and Electric Arc Furnace Slag use in Synthesizing Alkali Activated Materials; the Influence of Curing on Mechanical Properties. **Materials**, *[S. l.]*, v. 12, n. 7, p. 1173, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.3390/ma12071173. Acesso em: 15 maio. 2019.

CGEE. Siderurgia no Brasil. *[S. l.]*, 2010. Disponível em: http://www.cgee.org.br/atividades/redirect.php?idProduto=6831

CHEN, Yuchi *et al.* Synthesis and characterization of geopolymer composites based on gasification coal fly ash and steel slag. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 211, p. 646–658, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.292. Acesso em: 13 maio. 2019.

CNI, Confederação Nacional da Indústria. **A indústria do aço no brasil**. *[S. l.: s. n.]*.

COSTA, Verlaine Lia; ESCORSIM, Sérgio; COSTA, Deneive Leonor. Processo produtivo e produção de aço : a inserção do Grupo Gerdau S . A . no cenário mundial. *[S. l.]*, 2007.

CRISTELO, Nuno *et al.* Alkali activated composites – An innovative concept using iron and steel slag as both precursor and aggregate. **Cement and Concrete Composites**, *[S. l.]*, v. 103, p. 11–21, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.04.024. Acesso em: 13 maio. 2019.

DUXSON, P. *et al.* The role of inorganic polymer technology in the development of “green concrete”. **Cement and Concrete Research**, *[S. l.]*, v. 37, n. 12, p. 1590–1597, 2007 a. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.018

DUXSON, P. *et al.* Geopolymer technology: The current state of the art. **Journal of Materials Science**, *[S. l.]*, v. 42, n. 9, p. 2917–2933, 2007 b. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z

FENNIS, Sonja A. A. M.; WALRAVEN, Joost C. Using particle packing technology for sustainable concrete mixture design. **Heron**, *[S. l.]*, v. 57, n. 2, p. 73–101, 2012.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, J. G.; PUERTAS, F. Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour. **Cement and Concrete Research**, *[S. l.]*, v. 29, n. 8, p. 1313–1321, 1999. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00154-4

FISHER, Lucy V.; BARRON, Andrew R. The recycling and reuse of steelmaking slags — A review. **Resources, Conservation and Recycling**, *[S. l.]*, v. 146, n. April, p. 244–255, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.03.010

GAO, X.; YU, Q. L.; BROUWERS, H. J. H. Assessing the porosity and shrinkage of alkali activated slag-fly ash composites designed applying a packing model. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 119, p. 175–184, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.026

GEBREGZIABIHER, Berhan Seium; THOMAS, Robert J.; PEETHAMPARAN, Sulapha. Temperature and activator effect on early-age reaction kinetics of alkali-activated slag binders. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 113, p. 783–793, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.098

GERMESHUIZEN, L. M.; BLOM, P. W. E. A techno-economic evaluation of the use of hydrogen in a steel production process, utilizing nuclear process heat. **International Journal of Hydrogen Energy**, *[S. l.]*, v. 38, n. 25, p. 10671–10682, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.076

GUO, Jianlong; BAO, Yanping; WANG, Min. Steel slag in China: Treatment, recycling, and management. **Waste Management**, *[S. l.]*, v. 78, p. 318–330, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.045

GUO, Xiaolu; YANG, Junyi. Intrinsic properties and micro-crack characteristics of ultra-high toughness fly ash/steel slag based geopolymer. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 230, p. 116965, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116965

HASANBEIGI, Ali; JIANG, Zeyi; PRICE, Lynn. Retrospective and prospective analysis of the trends of energy use in Chinese iron and steel industry. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 74, n. 2014, p. 105–118, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.03.065

HORII, Kazuhiro *et al.* Processing and reusing technologies for steelmaking slag. **Nippon Steel Technical Report**, *[S. l.]*, v. 805, n. 104, p. 123–129, 2013.

INSTITUTO AÇO BRASIL. Relatório de Sustentabilidade da indústria brasileira do aço. *[S. l.]*, p. 84, 2018. Disponível em: http://www.acobrasil.org.br/sustentabilidade/assets/pdfs/Aço Brasil » Completo.pdf

JOHN, Vanderley M.; AGOPYAN, Vahan. Reciclagem De Escória De Alto Forno No Brasil. **Seminário Nacional sobre Reuso/Reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais**, São Paulo, n. 1, p. 1–5, 2000.

KOMNITSAS, Konstantinos A. Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities. **Procedia Engineering**, *[S. l.]*, v. 21, p. 1023–1032, 2011. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.11.2108

KUMAR, Sanjay; KUMAR, Rakesh; MEHROTRA, S. P. Influence of granulated blast furnace slag on the reaction, structure and properties of fly ash based geopolymer. **Journal of Materials Science**, *[S. l.]*, v. 45, n. 3, p. 607–615, 2010. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s10853-009-3934-5

LAU, Chee Keong *et al.* Investigation of geopolymers containing fly ash and ground-granulated blast-furnace slag blended by amorphous ratios. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 222, p. 731–737, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.198

LIU, Kuisheng; ZHANG, Zengqi; SUN, Jianwei. Advances in Understanding the Alkali-Activated Metallurgical Slag. **Advances in Civil Engineering**, *[S. l.]*, v. 2021, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1155/2021/8795588

LU, Tung-Hsuan *et al.* Use of basic oxygen furnace slag fines in the production of cementitious mortars and the effects on mortar expansion. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 167, p. 768–774, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.102. Acesso em: 13 maio. 2019.

LUUKKONEN, Tero *et al.* One-part alkali-activated materials: A review. **Cement and Concrete Research**, *[S. l.]*, v. 103, n. July 2017, p. 21–34, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.001

MAIA, Breno Totti *et al.* EOF cold model-study of bath behavior. **Journal of Materials Research and Technology**, *[S. l.]*, v. 5, n. 1, p. 58–67, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.10.001

MANJUNATH, R. *et al.* Studies on development of high performance, self-compacting alkali activated slag concrete mixes using industrial wastes. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 198, p. 133–147, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.242. Acesso em: 13 maio. 2019.

MASTALI, M. *et al.* Drying shrinkage in alkali-activated binders – A critical review. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 190, p. 533–550, 2018.

MATYJASZEK, Marta *et al.* Coking coal mining investment: Boosting European Union's raw materials initiative. **Resources Policy**, *[S. l.]*, v. 57, n. January, p. 88–97, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2018.01.012

MEHTA, Ankur; SIDDIQUE, Rafat. An overview of geopolymers derived from industrial by-products. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 127, p. 183–198, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.136. Acesso em: 13 maio. 2019.

MO, Kim Hung *et al.* Overview of supplementary cementitious materials usage in lightweight aggregate concrete. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 139, p. 403–418, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.081

NATH, S. K. *et al.* Kinetics study of geopolymerization of fly ash using isothermal conduction calorimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, *[S. l.]*, v. 127, n. 3, p. 1953–1961, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s10973-016-5823-x

NIKLIOĆ, I. *et al.* Modification of mechanical and thermal properties of fly ash-based geopolymer by the incorporation of steel slag. **Materials Letters**, University of Montenegro, Faculty of Metallurgy and Technology, Dzordza Vasingtona bb, 81 000 Podgorica, Montenegro, v. 176, p. 301–305, 2016. Disponível em: https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.121. Acesso em: 13 maio. 2019.

NUNES, Vitor A.; BORGES, Paulo H. R. Recent advances in the reuse of steel slags and future perspectives as binder and aggregate for alkali-activated materials. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 281, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122605

OLIVEIRA, Ivone Regine de *et al.* **Dispersão e Empacotamento de Partículas**. *[S. l.: s. n.]*

OMAR, O. M. *et al.* Effect of Local Steel Slag as a Coarse Aggregate on Properties of Fly Ash Based-Geopolymer Concrete. **International Journal of Civil, Environmental, Structural, Construction and Architectural Engineering**, *[S. l.]*, v. 1, n. 11, p. 1443–1451, 2015.

ORTEGA, Fernando dos Santos *et al.* Influência dos modelos de Alfred e de Andreasen sobre a microestrutura e densidade a verde de compactos cerâmicos obtidos por colagem ou prensagem. **Cerâmica**, *[S. l.]*, v. 43, n. 283–284, p. 185–191, 1997. Disponível em: https://doi.org/10.1590/s0366-69131997000400007

ÖZBAY, Erdoğan; ERDEMIR, Mustafa; DURMUŞ, Halil İbrahim. Utilization and efficiency of ground granulated blast furnace slag on concrete properties – A review. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 105, p. 423–434, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.153. Acesso em: 13 maio. 2019.

OZORIO, Luiz de Magalhães *et al.* Investment decision in integrated steel plants under uncertainty. **International Review of Financial Analysis**, *[S. l.]*, v. 27, p. 55–64, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.irfa.2012.06.003

OZTURK, Murat *et al.* Alkali activation of electric arc furnace slag: Mechanical properties and micro analyzes. **Journal of Building Engineering**, *[S. l.]*, v. 21, p. 97–105, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jobe.2018.10.005. Acesso em: 13 maio. 2019.

PACHECO-TORGAL, Fernando; CASTRO-GOMES, João; JALALI, Said. Alkali-activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 22, n. 7, p. 1305–1314, 2008. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.10.015

PALANKAR, Nitendra; RAVI SHANKAR, A. U.; MITHUN, B. M. Studies on eco-friendly concrete incorporating industrial waste as aggregates. **International Journal of Sustainable Built Environment**, *[S. l.]*, v. 4, n. 2, p. 378–390, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijsbe.2015.05.002. Acesso em: 13 maio. 2019.

PALANKAR, Nitendra; RAVI SHANKAR, A. U.; MITHUN, B. M. Durability studies on eco-friendly concrete mixes incorporating steel slag as coarse aggregates. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 129, p. 437–448, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.033. Acesso em: 13 maio. 2019.

PAN, Shu Yuan *et al.* Integrated and innovative steel slag utilization for iron reclamation, green material production and CO2 fixation via accelerated carbonation. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 137, p. 617–631, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.112

PETRUCELLI, Ana Clara *et al.* Modelo a Frio Eof – Estudo Do Tempo De Mistura. *[S. l.]*, p. 1630–1639, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.5151/1982-9345-24180

PINTO, Raphael Guimarães D.; SZKLO, Alexandre S.; RATHMANN, Regis. CO2 emissions mitigation strategy in the Brazilian iron and steel sector–From structural to intensity effects. **Energy Policy**, *[S. l.]*, v. 114, n. June 2017, p. 380–393, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.enpol.2017.11.040

PROVIS, John L. Geopolymers and other alkali activated materials: Why, how, and what? **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, *[S. l.]*, v. 47, n. 1–2, p. 11–25, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1617/s11527-013-0211-5

PROVIS, John L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, *[S. l.]*, v. 114, p. 40–48, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009

PROVIS, John L.; BERNAL, Susan A. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. **Annual Review of Materials Research**, *[S. l.]*, v. 44, n. 1, p. 299–327, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113515

PROVIS, John L.; PALOMO, Angel; SHI, Caijun. Advances in understanding alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, *[S. l.]*, v. 78, p. 110–125, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.013

RAVIKUMAR, Deepak; NEITHALATH, Narayanan. Reaction kinetics in sodium silicate powder and liquid activated slag binders evaluated using isothermal calorimetry. **Thermochimica Acta**, *[S. l.]*, v. 546, p. 32–43, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.07.010

SAMARAKOON, M. H. *et al.* Recent advances in alkaline cement binders: A review. **Journal of Cleaner Production**, *[S. l.]*, v. 227, p. 70–87, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.103

SASAKI, Kenta; KURUMISAWA, Kiyofumi; IBAYASHI, Kouhei. Effect of retarders on flow and strength development of alkali-activated fly ash/blast furnace slag composite. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 216, p. 337–346, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.022

SHARMA, Vijay. Challenges and opportunities for long product speciality steels in India. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, *[S. l.]*, v. 66, n. 5–6, p. 515–517, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s12666-013-0337-8

SHEN, Huiting; FORSSBERG, E. An overview of recovery of metals from slags. **Waste Management**, *[S. l.]*, v. 23, n. 10, p. 933–949, 2003. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00164-2

SHI, Caijun. Steel Slag—Its Production, Processing, Characteristics, and Cementitious Properties. **Journal of Materials in Civil Engineering**, *[S. l.]*, v. 16, n. 3, p. 230–236, 2004. Disponível em: https://doi.org/10.1061/(asce)0899-1561(2004)16:3(230)

SHI, Caijun; QU, Bo; PROVIS, John L. Recent progress in low-carbon binders. **Cement and Concrete Research**, *[S. l.]*, v. 122, n. April, p. 227–250, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.009

SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 237, p. 117455, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117455

SONG, Weilong *et al.* Effect of steel slag on fresh, hardened and microstructural properties of high-calcium fly ash based geopolymers at standard curing condition. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 229, p. 116933, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116933

VAN DEVENTER, Jannie S. J. *et al.* Chemical research and climate change as drivers in the commercial adoption of alkali activated materials. **Waste and Biomass Valorization**, *[S. l.]*, v. 1, n. 1, p. 145–155, 2010. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s12649-010-9015-9

VIECILI, Maycon Jonas Consalter; HASTENPFLUG, Daniel; GIRARDI, Ricardo. Comparativo entre o teste de Vicat e a calorimetria semi-adiabática para determinação do tempo de início e fim de pega em cimentos Portland. **Matéria (Rio de Janeiro)**, *[S. l.]*, v. 23, n. 3, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1590/s1517-707620180003.0506

WANG, George; WANG, Yuhong; GAO, Zhili. Use of steel slag as a granular material: Volume expansion prediction and usability criteria. **Journal of Hazardous Materials**, *[S. l.]*, v. 184, n. 1–3, p. 555–560, 2010. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.071

WEI, Part *et al.* An overview on the influence of various factors on the properties of geopolymer concrete derived from industrial by-products A review on the latest trends of geopolymer concrete derived from industrial wastes. A critical review on the various influences o. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 77, p. 370–395, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.065

WEN, Zongguo *et al.* Quantitative analysis of the precise energy conservation and emission reduction path in China's iron and steel industry. **Journal of Environmental Management**, *[S. l.]*, v. 246, n. March, p. 717–729, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.024

YAO, Xiao *et al.* Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. **Thermochimica Acta**, *[S. l.]*, v. 493, n. 1–2, p. 49–54, 2009. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.04.002

YE, Hailong; FU, Chuanqing; YANG, Guojun. Alkali-activated slag substituted by metakaolin and dolomite at 20 and 50°C. **Cement and Concrete Composites**, *[S. l.]*, v. 105, n. November 2019, p. 103442, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103442

YI, Huang *et al.* An Overview of Utilization of Steel Slag. **Procedia Environmental Sciences**, *[S. l.]*, v. 16, p. 791–801, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.108

YILDIRIM, Irem Zeynep; PREZZI, Monica. Chemical, mineralogical, and morphological properties of steel slag. **Advances in Civil Engineering**, *[S. l.]*, v. 2011, n. September 2015, 2011. Disponível em: https://doi.org/10.1155/2011/463638

YIP, C. K.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. **Cement and Concrete Research**, *[S. l.]*, v. 35, n. 9, p. 1688–1697, 2005. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.10.042

YOU, Nanqiao *et al.* The influence of steel slag and ferronickel slag on the properties of alkali-activated slag mortar. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 227, p. 116614, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.340

YUN-MING, Liew *et al.* Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. **Progress in Materials Science**, *[S. l.]*, v. 83, p. 595–629, 2016.

YUSUF, Moruf Olalekan *et al.* Influence of curing methods and concentration of NaOH on strength of the synthesized alkaline activated ground slag-ultrafine palm oil fuel ash mortar/concrete. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 66, p. 541–548, 2014 a. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.037

YUSUF, Moruf Olalekan *et al.* Shrinkage and strength of alkaline activated ground steel slag/ultrafine palm oil fuel ash pastes and mortars. **Materials & Design**, *[S. l.]*, v. 63, p. 710–718, 2014 b. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.06.062. Acesso em: 13 maio. 2019.

YUSUF, Moruf Olalekan *et al.* Impacts of silica modulus on the early strength of alkaline activated ground slag/ultrafine palm oil fuel ash based concrete. **Materials and Structures**, *[S. l.]*, v. 48, n. 3, p. 733–741, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1617/s11527-014-0318-3. Acesso em: 13 maio. 2019.

YUSUF, Moruf Olalekan. Performance of slag blended alkaline activated palm oil fuel ash mortar in sulfate environments. **Construction and Building Materials**, *[S. l.]*, v. 98, p. 417–424, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.012. Acesso em: 13 maio. 2019.

ZHANG, Qi *et al.* Waste energy recovery and energy efficiency improvement in China's iron and steel industry. **Applied Energy**, *[S. l.]*, v. 191, p. 502–520, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.01.072