Estudo microestrutural e determinação do calor de hidratação em pastas de cimento Portland com pó de aciaria elétrica (PAE)

Micro structural research and hydration heat determination in Portland cement pastes with eletric arc furnace dust (EAFD)

Alexandre Silva de Vargas
Angela Borges Masuero
Antônio Cezar Faria Vilela

Alexandre Silva de Vargas
Programa de Pós-Gradução em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Osvaldo Aranha 99, 6° Andar, Centro
CEP 90035 -190 - Porto Alegre, RS Brasil
Tel.: (51) 3316-7073
E-mail: alevar@pop.com.br

Angela Borges Masuero
Núcleo Orientado para a Inovação da Edificação
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Osvaldo Aranha, 99 - 3° Andar, Centro
CEP 90035 -190 - Porto Alegre, RS Brasil
Tel.: (51) 3316 3518
E-mail: bmasuero@cpgec.ufrgs.br

Antônio Cézar Faria Vilela
Programa de Pós-Gradução em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Tel.: (51) 3316 7073
E-mail: vilela@ufrgs.br

Recebido em 02/03/04
Aceito em 21/08/04

Resumo

A utilização do pó de aciaria elétrica (PAE) na construção civil não é comum. Nos países em que esse resíduo é coletado, ele é utilizado em processos de recuperação de óxidos metálicos, tais como *Zn, Cd, Pb* e *Cr*. No Brasil, esses processos ainda não são realizados, pois a percentagem dos óxidos metálicos de valor comercial no PAE não são viáveis economicamente (por exemplo, o *Zn* com apenas 13% em massa). Portanto, fazem-se necessários outros estudos com o objetivo de torná-lo um subproduto. Nesse contexto, avaliou-se o comportamento do resíduo em pastas de cimento Portland composto (CP II-Z) por meio da determinação dos tempos de pega e do calor de hidratação, bem como a sua caracterização mineralógica e microestrutural, com o objetivo de uma possível utilização na construção civil.

Palavras-Chave: pó de aciaria elétrica, resíduos, tempos de pega, calor de hidratação

Abstract

The electric-arc furnace dust (EAFD) is rarely used in the construction industry. In countries where this waste is collected it is used in recovery processes of oxides metals such a Zn, Cd, Pb and Cr. These processes have been not used in Brazil, since the percentage of valuable metallic oxides in the EAFD is not economically feasible (e.g. Zinc with only 13% of mass). There is still need for further research aiming at turning EAFD into a sub product. In this context, the behavior of the waste in Portland cement pastes was evaluated by determining the setting time and the hydration heat as well as by characterizing its mineralogical and micro structure in order to assess its possible use in construction.

Keywords: *electric-arc furnace dust, residues, setting time, hydration heat*

 © 2004, Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído. Todos os direitos reservados.

Introdução

O pó de aciaria elétrica (PAE) é um resíduo gerado em indústrias siderúrgicas que utilizam o forno elétrico a arco (FEA), na maioria dos casos, e também o forno-panela. O PAE é composto de diferentes óxidos metálicos, entre eles *Zn*, *Cd*, *Pb* e *Cr*. Diversos países que coletam o PAE têm por prática a recuperação desses óxidos com a utilização de processos piro ou hidrometalúrgicos. No primeiro caso, há um alto consumo de energia, sendo o realizado com o forno Waelz o mais comum (STUART, 1999). No segundo, o processo em pequena escala é econômico devido ao baixo capital e custo de operação (XIA; PICKLES, 1999). Entretanto, esses processos ainda não são utilizados no Brasil, pois as percentagens de óxidos metálicos de valor comercial no PAE não são viáveis economicamente (por exemplo, Zn com apenas 13% em massa). Além disso, a EPA (1990) e a NBR 10004 (ABNT, 1987) classificam o PAE como um resíduo perigoso. Isso eleva os custos das indústrias, uma vez que as autoridades ambientais exigem cuidados especiais no manuseio, transporte e disposição do resíduo. Assim, fazem-se necessárias alternativas quanto ao reaproveitamento do PAE em outros setores, como o da construção civil. Estudos nessa área têm sido reportados por alguns autores (AL-ZAID et al., 1997; HAMILTON; SAMMES, 1999; BREHM et al., 2001b; POUEY et al., 2002; VARGAS, 2002). Observações feitas demonstraram que as amostras de concretos e argamassas contendo o resíduo apresentaram desempenho mecânico superior às amostras referência. Entretanto, o PAE retardou as reações de hidratação do cimento. O principal responsável por esse fenômeno é o zinco (TASHIRO, 1977; TASHIRO; OBA, 1979; ARLIGUIE et al., 1982; ARLIGUIE; GRANDET, 1990a; MURAT; SORRENTINO, 1996; DIET et al., 1998; OLMO et al., 2001).

Procurando esclarecer esse fenômeno, Mollah et al. (1995) propuseram um modelo chamado *Charge Dispersal Model*. Contudo, na literatura não há um consenso sobre qual composto inibiria as reações de hidratação, mediante a formação de uma camada impermeável ao redor dos grãos do cimento. Para Mollah et al. (1995), a formação dessa camada é de hidrozincato de cálcio. Porém, para Arliguie et al. (1990b) e Hamilton e Sammes (1999), essa camada é de hidróxido de zinco, e somente após a formação do hidrozincato de cálcio, proporcionada por um excesso de íons de $Ca2+$ e $OH-$ livres na pasta, é que se reiniciariam as reações de hidratação. A explicação seria que essa nova camada, por ser permeável, permitiria que a água atingisse os grãos de cimento e assim se reiniciaria o processo de hidratação. Estudos nesse sentido estão sendo realizados por Brehm (2003).

Dessa forma, este trabalho limitou-se a avaliar os tempos de pega e o calor de hidratação de pastas de cimento Portland contendo distintos teores de PAE, bem como fazer a caracterização mineralógica e microestrutural das amostras solidificadas.

Materiais e Métodos

Pó de aciaria elétrica (PAE)

O PAE empregado nos experimentos foi gerado em uma usina semi-integrada, na produção de aços, e coletado com filtros de manga, localizados na saída do forno elétrico a arco (FEA). A amostra total do PAE empregada foi obtida através da mistura e homogeneização de 11 amostras de 28 kg do resíduo, coletadas em um período de dois meses, totalizando 308 kg.

Características químicas e físicas do PAE

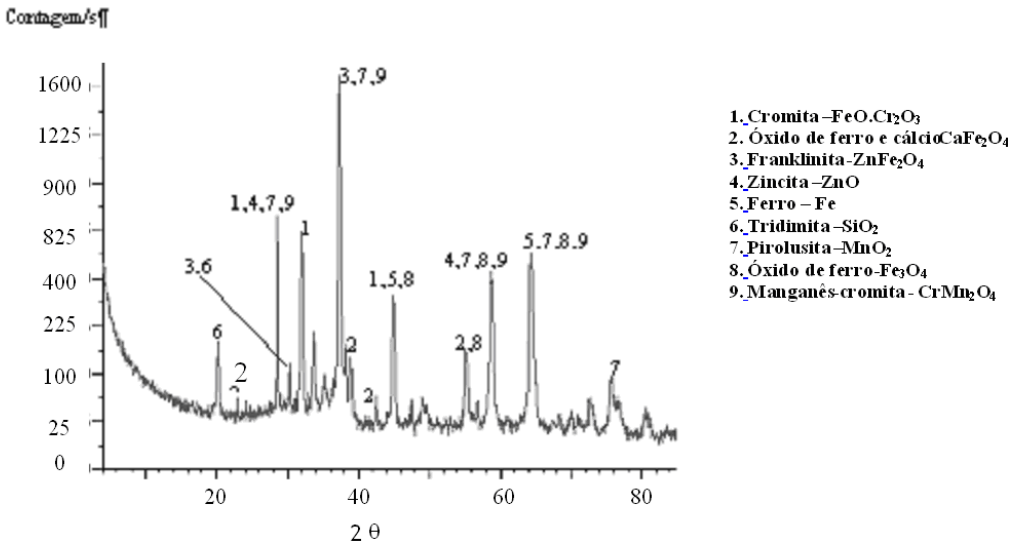
A composição química do PAE está apresentada na Tabela 1.

A análise química mostra que *Fe* e *Zn* são os elementos majoritários presentes no PAE. Para a determinação da massa específica do PAE, foram utilizados os procedimentos da NBR 6474 (ABNT, 1984). O resultado encontrado foi de 4,44 kg/dm^3.

Elemento	(%)	Elemento	(%)	Elemento	(%)	Elemento	(%)
Fe	42,00	Pb	1,34	Na	0,84	Cd	0,11
Zn	13,30	Si	1,29	S	0,32	Mo	0,07
Ca	4,28	C	1,10	Cu	0,24	Al	0,29
Mn	1,90	Cr	1,05	Ni	0,19	Co	0,05
Mg	1,61	K	0,97	P	0,17	-	-

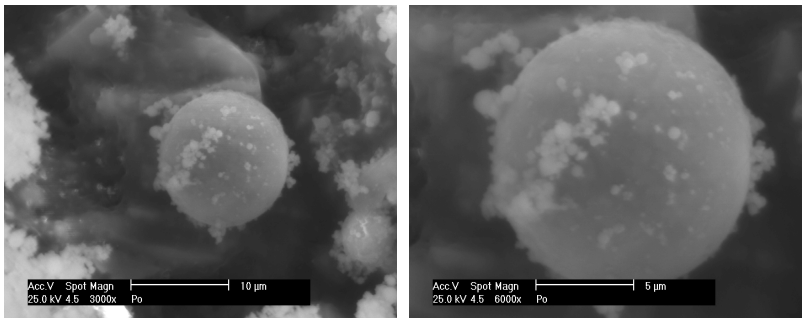
PAE - pó de aciaria elétrica

Tabela 1 - **Composição química do PAE**



Fonte: Brehm et al. (2001a)

Figura 1 - **Difratograma da amostra do PAE**



(a) (b)

Figura 2 - **Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da amostra do PAE:** (a) **aumento de 3.000 vezes e** (b) **aumento de 6.000 vezes**

Amostra	Concentração do extrato lixiviado (mg/L)						
	Cr	Pb	Ag	Ba	Cd	F^-	Hg
PAE	<0,02	*13,0*	<0,01	<1,0	*7,5*	8,0	<0, 0001
NBR 10004*	5,0	5,0	5,0	100,0	0,5	150,0	0,1

* Limites máximos permitidos pela NBR 10004 (ABNT, 1987)
PAE – pó de aciaria elétrica

Tabela 2 - **Resultados de lixiviação obtidos para a amostra de PAE**

Composição química	(%)	Composição química	(%)
SiO_2	36,38	K_2O	1,05
Al_2O_3	8,53	Na_2O	0,13
Fe_2O_3	3,05	SO_3	3,00
CaO	50,04	Perda ao fogo	2,99
MgO	4,30	Resíduo insolúvel	14,61

Tabela 3 - **Composição química do cimento CP II-Z classe 32**

A distribuição granulométrica do PAE foi realizada com um granulômetro de difração a laser marca Cilas, modelo 1064. O valor médio do diâmetro foi de 0,83 µm, possuindo 90% das partículas tamanho inferior a 3,60 µm.

Caracterização mineralógica, morfológica e ambiental do PAE

A caracterização mineralógica foi realizada com um aparelho de difração de raios X marca Siemens, modelo Diffraktomer D5000. Na Figura 1 é mostrado um difratograma de raios X representativo das amostras do PAE.

Observa-se que há grande incidência de picos, o que indica que a estrutura do PAE é cristalina. Nota-se a presença de diversas fases sólidas, com destaque para os óxidos de zinco e de ferro.

Para avaliar a morfologia das partículas que compõem o PAE, foram realizadas análises com microscópio eletrônico de varredura (MEV) por elétrons secundários. Nas Figuras 2a e 2b são mostradas duas imagens do PAE.

Como pode ser verificado, a predominância é de grãos com a forma esférica e, aparentemente, superfície lisa.

Para a caracterização ambiental realizou-se o ensaio de lixiviação, conforme os procedimentos da NBR 10005 (ABNT, 1987). As análises químicas dos extratos foram realizadas com auxílio de um espectrofotômetro de absorção atômica marca Perkin Elmer, modelo AANALYST 100. O cádmio (7,50 mg/L) e o chumbo (13,0 mg/L) ultrapassaram as concentrações máximas permitidas pela NBR 10004 (ABNT, 1987), conforme apresentado na Tabela 2. Com base nesses resultados, o PAE é classificado como resíduo Classe I – perigoso.

Cimento Portland

O cimento empregado foi o cimento Portland composto (CP II-Z), classe 32. A composição química desse cimento encontra-se na Tabela 3.

A água utilizada foi proveniente da rede de abastecimento local.

Método

Foi adotado um traço referência (0%), e, em relação à massa de cimento, adicionou-se PAE nos teores de 5%, 15% e 25%. Esses teores foram escolhidos com base na bibliografia, na qual as proporções utilizadas do resíduo foram, em substituição ao cimento, de 1% (AL-ZAID et al., 1997) até 40% (BARBOSA, 1993). Os teores adotados neste trabalho foram escolhidos na busca de identificar os limites inferior e superior das misturas, pois se considerou 40% um valor elevado para ser adotado, uma vez que o PAE apresenta estrutura cristalina, e 1%, baixo, visto que a massa específica do resíduo é elevada e a adição dele foi feita em massa.

Determinação da água da pasta de consistência normal e dos tempos de pega

Para avaliar a influência do PAE nos tempos de pega das pastas de cimento, fez-se necessário, em primeiro lugar, determinar a água da pasta de consistência normal, conforme procedimentos da NBR 11580 (ABNT, 1991), que utiliza a sonda de Tetmajer, para, após, determinar os tempos de pega, conforme procedimentos da NBR 11581 (ABNT, 1991) utilizando a agulha de Vicat.

Determinação do calor de hidratação

Para a determinação do calor de hidratação foi adotada, inicialmente, uma pasta referência com 1 kg de cimento e relação entre água e cimento (a/c) fixa de 0,31 (valor determinado na água de consistência normal para o cimento, Tabela 4). A partir desta, foram moldadas mais três pastas com as mesmas quantidades de cimento e a/c, diferenciando-se apenas nas adições de teores de PAE de 5%, 15% e 25% em relação à massa de cimento, sendo, após, devidamente homogeneizadas. As pastas foram acondicionadas em frascos metálicos, e introduzido, em cada pasta, um termorresistor PT 100 (platina com resistência de 100 Ω a 0 °C). Após, os frascos foram colocados em garrafas semi-adiabáticas e hermeticamente fechadas. Cada termorresistor estava conectado a um sistema de aquisição de dados (SAD), enviando sinais de tensão ao longo do tempo. Esses sinais, com uma conversão adequada, permitem que o programa determine a grandeza de interesse, que, no caso, é a temperatura (°C) (LMM, 2000). Com o objetivo de minimizar a influência do ambiente, as garrafas foram colocadas em sala climatizada com temperatura de (25±2) ºC e umidade de 70%±5%. O tempo de duração do ensaio foi de 96 horas. O SAD, por possuir quatrocanais independentes, possibilitou a realização do ensaio das pastas com os diferentes teores do PAE simultaneamente.

Análise Mineralógica

Para a caracterização mineralógica foram moldadas pastas de cimento adicionadas com os mesmos teores do PAE utilizados para a determinação dos tempos de pega, utilizando para cada uma a relação a/c determinada no ensaio da

água de consistência normal, conforme a Tabela 4. Essas pastas foram colocadas em recipientes plásticos com diâmetro de 20 mm e altura de 40 mm e acondicionadas em câmara úmida, com umidade relativa superior a 95% e temperatura de (23±2) ºC, até as idades definidas para a caracterização (7 e 28 dias). Nessas idades, as amostras foram moídas em graal de ágata, para que os grãos estivessem em uma granulometria abaixo da peneira #200, e analisadas com o

aparelho de difração de raios X marca Siemens, modelo Difraktomer D500. As análises de difração foram realizadas com o auxílio do software X-Pert da Philips.

Análise Microestrutural

Para a caracterização microestrutural, os procedimentos de moldagens das pastas foram os mesmos já descritos no item 2.3.3, com a diferença que, nas idades analisadas (7 e 28 dias), as amostras não foram moídas, mas cortadas na forma de lâminas, as quais foram imersas em acetona com o objetivo de retirar a umidade, e posteriormente colocadas em dessecador. Após, foram metalizadas com carbono e analisadas no microscópio eletrônico de varredura acoplado com sonda EDS – elétrons secundários, marca Philips.

Resultados e Discussão

Determinação dos tempos de pega e do calor de hidratação

Os resultados da determinação da água de consistência normal e dos tempos de pega para as pastas referência (0%) e para as pastas contendo adições do PAE de 5%, 15% e 25% estão indicados na Tabela 4.

Os resultados observados na Tabela 4 mostram que, mantendo-se fixa a quantidade de cimento e aumentando-se os teores do PAE, menor foi a quantidade de água necessária para uma mesma consistência normal. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Leite et al. (2000). Diferentemente dos materiais convencionais em engenharia, que, quanto menor a granulometria (maior área específica), maior é a quantidade de água necessária para atingir uma mesma trabalhabilidade, o acréscimo do PAE, mesmo com a dimensão reduzida dos seus grãos (diâmetro médio de 0,83 μm), não exigiu aumento de água. Esse efeito está provavelmente associado à massa específica do PAE (4,44 kg/dm^3), que desloca uma parte da água presente entre os grãos floculados do cimento, aumentando, assim, a quantidade de água disponível para fluidificar a pasta ou o concreto. Além disso, a forma esférica do PAE pode proporcionar um efeito lubrificante, por agir como um pequeníssimo rolamento, assim como é citado por Aïtcin (2000), ao referir que alguns grãos com forma esférica, menores que o grão de cimento, podem proporcionar um efeito de rolamento no traço utilizado.

Houve variabilidade nos tempos de início e fim de pega para pastas contendo PAE, pois a pasta com 15% do resíduo apresentou maiores tempos de início e fim de pega, quando comparada à pasta contendo 25%. Além disso, apesar de as pastas com 15% e 25% atingirem o fim de pega, elas se apresentavam ressecadas e muito friáveis, resultados que confirmam os encontrados por Leite et al. (2000). Dessa forma, não se realizou a determinação dos tempos de pega para a pasta com 5%, uma vez que esse ensaio não se mostrou adequado para pastas contendo o PAE.

É muito importante salientar que os resultados de tempos de início e fim de pega das pastas com PAE adquiridos com o aparelho de Vicat (Tabela 4), na verdade, representam o início e o fim da secagem da pasta, e não reações de hidratação.

Teor do PAE (%)	Cimento (g)	PAE (g)	Cimento + PAE (g)	Relação a/c	Água de consistência (%H_2O)	Tempos de pega (h:m)	
						Início	Fim
0	500,0	0,0	500,0	0,310	31,0	03:44	05:12
5		25,0	525,0	0,300	30,0	-	-
15		75,0	575,0	0,290	29,0	12:00	24:00
25		125,0	625,0	0,265	26,5	<12:00	<24:00

PAE – pó de aciaria elétrica

Tabela 4 - **Valores obtidos no ensaio de consistência normal (%H_2O) e tempos de pega para as pastas de cimento referência (0%) e para as pastas contendo 5%, 15% e 25% de adição do PAE em relação à massa de cimento**

Determinação do calor de hidratação

Pelo fato de os resultados do ensaio de determinação dos tempos de pega, com aparelho de Vicat, não terem sido coerentes para as pastas contendo PAE, lançou-se mão do ensaio de calorimetria. Foi determinado o calor de

hidratação da pasta de cimento referência (0%) e das pastas com adição de 5%, 15% e 25% do PAE em relação à massa de cimento. Os resultados obtidos neste ensaio, em um período de 96 horas, podem ser visualizados na Figura 3.

Os valores máximos obtidos para os picos de temperatura para a pasta referência e para as pastas com 5%, 15% e 25% de adição do PAE foram de aproximadamente 10, 22, 56 e 78 h, respectivamente, conforme ilustra a Figura 3. É possível verificar o efeito retardador proporcionado pelo PAE nas pastas de cimento, que se acentua com o aumento do teor de adição do resíduo. Esses resultados estão de acordo com os de Al Zaid et al. (1997). Nota-se também que a forma da curva da pasta referência apresenta uma base mais estreita e de maior altura, demonstrando maior liberação de calor em menor espaço de tempo. Por outro lado, com o acréscimo do teor de PAE, a curva, em relação à referência, tem sua altura diminuída e sua base aumentada. Isso significa uma liberação de calor de hidratação mais lenta, o que beneficia, em especial, o caso de concreto massa, utilizado, por exemplo, em barragens.

Caracterização mineralógica

Na Figura 4 estão apresentados os compostos identificados, através de difração de raios X, das amostras das pastas de cimento referência (0%) e das pastas de cimento com adição do PAE nos teores de 5%, 15% e 25%, respectivamente, com idades de 7 e 28 dias.

Nas pastas de cimento referência (0%), identificaram-se oito fases que compõem a amostra, entre elas hidróxido de cálcio, etringita e silicatos de cálcio hidratados. Há fases em que os picos que as identificam coincidem.

Por outro lado, nas pastas contendo o PAE, além das fases observadas na pasta referência, constataram-se mais cinco novas fases. Nestas também houve fases em que os picos que as identificam coincidem. Esse é o caso dos picos característicos de hidrozincato de cálcio, que estão sobrepostos a picos característicos de fases já encontradas na pasta referência, em mesma idade, como óxidos hidratados de cálcio alumínio e silicatos de potássio alumínio. Outros picos característicos como óxidos de manganês, franklinita e magnetita coincidem com picos característicos da fase de periclásio, também constatada na pasta referência.

Segundo a American Public Health Association (1985), quando há fases cujos picos que as identificam coincidem, o método de difração de raios X não permite determinar quais destas, ou se todas, estão presentes.

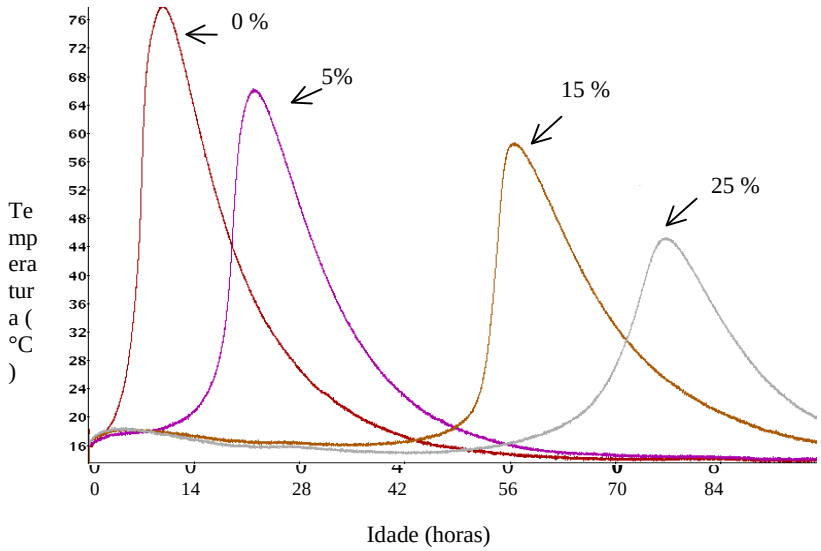


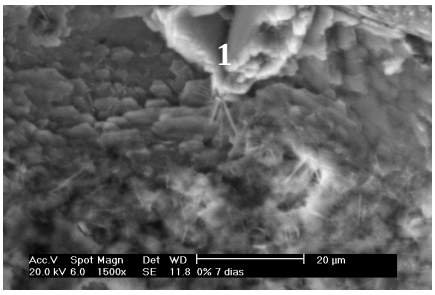
Figura 3 - **Calor de hidratação para a pasta referência (0%) e para as pastas com adição de PAE de 5%, 15% e 25% em relação à massa de cimento**

Comparando-se as análises de difração do PAE (Figura 1) com as análises das pastas de cimento contendo o resíduo (Figura 4), constatou-se que fases encontradas de cromita, óxidos de ferro e cálcio, zincita, pirolusita e óxidos cromo-manganês não foram identificadas nas pastas de cimento em nenhum dos teores analisados. Isso provavelmente ocorreu devido às reações desses compostos com os produtos da hidratação do cimento, ou ao fato de suas concentrações estarem abaixo dos 5%, não sendo, assim, identificadas pelo equipamento. Do contrário, encontraram-se fases de tridimita, magnetita e a franklinita tanto na amostra do PAE quanto nas pastas contendo o resíduo.

Não foram identificados compostos de hidróxido de zinco. Segundo Arliguie e Grandet (1990b), esses estariam na forma amorfa.

Além disso, verificou-se que os picos do hidróxido de cálcio diminuíram com o acréscimo dos teores do PAE. Isso ocorreu, provavelmente, com a redução de material cimentante utilizado, devido à adição do resíduo, bem como pelo possível consumo do hidróxido de cálcio pelos metais presentes no PAE. Somado a isso, o efeito retardador causado pelo PAE pode ter inibido a formação de maior quantidade de hidróxido de cálcio.

Notou-se também que o acréscimo do PAE de 5% para 25% não influenciou na identificação de novas fases nas pastas de cimento.



Nota: o ponto 1 indica a análise semiquantitiva por EDS.

Figura 5 **Micrografia eletrônica de varredura com elétrons secundários da pasta referência (0%), com idade de 7 dias e magnitude 1500x.**

Caracterização microestrutural

Com vistas a observar a microestrutura e a formação de compostos contendo zinco nas pastas com PAE, conforme procedimentos de moldagem apresentados no item 2.3.4, foram analisadas amostras com MEV nas idades de 7 e 28 dias.

Observa-se na Figura 5 a microestrutura da pasta de cimento referência (0%), com idade de 7 dias. O ponto 1 indica onde foi realizada análise semiquantitativa por EDS. Não é mostrada a microestrutura da pasta com adição de 5% do PAE, pois não se verificaram diferenças no aspecto microestrutural em relação à pasta referência.

Na Tabela 5 estão os resultados dos elementos identificados na análise semiquantitativa por EDS, realizados no ponto 1, indicado na Figura 5.

Observando a Figura 5 e os resultados da análise química elementar semiquantitativa por EDS realizada no ponto 1 (Tabela 5), nota-se a presença de um produto de hidratação, como se esperava, pois se trata de uma pasta isenta do PAE.

Já nas Figuras 6a e 6b, mostram-se as microestruturas das pastas contendo adições de 15% e 25% do PAE, respectivamente, com idade de 7 dias. Os pontos 2, 3 e 4 indicam onde foram realizadas análises semiquantitativas por EDS, cujos resultados são mostrados na Tabela 6.

Na Figura 6 (a) – microestrutura da pasta contendo 15% de adição do PAE – com o auxílio de EDS, verificou-se a presença de zinco nos produtos hidratados, conforme resultados obtidos nos pontos 2 e 3 (Tabela 6).

Na Figura 6 (b) – microestrutura da pasta contendo 25% do PAE – identificou-se, aparentemente, um grão de PAE inerte na pasta. Constatou-se, com o resultado do ponto 4 (Tabela 6), uma percentagem superior de zinco em relação aos índices encontrados com adição de 15%.

Portanto, até 5% do PAE não se observaram diferenças na microestrutura da pasta em relação à pasta referência (0%). Já para as microestruturas das pastas com 15% e 25% do PAE, verificou-se a presença de produtos contendo zinco, elevando seus níveis com maiores adições do PAE.

Nas Figuras 7 (a), 7 (b), 7 (c) e 7 (d), encontram-se as microestruturas de pastas contendo teores do PAE de 0, 5%, 15% e 25%, respectivamente, com idade de 28 dias. Os números apresentados na Figura 7 indicam os pontos onde foram realizadas as análises químicas elementares semiquantitativas por EDS, cujos resultados podem ser verificados na Tabela 7.

Na Figura 7 (a) identificaram-se elementos comuns de produtos da hidratação do cimento, indicados na Tabela 7, nos pontos 1 e 2. Isso está coerente, pois se trata da análise da pasta referência (0%).

Já na Figura 7 (b) – pasta com 5% de PAE – notou-se a presença de um grão rico em ferro (ponto 3 na Tabela 7), aparentemente do PAE. Além disso, com os teores de cálcio (22,0%) e de silício (2,86%), sugere-se uma possível formação de um produto resultante das reações de hidratação

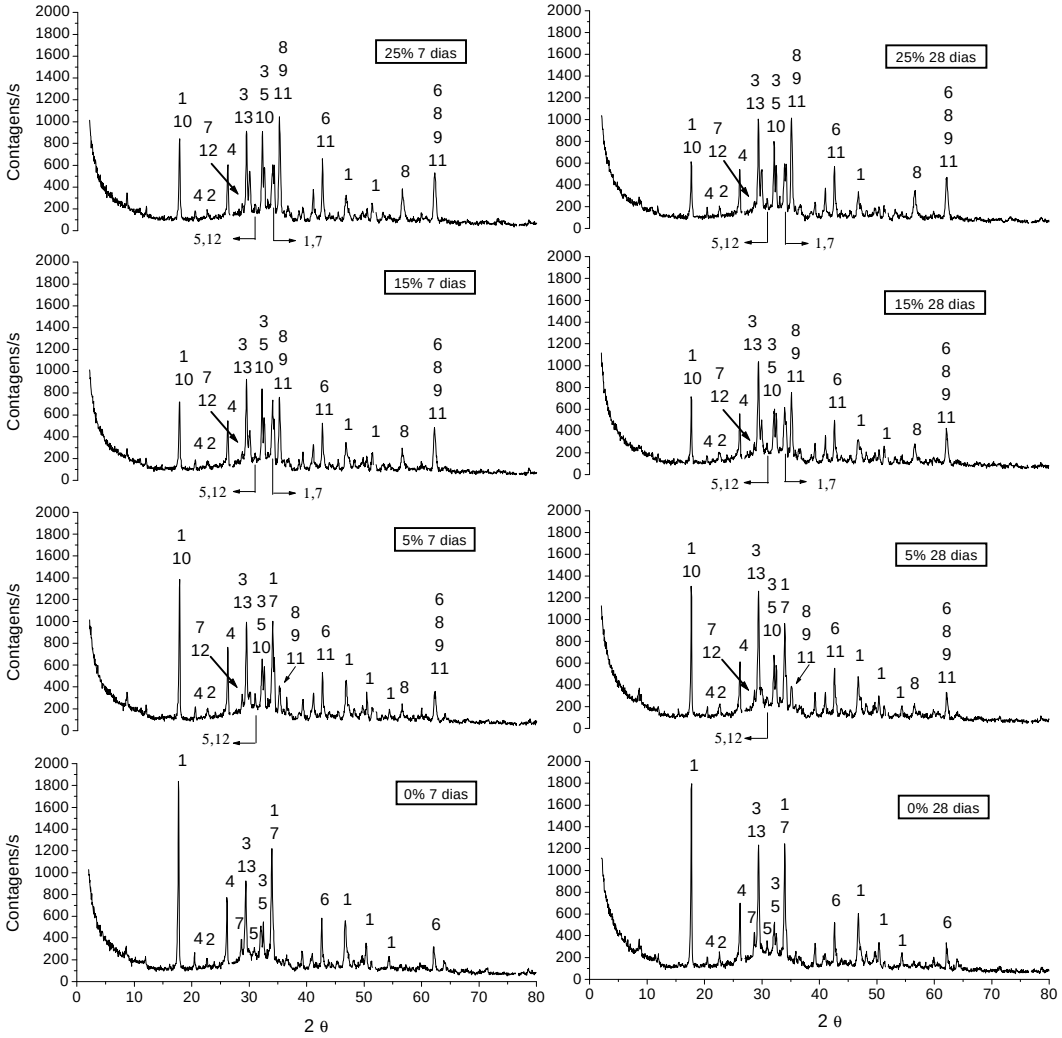
do cimento com o PAE. Entretanto, estudos mais aprofundados nesse sentido merecem ser feitos.

Observando a Figura 7 (c) – pasta com 15% de PAE – e analisando os resultados por EDS (ponto 4 na Tabela 7) constata-se aparentemente que o grão do PAE não está inerte. Somado a isso, verificou-se a presença de depósitos de produtos de hidratação do cimento, como identificado no ponto 5.

Na Figura 7 (d), observou-se que no ponto 6 o resultado semiquantitativo de EDS indicou uma percentagem de ferro de 52,9, o que sugere a presença de PAE, mas em uma forma desagregada, possivelmente decorrente do preparo da amostra para a microscopia. Nas Figuras 8a e 8b, encontram-se as microestruturas da pasta referência (0%) e da que contém 5% de PAE, respectivamente, com idade de 28 dias.

Verificou-se a presença de etringita nas pastas referência e nas pastas contendo 5% de PAE, conforme a Figura 8. Esse produto de hidratação também foi identificado nos resultados de difração de raios X das pastas com 7 e 28 dias (Figura 4)

Portanto, com idade de 28 dias, constatou-se que, aparentemente, estão ocorrendo reações com o PAE, pois a estrutura superficial do grão não se apresentou lisa e sem poros, como se observou na micrografia do grão do PAE (Figura 2).

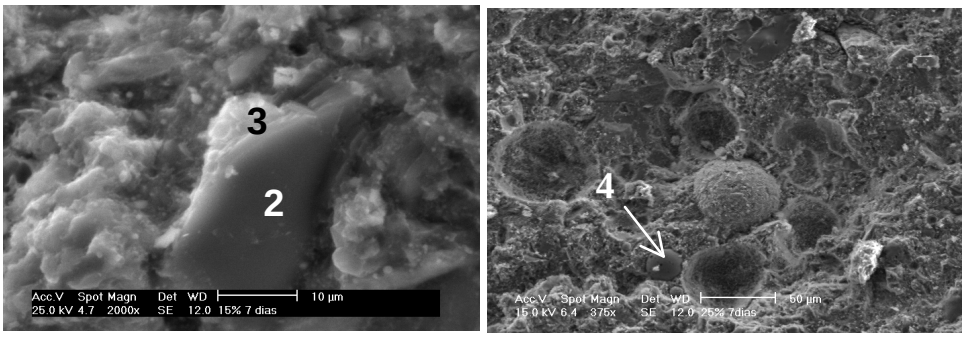


1 – Hidróxido de cálcio *(Ca(OH)$_2$);* 2 – Etringita *(Ca$_6$Al$_2$(OH)$_{12}$(SO4)$_3$ 26H$_2$O); 3* – Silicato de cálcio hidratado *(C-S-H)*; 4 – Tridimita (*SiO$_2$);* 5 – Óxido hidratado de cálcio alumínio *(Ca$_4$Al$_2$O$_7$19H$_2$O);* 6 – Periclásio (*MgO*); 7 – Silicato de potássio alumínio (*KAlSiO$_4$*); 8 – Franklinita (ZnFe$_2$O$_4$); 9 – Magnetita (Fe$_3$O$_4$); 10 – Silicato de manganês (MnSiO$_3$); 11 – Óxido de manganês (Mn$_3$O$_4$); 12 – Hidrozincato de cálcio *(Ca(Zn(OH)$_3$)$_2$ 2H$_2$O*); 13 – Silicato de cálcio (*Ca$_3$SiO$_5$)*

Figura 4 - **Resultados de difração de raios X em pastas de cimento referência (0%) e pastas contendo teores de PAE de 5%, 15% e 25%, aos 7 e 28 dias**

N°	Elementos (%)												
	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Zn	Mn	Na	Cr	Ni
1	26,6	9,3	-	22,6	-	-	29,9	11,6	-	-	-	-	-

Tabela 5 - **Análise química elementar semiquantitativa por EDS realizada no ponto 1, indicado na Figura 5, da pasta de cimento referência (0%), com idade de 7 dias**



(a) (b)

Nota: . Os pontos 2, 3 e 4 (este indicado pela seta) referem-se às análises semiquantitativas por EDS

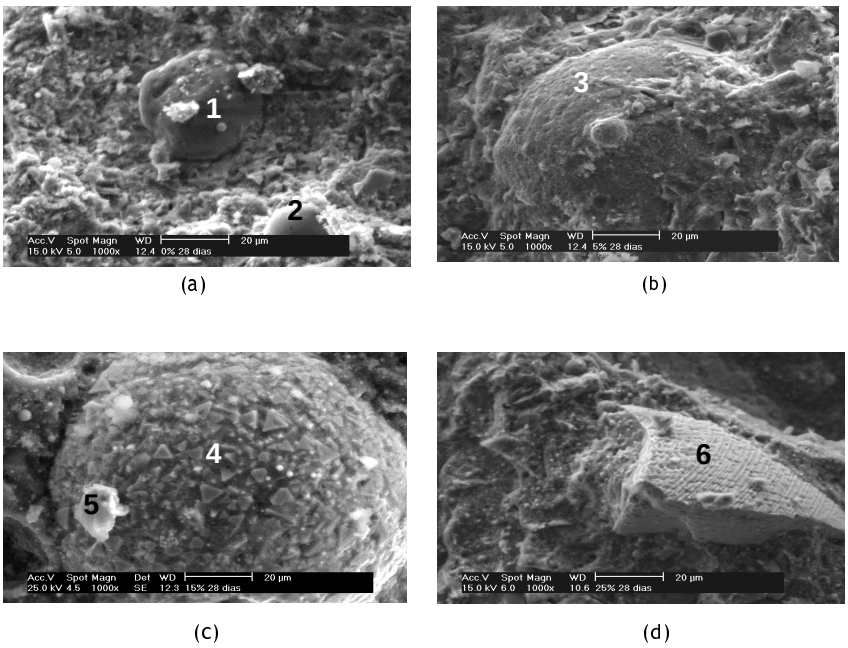
Figura 6 - **Micrografia eletrônica de varredura com elétrons secundários das pastas com idade de 7 dias contendo adição do PAE de** (a) **15%, magnitude de 2000x e** (b) **25%, magnitude 375x**

N°	Elementos (%)												
	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Zn	Mn	Na	Cr	Ni
2	32,5	-	-	-	0,9	-	61,5	1,4	2,1	-	1,5	-	-
3	35,6	1,8	3,8	10,9	1,5	1,5	36,3	6,0	2,7	-	-	-	-
4	23,5	0,7	-	1,9	-	-	2,5	55,0	9,0	0,8	-	-	2,4

Tabela 6 - **Análises químicas semiquantitativas por EDS, indicadas na Figura 6 pelos pontos 2, 3 e 4, das pastas de cimento contendo 15% e 25% de adição de PAE, com idade de 7 dias**

N°	Elementos (%)											
	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Zn	Mn	Na	Cr
1	44,9	-	12,4	34,8	-	2,90	5,02	-	-	-	-	-
2	52,6	-	3,6	13,0	-	-	30,8	-	-	-	-	-
3	32,2	-	1,55	2,86	-	1,9	22,0	35,4	-	4,09	-	-
4	10,6	-	1,5	2,0	-	-	9,9	73,7	-	-	0,9	1,4
5	22,9	3,5	1,4	9,7	1,1	1,2	56,1	4,1	-	-	-	-
6	41,4	-	1,61	1,54	-	-	2,56	52,9	-	-	-	-

Tabela 7 - **Análise química elementar semiquantitativa por EDS, realizada na pasta de cimento referência (0%) e nas pastas de cimento contendo adições do PAE em teores de 5%, 15% e 25%, com idades de 28 dias, e indicadas nos pontos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 na Figura 7**



Nota: Os pontos indicados na Figura representam as análises semiquantitativas por EDS

Figura 7 - **Micrografia eletrônica de varredura com elétrons secundários das pastas com idade de 28 dias, magnitude de 1000x:** (a) **referência (0%); com adições do PAE de** (b) **5%,** (c) **15% e** (d) **25%.**

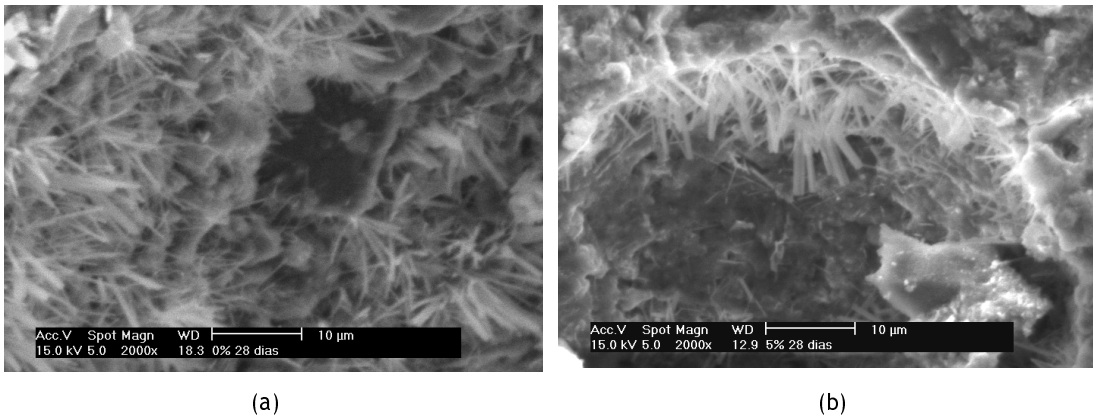


Figura 8 - **Micrografia eletrônica de varredura com elétrons secundários das pastas de cimento com idade de 28 dias** (a) **referência (0%), magnitude 2000x, e** (b) **5% de PAE, magnitude 2000x**

Conclusões

As principais conclusões obtidas em relação à adição do pó de aciaria elétrica (PAE) em pastas de cimento são:

(a) PAE contribuiu para um aumento dos tempos de início e fim de pega de pastas de cimento Portland. Isso se deve à composição química do resíduo, composto de diferentes óxidos metálicos que, sozinhos ou combinados, interferem nas reações de hidratação do cimento;

(b) o aumento do teor de PAE nas pastas de cimento proporcionou redução da quantidade de água para obter um mesmo índice da pasta de consistência normal;

(c) o teste de Vicat, conforme os procedimentos da NBR 11581 (ABNT, 1991), não foi adequado para a determinação dos tempos de pega em pastas contendo o PAE. Portanto, há necessidade de uma nova metodologia de determinação dos tempos de pega em pastas de cimento contendo o PAE;

(d) utilizando-se o ensaio de determinação do calor de hidratação, conseguiu-se avaliar com

maior precisão as reações de hidratação de pastas de cimento utilizando o PAE, constatando-se que maiores teores do resíduo resultaram em um maior tempo para o início das reações de hidratação do cimento;

(e) do ponto de vista mineralógico, apenas com a utilização da difração de raios X, não foi possível afirmar com precisão quais fases realmente estavam presentes nas pastas de cimento contendo o PAE. Isso porque houve fases em que picos que as identificam coincidiram com fases determinadas nas pastas referência, tais como os picos característicos de hidrozincato de cálcio, que estavam sobrepostos a picos característicos de fases já encontradas nas pastas de referência, em uma mesma idade, como silicatos de potássio alumínio e óxido hidratado de cálcio alumínio. Assim, fazem-se necessárias outras ferramentas para identificar as fases existentes e o composto (ou compostos) responsável pelo retardo de pega no cimento; e

(f) com o auxílio do MEV, acoplado com EDS, observaram-se partículas do PAE aparentemente inertes nas pastas de cimento com idade de 7 dias. Entretanto, aos 28 dias, notou-se a ocorrência de possíveis reações na superfície das partículas do PAE.

Portanto, fica evidenciada a necessidade de estudos específicos sobre os fenômenos que regem o efeito retardador do PAE nas reações de hidratação do cimento Portland.

Referências

AÏTCIN, P. **Concreto de alto desempenho**. São Paulo: PINI, 2000.

AL-ZAID, R. Z.; AL-SUGAIR, F. H.; AL-NEGHEIMISH A. I. Investigation of potential use of eletric: arc furnace dust (EAFD) in concrete. **Cement and Concrete Research**, New York, v. 27, n. 2, p. 267-278, 1997.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standart methods for examination of water and wastewater**. New York, 1985.

ARLIGUIE, G.; GRANDET, J. Etude de l´hydratation du ciment em presence de zinc influence de la teneur en gypse. **Cement and Concrete Research**, New York, v. 20, n. 3, p. 346-354, 1990a.

_____. Influence de la composition d´un ciment Portland sur son hydratation em presence de zinc. **Cement and Concrete Research**, New York, v. 20, n. 3, p. 517-524, 1990b.

ARLIGUIE, G.; OLLIVIER, J. P.; GRANDET, J. Etude de l´effet retardateur du zinc sur l´hydratation de la pate de ciment Portland. **Cement and Concrete Research**, New York, v. 12, n. 1, p. 79-86, 1982.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6474**: cimento portland e outros materiais em pó determinação da massa específica: método de ensaio. Rio de Janeiro, 1984.

_____. **NBR 10004**: resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 1987.

_____. **NBR 10005**: lixiviação de resíduos: procedimento. Rio de Janeiro, 1987.

_____. **NBR 11580**: cimento Portland: determinação da água da pasta de consistência normal: método de ensaio. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR 11581**: cimento Portland: determinação dos tempos de pega: método de ensaio. Rio de Janeiro, 1991.

BARBOSA, M. T. G. **Viabilidade do uso do pó oriundo do forno elétrico (resíduo siderúrgico) na construção civil**. 1993. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1993.

BREHM, F. A.; VARGAS, A.; MORAES, C. A.; MASUERO, A.; DAL MOLIN, D.; VILELA, A. C. F.; BERNARDES, A.; MAFALDO, I. Characterization and use of eaf dust in construction. In: JAPAN-BRAZIL SYMPOSIUM ON DUST PROCESSING-ENERGY-ENVIRONMENT IN METALLURGICAL INDUSTRIES, 3., São Paulo, 2001. **Proceedings...** São Paulo: EPUSP, 2001a. p. 173-181.

BREHM, F. A.; MORAES, C. A. M.; NETO, E. S.; VILELA, A. C. F. Caracterização química, térmica e estrutural de pós de aciaria elétrica. SEMINÁRIO DE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO, 13., Salvador, 2001. **Anais...** Salvador: ABM**,** 2001a.

BREHM, F. A. **Avaliação dos fenômenos físicos e químicos envolvidos quando da adição do pó de aciaria elétrica (PAE) em pastas de cimento.** 2003. 57 f. Exame de Qualificação (Doutorado em Engenharia) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

DIET, J. N.; MOSZKOWICZ, P.; SORRENTINO, D. Behaviour of ordinary Portland cement during

the stabilization/solidification of synthetic heavy metal sludge: macroscopic and microscopic aspects. **Waste Management**, Oxford, v. 18, n. 1, p. 17-24, 1998.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **RCRA Orientation Manual**, 1990. Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer/general/orientat>. Acesso em: 15 jun. 2000.

HAMILTON, I. W.; SAMMES, N. M. Encapsulation of steel foundry bag house dusts in cement mortal. **Cement and Concrete Research**, New York, v. 29, n. 1, p. 55-61, 1999.

LEITE, M. B. et al. **Reciclagem e reaproveitameto de escórias e pós e aciaria elétrica**. Projeto Aços Finos Piratini, 2000. (Relatório Técnico).

LABORATÓRIO DE MEDIÇÕES MECÂNICAS (LMM) . "**SAD" Sistema de Aquisição de Dados**. Porto Alegre: UFRGS, 1999. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/lmm>. Acesso em: 15 jun. 2000.

MOLLAH, M. Y. A; VEMPATI, R. K.; LIN, T. C.; COCKE, D. L. The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metal in cement and pozzolanic material systems. **Waste Management**, Oxford, v. 15, n. 2, p. 137-148, 1995.

MURAT, M.; SORRENTINO, F. Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn, to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement. **Cement and Concrete Research**, New York, v. 26, n. 3, p. 377-385, 1996.

OLMO, I. F.; CHACON, E.; IRABIEN, A.; Influence of Lead, Zinc, Iron (III) and Chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, New York, v. 31, n. 8, p. 1213-1219, 2001.

POUEY, M. T.; SILVA, L. B.; VARGAS, A.; LIMA, G.; DAL MOLIN, D.; CREMONINI, R. Confecção de concretos de alta-resistência com adição de resíduos industrias cinza de casca de arroz e pó de aciaria elétrica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 44., Belo Horizonte, 2002. **Anais**... Belo Horizonte: IBRACON, 2002.

STUART, C. Zinc Recycling Minimises Wastes. In: REWAS`99: GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE

TRATAMENT AND CLEAN TECHNOLOGY, San Sebastian, 1999. **Proceedings**... San Sebastian: TMS/INASMET, 1999. p. 1287-1296.

TASHIRO, C. Hardening property of cement mortar adding heavy metal compound and solubility of heavy metal from hardened mortar. **Cement and Concrete Research**, New York, v. 7, n. 3, p. 283-290, 1977.

TASHIRO, C.; OBA, J. The effects of Cr_2O_3, Cu $(OH)_2$, ZnO e PbO on the compressive strength and the hydrates of the hardened C_3A paste. **Cement and Concrete Research**, New York, v. 9, n. 2, p. 253-258, 1979.

VARGAS, A. S. **Estudo da viabilidade do uso do pó de aciaria elétrica a arco na confecção de blocos de concreto para pavimentação**. 2002. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

XIA D. K.; PICKLES C. A. Caustic roasting and leaching of eletric arc furnace dust. **Canadian Metallurgical Quarterly**, Ottawa, CA, v. 38, n. 3, p. 175-186, 1999.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro.