



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Diogo José da Silva Antunes Simões

DEFINIÇÃO DE METODOLOGIAS PARA AVALIAÇÃO
DAS PROPRIEDADES LIGANTES DE RESÍDUOS:
APLICAÇÃO ÀS ESCÓRIAS DA INDÚSTRIA
SIDERÚRGICA

Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, na área de Especialização em Território e Cidades Sustentáveis, orientada pela Professora Doutora Julieta Maria Pires António e pelo Doutor João Almeida e apresentada ao Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

setembro de 2022

Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra
Departamento de Engenharia Civil

Diogo José da Silva Antunes Simões

**DEFINIÇÃO DE METODOLOGIAS PARA AVALIAÇÃO
DAS PROPRIEDADES LIGANTES DE RESÍDUOS:
APLICAÇÃO ÀS ESCÓRIAS DA INDÚSTRIA
SIDERÚRGICA**

**DEFINITION OF METHODOLOGIES TO EVALUATE THE BINDING PROPERTIES OF
RESIDUES: APPLICATION TO STEEL INDUSTRY SLAG**

Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, na área de Especialização em Território e Cidades Sustentáveis,
orientada pela Professora Doutora Julieta Maria Pires António e pelo Doutor João Almeida

Esta Dissertação é da exclusiva responsabilidade do seu autor. O Departamento de Engenharia Civil da FCTUC
declina qualquer responsabilidade, legal ou outra, em relação a erros ou omissões que possa conter.

setembro de 2022

1 2 9 0



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

AGRADECIMENTOS

Com a concretização desta dissertação termina a maior etapa e desafio que encarei na minha vida, pelo que quero exprimir a minha enorme gratidão e dívida para com o todos os que me apoiaram.

As primeiras palavras de agradecimento são dirigidas à minha orientadora, Professora Doutora Julieta Maria Pires António, e ao meu coorientador, Doutor João Almeida, por me terem aceitado como orientado e por todo o apoio que sempre me demonstraram. Estarei sempre grato pela total colaboração e dedicação na elaboração desta dissertação e por todos os comentários e conhecimentos partilhados, os quais contribuíram para o concluir da mesma.

Ao Itecons por me permitir participar neste projeto e aos seus colaboradores pelo auxílio sempre que foi necessário.

Aos meus familiares por todo o apoio e incentivo demonstrado durante toda a minha vida e durante o meu percurso académico.

Aos meus colegas e amigos, pela sua amizade e companheirismo, pelos bons momentos que partilhámos e por todo o apoio disponibilizado, foram incansáveis. Não há agradecimentos que cheguem, pelo que só posso dizer um Muito Obrigado a TODOS!

Agradeço, ainda e sobretudo, à minha amiga Cátia Pinto, por todo o apoio competente, caloroso e incansável demonstrado ao longo deste percurso, pelo que exprimo a minha vida e cordial gratidão.

O presente trabalho foi realizado no âmbito do projeto “InnoCreteTech - Resiliência climática da indústria da construção através de tecnologias de valorização de resíduos - Soluções inovadoras de betão” com a referência EXPL/ECI-EGC/1585/2021.

O presente trabalho foi realizado com a colaboração institucional do Itecons.



RESUMO

A poluição resultante das atividades económicas e a exploração intensiva de recursos têm contribuído para a degradação do ambiente e para o agravamento das alterações climáticas. A valorização de resíduos poderá contribuir, por um lado, para a diminuição da poluição dos solos e/ou atmosférica, dependendo do tratamento final dado aos mesmos, e por outro, para a substituição de recursos geradores de emissões indesejadas, como os usados para o fabrico de materiais de construção. O objetivo deste trabalho foi explorar metodologias que permitissem relacionar propriedades físicas e químicas de um resíduo com o grau de reatividade obtido, para diferentes tipos de ativação do mesmo. Selecionou-se enquanto resíduo a escória de forno de arco elétrico, cujo grau de reatividade, é baixo, como revelou o ensaio de pozolanicidade e que tem sido usada tradicionalmente como agregado em camadas de base e sub-base de infraestruturas de transporte. Inicialmente, efetuou-se uma caracterização química e física do resíduo. Consideraram-se as seguintes hipóteses de valorização do resíduo: usá-lo como substituto parcial do cimento; conferir-lhe propriedades ligantes através de ativação alcalina ou através de carbonatação acelerada. Para os três tipos de valorização efetuaram-se misturas que foram caracterizadas quimicamente e mecanicamente. Os resultados obtidos nos ensaios das misturas foram relacionados com as propriedades obtidas para o resíduo. Conclui-se que para avaliar o potencial de valorização de um resíduo, no que respeita à produção de novos ligantes mais ecológicos, é necessário seguir metodologias que nos permitam avaliar a perigosidade do mesmo, a sua composição química, o seu potencial reativo e as vias de ativação adequadas.

Palavras-chave: valorização de resíduos; ligantes ecológicos; metodologias; escória de forno de arco elétrico.

ABSTRACT

The pollution resulting from economic activities and the intensive exploitation of resources have contributed to the degradation of the environment and the aggravation of climate change. Waste recovery may contribute, on the one hand, to the reduction of soil and/or air pollution, depending on the final treatment given to them, and on the other hand, to the replacement of resources that generate unwanted emissions, such as those used for the manufacture of construction materials. The aim of this work was to explore methodologies able to relate physical and chemical properties of a waste with the degree of reactivity obtained for different types of activation. The electric arc furnace slag was selected as waste, whose degree of reactivity is low, as revealed by the pozzolanicity test and which has been traditionally used as aggregate in base and sub-base layers of transport infrastructures. Initially, a chemical and physical characterisation of the residue was carried out. The following waste recovery hypotheses were considered: to use it as a partial cement replacement; using alkali-activation or accelerated carbonation to give it binding properties. For the three types of valorisation, mixtures were made and chemically and mechanically characterised. The results obtained in the tests of the mixtures were related to the properties obtained for the residue. It can be concluded that in order to evaluate the potential of a waste recovery, regarding the production of new and more ecological binders, it is necessary to follow methodologies that allow us to evaluate its hazardousness, its chemical composition, its reactive potential and the appropriate activation ways.

Keywords: waste recovery; ecological binders; methodologies; electric arc furnace slag.

ÍNDICE

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract.....	iii
Índice	iv
Índice de Figuras	vi
Índice de Quadros	viii
Abreviaturas.....	ix
Simbologia.....	x
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento	1
1.2 Principais Objetivos	2
1.3 Estrutura da Tese	3
2 Revisão do estado da arte	4
2.1 Dados de produção das escórias de aço de forno de arco elétrico (EAF).....	4
2.2 Características das escórias de aço de forno de arco elétrico (EAF)	5
2.3 Valorização de escórias de aço de forno de arco elétrico (EAF).....	7
3 Materiais e métodos	13
3.1 Materiais	14
3.1.1 Cimento Portland.....	14
3.1.2 Areia	14
3.1.3 Escória de aço de forno de arco de elétrico (EAF).....	14
3.1.4 Ativador Alcalino	15
3.1.5 Água da torneira	15
3.2 Métodos	15
3.2.1 Caracterização físico-química das escórias de EAF.....	15
3.2.1.1 Análise Granulométrica.....	15
3.2.1.2 Baridade, Massa Volúmica e Absorção de Água.....	16

3.2.1.3	Fluorescência de raios-X.....	19
3.2.1.4	DRX	19
3.2.1.5	Ensaio de lixiviação	20
3.2.1.6	Propriedades Pozolânicas.....	20
3.2.1.7	Determinação do calor de hidratação	21
3.2.2	Produção de misturas à base de cimento e escória EAF.....	23
3.2.2.1	Misturas com substituição parcial do cimento	23
3.2.2.2	Misturas Ativadas Alcalinamente	24
3.2.2.3	Misturas sujeitas a Carbonatação Acelerada.....	25
3.2.3	Caracterização mecânica das misturas à base de cimento e escória EAF	26
3.2.3.1	Compressão e Flexão	26
3.2.3.2	Módulo de elasticidade dinâmico.....	28
4	Resultados	30
4.1	Caracterização da escória EAF	30
4.1.1	Análise Granulométrica.....	30
4.1.2	Baridade, Massa Volúmica e Absorção de água	31
4.1.3	Composição química (Fluorescência de raios-X).....	32
4.1.4	Estrutura fásica (Difração de raios-X).....	33
4.1.5	Ensaio de lixiviação (libertação de substâncias perigosas)	34
4.1.6	Pozolanicidade.....	36
4.1.7	Calor de hidratação (Calorimetria isotérmica)	36
4.2	Caracterização das misturas.....	38
4.2.1	Misturas com substituição parcial do cimento	38
4.2.1.1	Módulo de elasticidade dinâmico.....	41
4.2.2	Misturas Ativadas Alcalinamente.....	43
4.2.3	Misturas sujeitas a Carbonatação Acelerada	47
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	52
5.1	Conclusões	52
5.2	Trabalhos futuros	54
	Referências Bibliográficas.....	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1- Produção e uso de escórias de forno de aço. (adptado de Euroslag, n.d)).....	5
Figura 3.1- Processo de moagem da escória: a) escória granulada; b) copo de moagem carregado com a amostra e as esferas; c) escória moída	15
Figura 3.2 - a) Escória granulada b) Peneiros	16
Figura 3.3- Registo fotográfico da preparação do Eluato: a) etapa de contacto; b) etapa de filtração.	20
Figura 3.4- Análise da atividade pozolânica: a) filtração das amostras em vácuo; b) titulação com HCl; e c) titulação com EDTA.	21
Figura 3.5- Registo fotográfico do calorímetro isotérmico, Calmetrix I-Cal Ultra.....	22
Figura 3.6- Registo fotográfico da produção de prismas de argamassas com substituição parcial do cimento por escória EAF: a) misturadora de laboratório; b) moldes; c) transferência das misturas para os moldes de aço; d) compactação da mistura; e) estado final	23
Figura 3.7-Preparação dos provetes por ativação alcalina: a) misturadora de laboratório; b) e c) controlo de massa dos provetes; d) compactação das misturas.	25
Figura 3.8- Registo fotográfico da produção de prismas de argamassas com substituição parcial do cimento por escória EAF: a) misturadora de laboratório; b) transferência das misturas para os moldes de aço; c) compactação da mistura; d) estado final da mistura.....	26
Figura 3.9- Câmara de Carbonatação	26
Figura 3.10- Ensaio de Flexão	27
Figura 3.11- Ensaio de Compressão	28
Figura 3.12- Registo fotográfico da determinação do módulo de elasticidade dinâmico: a) equipamento geral; b) unidade de pulso/recetor comercial portátil Pundit Lab+; c) execução do ensaio;.....	29
Figura 4.1- Curva granulométrica da escória granulada.....	30
Figura 4.2- Espetro da Escória EAF.....	32
Figura 4.3- Difractogramas	33
Figura 4.4- Resultados do teste Frattini.....	36
Figura 4.5- Resultados de calorimetria isotérmica: a) Calor de hidratação por unidade de massa de cimento b) Potência térmica por unidade de massa de cimento;	37
Figura 4.6- Resultados da resistência à compressão aos 7 dias e 28 dias de idade, para as misturas sujeitas à substituição parcial de cimento	38
Figura 4.7- Resultados da resistência à flexão aos 7 dias e 28 dias de idade, para as misturas sujeitas à substituição parcial de cimento.....	39
Figura 4.8- Difractograma das pastas de cimento e cimento mais escória.....	40
Figura 4.9- Relação entre o módulo de elasticidade e a % de escória substituída	42

Figura 4.10- Relação entre o módulo de elasticidade e a massa volúmica aparente média	42
Figura 4.11- Relação entre a resistência à compressão e do módulo de elasticidade.....	43
Figura 4.12- Resultados da resistência à compressão aos 7 dias e 28 dias de idade, para as misturas sujeitas à ativação alcalina	44
Figura 4.13- Resultados da resistência à flexão aos 7 dias e 28 dias de idade, para as misturas sujeitas à ativação alcalina.....	45
Figura 4.14- Difractograma da escória e das pastas de escória ativadas alcalinamente.....	46
Figura 4.15- Resultados da resistência à compressão aos 7 dias e 28 dias de idade, para as misturas sujeitas a carbonatação acelerada.....	47
Figura 4.16- Resultados da resistência à flexão aos 7 dias e 28 dias de idade para as misturas sujeitas a carbonatação acelerada	48
Figura 4.17- Difractograma das pastas de cimento e escória sujeitas a carbonatação acelerada	49
Figura 4.18- Difractograma das pastas de cimento com e sem a ação da carbonatação acelerada	50
Figura 4.19- Difractograma das pastas de escória com e sem a ação da carbonatação acelerada	51

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 3.1- Resumo dos ensaios realizados sobre o resíduo e sobre as misturas preparadas com vista à avaliação do potencial de valorização do resíduo	14
Quadro 3.2- Composição (em massa) das pastas usadas no estudo de calorimetria.	22
Quadro 3.3- Composição (em percentagem) das argamassas com substituição parcial de cimento.	23
Quadro 3.4- Composição (em massa) das misturas de escória ativada alcalinamente.	24
Quadro 3.5- Composição (em massa) das misturas com carbonatação acelerada.	25
Quadro 4.1- Curva granulométrica da escória granulada	31
Quadro 4.2- Caracterização da escória granulada	31
Quadro 4.3- Composição Química	32
Quadro 4.4- Indexação física do cimento	34
Quadro 4.5- Indexação física da escória	34
Quadro 4.6- Resultados do ensaio de lixiviação.	34
Quadro 4.7- Calor libertado e Setting time	37
Quadro 4.8- Indexação física das pastas de cimento e cimento mais escória.	40
Quadro 4.9- Resultados do ensaio, módulo de elasticidade	41
Quadro 4.10- Indexação física das misturas sujeitas a ativação alcalina e da escória.	46
Quadro 4.11- Identificação física das misturas sujeitas a carbonatação acelerada.	49

ABREVIATURAS

AASC- Cimento de escória ativado alcalinamente

BOF- Fornos básicos de oxigênio

CSH- Silicato de cálcio hidratado

EAF- Forno de arco de elétrico

FA- Cinzas volantes

GGBFS- Escória de alto forno moída

MCS- Material cimentício suplementar

OPC- Cimento Portland comum

XRD- Difração de raios X

XRF- Espectrometria de fluorescência de raios-X

SIMBOLOGIA

δ - Baridade em [Mg/m³] ou [g/cm³];

m_1 - Massa do recipiente vazio, em quilogramas, [kg];

m_2 - Massa do recipiente e do provete elementar, em quilogramas, [kg];

V - Capacidade do recipiente, em litros, [l];

v - Percentagem de vazios, [%];

ρ - Massa volúmica real do agregado seco em estufa, determinada através da NP EN 1097-6 em megagramas por metro cúbico, [Mg/m³] ou [g/cm³];

M_1 - Massa do agregado saturado com superfície seca ao ar, em gramas, [g];

M_2 - Massa do picnómetro contendo o provete de agregado saturado e água, em gramas, [g];

M_3 - Massa do picnómetro apenas cheio de água, em gramas, [g];

M_4 - Massa do provete seco em estufa, em gramas, [g];

ρ_w - Massa volúmica da água à temperatura de ensaio, em [Mg/m³] ou [g/cm³];

WA_{24} - Absorção de água (em percentagem da massa seca) após imersão durante 24h

ρ_a - Massa volúmica do material impermeável das partículas, em [Mg/m³] ou [g/cm³];

ρ_{rd} - Massa volúmica das partículas secas em estufa, em [Mg/m³] ou [g/cm³];

ρ_{ssd} - Massa volúmica das partículas saturadas com superfície seca, em [Mg/m³] ou [g/cm³];

λ - Comprimento de onda em [nm];

R_F - Resistência à flexão, em [N/mm²] ou [Mpa];

F - Força máxima aplicada em [N];

l - Distância entre os suportes [mm];

b - Largura do provete [mm];

d - Espessura do do provete [mm];

R_c - Resistência à compressão, em $[N/mm^2]$ ou $[Mpa]$;

A - Área de carga, em $[mm^2]$

μ - Coeficiente de Poisson $[GPa]$

V_p - Velocidade de propagação das ondas P $[m/s]$

V_s - Velocidade de propagação das ondas S $[m/s]$

E - Módulo de elasticidade $[GPa]$

1 INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

Atualmente temos assistido a um crescimento exponencial e, muitas vezes não planeado, da população. Este crescimento demográfico está, por sua vez, associado à necessidade de construção de infraestruturas, exploração intensiva de recursos e produção de elevadas quantidades de resíduos, sendo direta ou indiretamente responsável pela degradação ambiental, pela depleção de recursos e pelas alterações climáticas.

Para enfrentar estes desafios globais, têm sido assumidos compromissos e definidas metas que visam, nomeadamente, reduzir as emissões de gases com efeitos de estufa e aumentar a circularidade dos recursos (*e.g.* Diretivas relativas à gestão de resíduos, Pacto Ecológico Europeu, etc.). A valorização de resíduos poderá contribuir, por um lado, para a diminuição da poluição dos solos, massas de água e atmosfera, dependendo do tratamento final dado aos mesmos, e por outro, para a substituição de recursos geradores de emissões indesejadas.

É sabido que a produção de cimento é responsável pela libertação de grandes quantidades de CO₂. Assim, para atenuar a utilização de cimento, têm sido usados nas últimas décadas vários tipos de adições, inertes ou com propriedades reativas, para substituir parcialmente o cimento no fabrico de betão. Recentemente, a investigação tem-se focado no desenvolvimento de ligantes mais ecológicos que possam substituir totalmente o cimento e que sejam produzidos a partir de resíduos ou subprodutos. No entanto, para replicar as propriedades do cimento, poderá ser necessário encontrar vias de ativação química para esses resíduos. Neste trabalho selecionou-se enquanto resíduo a estudar a escória de aço de forno de arco elétrico (EAF).

As escórias de aço, que resultam dos processos de fabrico do aço, são produzidas em grande escala em todo o mundo e quando descartadas em aterros representam uma ameaça ambiental (Anastasiou et al., 2017; Humbert, 2020). A produção mundial de aço, em 2019, foi de 1809 milhões de toneladas, perfazendo 423 milhões de toneladas de escória. Apesar de não existirem dados exatos relativamente à fração de escória EAF, estimam-se que são produzidas cerca de 103 milhões de toneladas por ano de escória de EAF, em todo o mundo (Singh et al., 2021).

Posto isto, promover a utilização das escórias de aço de forno de arco elétrico como fonte de matéria-prima para a produção de novos materiais de construção pode aliviar o problema da sua deposição em aterro e promover a sustentabilidade do setor da construção. A indústria cimenteira, em particular, tem associada uma grande pegada ambiental, sendo responsável por emitir 15% das emissões indiretas de CO₂ geradas durante a produção de cimento Portland. Além disso, o processo de produção do cimento utiliza grandes volumes de matérias-primas

não renováveis e consome uma enorme quantidade de energia (Gomes, 2017; Humbert, 2020). Contudo, a utilização deste tipo de escória de aço enquanto substituto do cimento requer a compreensão das suas propriedades de engenharia e um desenvolvimento de metodologias para abordar o seu potencial (Yildirim & Prezzi, 2017).

1.2 Principais Objetivos

Neste trabalho, pretende-se estabelecer metodologias que permitam relacionar propriedades físicas e químicas de resíduos industriais com o seu potencial de valorização na produção de novos ligantes mais ecológicos.

Selecionou-se enquanto resíduo a escória de forno de arco elétrico (EAF), cujo grau de hidraulicidade, ao contrário da escória de alto forno, é baixo, e que tem sido usado tradicionalmente como agregado em camadas de base e sub-base de infraestruturas de transporte. Pretende-se, assim, tomando a escória EAF como exemplo, explorar e consolidar metodologias que possam servir, no futuro, para avaliar o potencial de valorização de diferentes resíduos com propriedades à partida desconhecidas, contribuindo para uma economia mais circular.

Esta dissertação propõe, então, uma caracterização completa do resíduo de escória EAF, seguida de uma avaliação da viabilidade de valorização do mesmo por três vias alternativas (tecnologias alvo): utilização enquanto material cimentício suplementar, ativação alcalina e carbonatação acelerada.

Destacam-se, assim, os seguintes objetivos específicos do presente trabalho:

- Caracterizar física e quimicamente o resíduo de escória EAF;
- Caracterizar a perigosidade do resíduo de escória EAF;
- Proceder à ativação mecânica da escória de EAF;
- Avaliar preliminarmente o potencial de valorização do resíduo de escória EAF por cada uma das tecnologias alvo;
- Racionalizar as características físico-químicas do resíduo com o potencial de valorização de cada uma das tecnologias alvo.

1.3 Estrutura da Tese

A presente dissertação encontra-se dividida em 5 capítulos com o intuito de expor da forma explícita, clara e coesa os conceitos abordados na mesma.

Este primeiro capítulo visa enquadrar o tema, revelando a pertinência subjacente ao mesmo. Para além disso, define os objetivos a serem alcançados, as motivações que conduziram ao desenvolvimento deste trabalho e descreve, ainda, a estrutura da tese.

No segundo capítulo apresenta-se um resumo do estado da arte, no que diz respeito a dados de produção, características e resultados de estudos de valorização das escórias de aço de forno de arco elétrico.

No terceiro capítulo descrevem-se os materiais utilizados e as metodologias aplicadas, bem como as condições e os processos experimentais que sustentam esta dissertação. Em concreto descrevem-se os métodos utilizados na caracterização do resíduo e das misturas, bem como as vias exploradas para fins de valorização do resíduo.

No quarto capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos, relacionando as características do resíduo com as dos materiais resultantes das diferentes vias alternativas de valorização.

No quinto e último capítulo são redigidas as considerações finais acerca desta dissertação e identificados possíveis trabalhos futuros.

2 REVISÃO DO ESTADO DA ARTE

2.1 Dados de produção das escórias de aço de forno de arco elétrico (EAF)

Vivemos numa sociedade fortemente industrializada que, devido à elevada procura, fabrica a um ritmo muito elevado produtos que geram grandes volumes de resíduos (Singh et al., 2021; Santamaría et al., 2020). Tal pode, a curto prazo, causar um desequilíbrio ecológico, quer devido à enorme quantidade de recursos naturais consumidos e não renovados, quer devido aos elevados impactes ambientais associados a todas as fases do ciclo de vida dos respetivos produtos.

Uma indústria que não está isenta destes problemas é aquela responsável pela produção do aço, que gera aproximadamente 1809 milhões de toneladas de aço por ano em todo o mundo. Desta produção resultam cerca de 423 milhões de toneladas de escória de aço, das quais cerca de 103 milhões de toneladas são escórias de aço de forno de arco elétrico (EAF), que na sua maioria acabam depositadas em aterros (Singh et al., 2021).

A escória de aço de forno elétrico é produzida durante o fabrico de aço bruto pelo processo de forno de arco elétrico. Segundo dados estatísticos, da *Worldsteel Association*, de 2019, cerca de 523 milhões de toneladas de aço bruto são produzidos em fornos elétricos. Em relação a Portugal, o nosso país contribui com a produção de cerca de 2 milhões de toneladas de aço bruto, produzido somente em fornos elétricos, não existindo dados para outro tipo de forno, de acordo com a *Worldsteel Association*.

Assim, por este motivo e no âmbito do desenvolvimento sustentável devem ser feitos esforços para reutilizar este resíduo de várias maneiras. Devido às suas propriedades físicas e mecânicas, este resíduo tem vindo a ser incorporado na indústria da construção, especialmente como agregado no fabrico de betões e na construção de estradas (Abu-Eishah et al., 2012; Federal Highway Administration Research and Technology, 2016.; Nationalslag, 2013.; PATEL, 2008). Tem, igualmente, sido estudado com vista à sua aplicação na agricultura como fertilizante, devido ao seu conteúdo em nutrientes (Euroslag, n.d.; Nationalslag, 2013.; O'Connor et al., 2021).

De acordo com a *EuroSlag*, associação europeia de organizações e empresas preocupadas com todos os aspetos do fabrico e utilização de produtos de escórias, em 2018 as escórias EAF representavam cerca de 35% da escória aço (ver Figura 2.1).

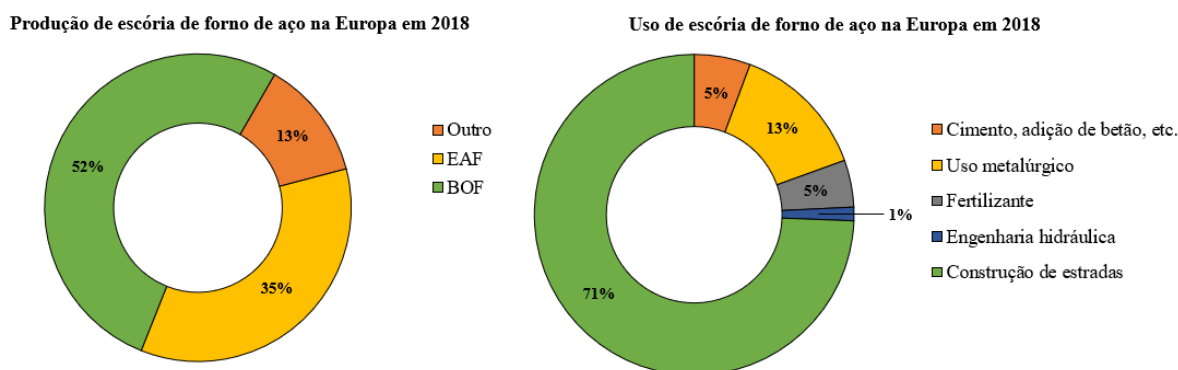


Figura 2.1- Produção e uso de escórias de forno de aço. (adaptado de Euroslag, n.d))

Atualmente, a reutilização destas escórias tem-se tornado um tema central para o desenvolvimento sustentável, mas apesar dos vários esforços que têm sido feitos, o problema da sua deposição em aterro não parece estar resolvido (Monosi et al., 2016; Yildirim & Prezzi, 2017).

Neste sentido, mais esforços têm de ser feitos com vista a aumentar a reutilização deste tipo de escórias, demonstrando a viabilidade do seu uso no fabrico, nomeadamente, de materiais de construção.

2.2 Características das escórias de aço de forno de arco elétrico (EAF)

As escórias da indústria siderúrgica podem provir de fornos básicos de oxigénio (BOF), que são utilizados no primeiro refinamento do processo siderúrgico com ferro fundido, sucatas de aço e calcário ou dolomita como catalisador, ou fornos elétricos (EAF), que apresentam um processo de refinamento similar ao forno anterior, mas que usa arcos elétricos de elevada potência para produzir aço de alta de qualidade a partir de sucata de aço reciclada.

Nas últimas décadas o BOF tem sido substituído pelo EAF, representando 40% da produção de aço no mundo, segundo Pellegrino & Gaddo, 2009. Além disso esta tecnologia facilita a reciclagem da sucata do aço pelo que tem como objetivo uma produção de aço mais económica e sustentável.

Após ser produzido através de um dos fornos anteriores, o aço pode ser posteriormente refinado. Esta ação visa obter uma composição química específica para o aço. Para isso é usado um forno de panela, que origina escórias com características próprias (Abu-Eishah et al., 2012; Humbert, 2020; Pasetto & Baldo, 2011; Yildirim & Prezzi, 2017). Um esquema completo da produção

dos diferentes tipos de escória pode ser encontrado no artigo de Singh et al., 2021. As características, qualidade, composição química e propriedades físicas e mecânicas das escórias dependem pois do processo que está na sua origem.

As escórias EAF são um produto granular com cor preta e superfície rugosa. Essa natureza rugosa confere-lhe uma maior área de superfície do que agregados mais lisos de igual volume, favorável na ligação a matrizes cimentícias. Para além disso, devido à presença de ferro e óxidos de ferro, estas escórias apresentam uma elevada massa volúmica, que varia entre 3000 e 3500 kg/m³, *i.e.* 20-30% mais elevada do que os agregados naturais (Hafez et al., 2021). Adicionalmente, possuem uma boa absorção de água devido à sua alta porosidade (Maslehuddin et al., 2003; PATEL, 2008; Zumrawi & Khalill, 2017). Além disso, os agregados de escória têm uma forma angular, que ajuda a desenvolver um interbloqueio muito forte, resultando também numa alta resistência à abrasão e ao impacto (Zumrawi & Khalill, 2017).

As principais características químicas das escórias EAF são o seu elevado teor de óxido de cálcio livre (CaCO) e de óxido de ferro (FeO/Fe₂O₃), bem como o elevado teor de óxido de magnésio livre (MgO) e sílica amorfa (SiO₂). Esse alto teor de CaCO/MgO livre é responsável pelas características expansivas da escória, pelo que a estabilidade dimensional da escória é, em princípio, um fator problemático (Humbert, 2020; Lee et al., 2019; Manso et al., 2004).

Esta natureza, potencialmente expansiva, pode causar dificuldades em produtos que contenham escória de aço, e é uma das razões pelas quais a utilização de agregados de escória de aço em betão de cimento Portland não é mais generalizada. No entanto, esta expansão pode ser reduzida, como foi demonstrado por Manso et al., 2004, uma vez que quando executado corretamente, um tratamento de estabilização da escória (humedecimento permanente, homogeneização através da inversão periódica das pilhas de escória e envelhecimento mínimo de 90 dias) leva a uma melhoria dos resultados.

Daí que as escórias destinadas a serem utilizadas como agregados devem ser armazenadas ao ar livre durante alguns meses para expor o material à humidade e precipitação natural e/ou à aplicação de água por pulverização. O objetivo desse armazenamento (envelhecimento) é promover a hidratação e, conseqüentemente, a sua expansão associada, antes da utilização do material como agregado (Federal Highway Administration Research and Technology, 2016.).

Em comparação com os agregados tradicionais, as principais características do agregado de escória EAF são a sua rugosidade, angularidade, tenacidade, resistência à abrasão, densidade e basicidade química (Santamaría et al., 2020). O aspeto menos positivo prende-se com a sua composição geoquímica, que não lhe confere propriedades hidráulicas relevantes e, portanto, o potencial de ligação e a contribuição da escória de aço na resistência à compressão em sistemas de cimento Portland não é significativa para métodos convencionais de hidratação (Humbert, 2020).

2.3 Valorização de escórias de aço de forno de arco elétrico (EAF)

O foco desta dissertação, como já referido anteriormente, é desenvolver e consolidar metodologias que possam servir de procedimento para valorizar a escória e outros resíduos. Para isso, analisou-se o trabalho de vários autores para identificar a viabilidade da aplicação de diferentes vias de valorização.

Segundo os estudos de Manso et al., 2006, as propriedades da resistência mecânica, rigidez, desgaste, porosidade e absorção de água permitem uma visão otimista da possibilidade de utilizar a escória como agregado em betão. Contudo, estas vantagens são contrariadas pelas dificuldades em garantir a estabilidade dimensional e a estabilidade química.

Na sua investigação, Manso et al., 2006 preparou várias misturas para averiguar a viabilidade de substituir o agregado tradicional por escória de forno de arco elétrico na conceção do betão. Foram, então, concebidas várias misturas de betão com diferentes quantidades de areia e de escória, de modo a analisar a sua resistência e propriedades. Posto isto, foram efetuados diversos testes sobre a durabilidade dos betões fabricados, os quais mostraram uma durabilidade aceitável, embora ligeiramente inferior à do betão convencional.

Bäverman & Aran, 1997, também mostraram através dos seus estudos que é possível proceder à substituição da areia por escória, em betão, com sucesso, avaliando a carga de rutura e a resistência à compressão. Obtiveram-se resultados semelhantes para um betão com escória, e para um betão com areia. Contudo, verificaram que o betão com escória era mais frágil do que o betão normal.

Também Pellegrino & Faleschini, 2016, referem nas suas investigações que a escória EAF é adequada para substituir os agregados tradicionais naturais, com base nos resultados que obtiveram da resistência à compressão, módulo de elasticidade e características de durabilidade (*e.g.* ciclos de gelo-degelo e humedecimento e secagem) do betão com escória.

Tanto Bäverman & Aran, 1997 e Manso et al., 2006, realizaram testes de lixiviação, com o intuito de verificar se existiam riscos ambientais associados ao uso de betão com escória de aço de forno elétrico. Os resultados não evidenciaram quaisquer riscos, pelo que a utilização da escória como agregado em betão aparenta ser promissora também deste ponto de vista.

Também González-Ortega et al., 2019, evidencia que as escórias de aço podem ser utilizadas como agregado para produção de betão em aplicações com baixa responsabilidade estrutural. Os seus estudos demonstram que, de facto, a durabilidade, a estabilidade a longo prazo e a contaminação associada ao uso de betão com escória, utilizado no estudo, obedecem aos requisitos típicos dos betões estruturais.

No artigo de Jiang et al., 2018, é também é mencionado que o uso da escória como agregado em betão é adequado, observando-se um aumento da resistência mecânica do betão, devido à ligação mais forte entre a escória EAF e a pasta de cimento.

Explorando uma outra via de valorização, Lee et al., 2019, utilizou a escória como substituto do cimento e não como agregado na composição de betões. Para isso, substituiu 15~30% do cimento Portland por escória EAF, concluindo que a adição de escória diminui o conteúdo de ar da mistura, o que pode resultar numa diminuição da fluidez. Nos ensaios realizados às misturas, aos 3, 7 e 28 dias após a moldagem, verificou-se que as resistências à compressão e à flexão se desenvolvem mais gradualmente, em comparação com o ganho de resistência de um betão apenas com cimento. Todavia, aos 28 dias, as resistências de algumas das misturas de betão com escória foram semelhantes às de um betão de referência com cimento Portland.

A revisão feita por Jiang et al., 2018 proporciona um panorama geral sobre o atual estado da arte no campo de valorização da escória. Nessa revisão é evidenciado, com base em diferentes trabalhos de investigação, que o uso da escória EAF em pó como material cimentício suplementar (MCS) é viável. Amin et al., 2015, concluiu que a percentagem ótima de substituição de cimento por escória numa pasta cimentícia era 6% e que percentagens superiores (10% ou 15%) faziam diminuir a resistência à compressão em relação à mistura de referência. Hafez et al., 2021, refere também que os estudos de Parron-Rubio et al., 2018, demonstraram que a integração de 25% escórias EAF como MCS, fornece uma boa fórmula de betão, com excelente trabalhabilidade e com baixo consumo de água. Sendo capaz de produzir uma força semelhante à do betão tradicional. É também referido que segundo Hekal et al., 2013 para relações de substituição mais elevadas, a resistência e durabilidade do betão diminui devido à baixa pozolanicidade da escória.

Ainda de acordo com os estudos de Roslan et al., 2016, a adição crescente de escória triturada diminui a trabalhabilidade da mistura de betão devido à sua rugosidade superficial. Hafez et al., 2021, também refere nos seus estudos que o mesmo efeito acontece ao utilizar-se a escória como agregado em betão, uma vez que quanto maior for o nível de substituição de agregados naturais por escórias EAF, menor é a trabalhabilidade e maior é a retração do betão. Isto ocorre porque a escória absorve entre 20 e 30% mais água que os agregados normais.

Outra via de valorização da escória, que tem ganho relevância nos últimos anos, é a ativação alcalina. A produção de Cimento de escória ativado alcalinamente (AASC), consiste na mistura de materiais ricos em aluminossilicatos com um ativador alcalino. Esta junção dá origem a um material com propriedades ligantes, com características de engenharia semelhantes às das misturas de cimento tradicional. Segundo, Torgal & Jalali, 2010, esta via tem vantagens ambientais, uma vez que estes materiais são responsáveis por menores emissões comparativamente com o cimento Portland, para além da capacidade de imobilização de metais

pesados. Amani et al., 2021, confirma, também, que o betão ativado alcalinamente pode ter 70% menos impactes ambientais e consumir menos 60% de energia em comparação com o betão de cimento Portland comum (OPC). Para além disso, têm uma taxa de emissão de CO₂ 55-75% menor que o OPC, contribuindo assim para a diminuição do aquecimento global. Estes factos são corroborados pelos estudos de Sedira, 2021 que toma em análise todos os processos do ciclo de vida do AASC, mostrando que o impacto do CO₂, do betão ativado por via alcalina é inferior ao OPC.

Os aglutinantes ativados alcalinamente têm microestruturas amorfas ou nano cristalinas. Isto depende da quantidade de aluminossilicatos nos materiais precursores e da natureza mineralógica das matérias-primas. Depende também da alcalinidade da solução ativadora e das condições de cura.

Para que tais materiais, designados precursores, revelem as suas propriedades ligantes, é necessário um ativador químico para iniciar a reação. Note-se que, no contexto deste trabalho, foi usado silicato de sódio, que ao reagir com a escória EAF (precursor de aluminossilicato) dá origem a um material estável endurecido.

No entanto, as propriedades dos aglutinantes ativados alcalinamente variam significativamente, dependendo da natureza dos precursores sólidos, da sua capacidade reativa, do ativador alcalino utilizado, da razão precursor/ativador e das condições de cura, que em conjunto são responsáveis por diferentes equilíbrios das fases dos produtos formados nos materiais ativados por via alcalina no estado endurecido.

Os materiais ativados alcalinamente podem ser divididos em duas classes, dependendo dos produtos que se formam na reação, os ricos em cálcio e os pobres em cálcio.

- A ativação alcalina de precursores com baixo teor de cálcio, efetua-se usando uma solução ativadora com um teor alcalino entre o médio e o alto, o que leva à formação de uma rede polimérica de hidratos de aluminossilicatos de sódio (N-A-S-H) como produtos de reação;
- A ativação alcalina de precursores ricos em cálcio realiza-se utilizando soluções moderadamente alcalinas, o que conduz à formação de hidratos de silicato de cálcio (C-S-H) com uma relação Ca/Si mais baixa e a hidratos de aluminossilicato de cálcio (C-A-S-H) como produtos de reação.

Os materiais gerados por ativação alcalina podem apresentar resistências semelhantes às encontradas em materiais à base de cimento Portland.

No artigo de Hafez et al., 2021, refere-se que a escória de arco de forno elétrico consiste principalmente em 25-40% de óxidos de ferro, 25-40% de óxidos de cálcio, 10-30% de óxidos

de silício e ainda 5-15% de óxidos de alumínio. Com base na abundância de aluminossilicatos, é possível qualificar este tipo de escória como um precursor adequado para ser ativado alcalinamente. No seu estudo, foram feitas misturas utilizando diferentes quantidades de escórias de forno de arco elétrico (EAF) e cinzas volantes (FA) enquanto precursores da ativação alcalina. A resistência à compressão aos 28 dias demonstra que substituir FA (com reconhecidas propriedades de precursor) por escória EAF resulta numa diminuição da resistência à compressão devido, principalmente, à menor quantidade de fases de sílica amorfa. Adicionalmente, verificou-se que as misturas que utilizam 100% EAF apresentavam resistências à compressão inferiores a 10MPa.

Chang et al., 2016, investigaram a possibilidade de fabricar betão permeável utilizando cimento de escória ativado (AASC) a partir de escória de arco de forno elétrico (EAF). Geralmente o betão permeável não tem uma elevada resistência à compressão (tipicamente inferior a 21 MPa), devido à elevada porosidade. Daí que a maioria das aplicações de betão permeável estão limitadas a pavimentos de parques de estacionamento, passadeiras para peões, ciclovias e locais onde a resistência à compressão do betão não é importante. Assim, Chang et al., 2016, criaram dois ligantes diferentes, a partir de OPC e AASC, variando ainda o tipo de agregado (cascalho e escória com dimensões semelhantes). Constatou-se que as misturas produzidas a partir de AASC com escoria EAF apresentavam forças mecânicas superiores às do betão permeável feito com cimento OPC. Obtendo-se, ao fim de 28 dias, uma resistência à compressão superior a 35MPa. Segundo os autores, isto ocorre porque a natureza da escória proporcionou um forte interbloqueio e o material ativado alcalinamente é um material de ligação mais forte do que OPC.

Amani et al., 2021, produziram betões com escória de alto forno moída (GGBFS), enquanto componente cimentício principal rico em cálcio, ativada alcalinamente e investigaram também a utilização de escória EAF enquanto substituto dos agregados naturais, tendo sido executados diferentes testes mecânicos e de durabilidade (*e.g.* resistência à compressão, resistência à tração, módulo de rotura, absorção de água, penetração de água). De acordo com os resultados da resistência à compressão, a substituição de agregados naturais grossos por escórias EAF grossas, não resultou num decréscimo significativo da resistência à compressão, tendo o maior decréscimo observado sido de 5% para as misturas que apresentam uma substituição de 50% e 100%. Isto deve-se, provavelmente, à semelhança dos 2 tipos de agregado. Pelo contrário, quando se procedeu à substituição de agregados naturais finos por escórias EAF finas, verificou-se um decréscimo significativo da resistência à compressão da mistura, justificado pela baixa conexão com a matriz cimentícia, em comparação com os agregados de escória EAF grossos.

A pesquisa de Manjunath et al., 2020, reitera aquilo que foi reportado em estudos similares anteriores. Nessa pesquisa, foram desenvolvidas misturas de AASC, usando areia de escória de

aço e areia siliciosa como agregados finos e agregado de escória EAF como agregado grosso. As misturas usaram, mais uma vez, como componente cimentício principal GGBFS. Os resultados dos ensaios executados nas misturas demonstram ser positivos, com resistência à compressão para as várias misturas, na gama de 54-70MPa.

Outras das vias possíveis de valorização deste tipo de escória é a cura por carbonatação acelerada. A carbonatação é uma reação química entre diferentes silicatos e CO_2 e produz principalmente carbonatos com propriedades ligantes. A carbonatação também contribui para melhorar as propriedades mecânicas e a durabilidade dos materiais, ao mesmo tempo que é responsável pela fixação de CO_2 . Em geral, os materiais podem ser carbonatados com diferentes propósitos, entre os quais se destacam o armazenamento de CO_2 e a melhoria das suas propriedades.

O processo de carbonatação da escória inclui 3 reações principais: (i) hidratação e dissolução de CO_2 , (ii) lixiviação de Ca^{2+} e Mg^{2+} e (iii) precipitação de Carbonatos.

Humbert, 2020, levou a cabo um amplo estudo, onde aplicou esta tecnologia, tendo investigado diversos aspetos, desde a preparação da matéria-prima a ser carbonatada até as condições de reação. O aglutinante ativado por CO_2 consiste em escória de arco de forno elétrico, que genericamente é conhecida por ser rica em cálcio, ativada numa atmosfera com CO_2 capturado. Além de ser um material de construção sem cimento, pode armazenar dióxido de carbono e resíduos de escória de aço permanentemente.

Um total de 150 amostras foram moldadas e testadas em 50 condições diferentes. Entre as principais variáveis estudadas, destacam-se a finura da escória, a razão água/sólido, a pressão da compactação, a pressão total do sistema, a temperatura do forno e a duração da carbonatação. Para além disso, foi explorada a utilização de aditivos enquanto substitutos parciais da escória (etanol, cloreto de sódio, bicarbonato de sódio e vidro moído). Simultaneamente, foram estudadas diferentes condições de cura, *e.g.*, em sacos de plástico, em câmara húmida, em tanque de água e em estufa.

As principais conclusões extraídas deste trabalho foram as seguintes:

- A finura da escória é extremamente relevante para o desenvolvimento da resistência à compressão, uma vez que a área superficial está relacionada com a reatividade do pó.
- O teor de água (veículo de difusão do CO_2) e a pressão de compactação têm uma grande influência sobre a resistência à compressão (misturas com um conteúdo ótimo em água de 10% e uma pressão de compactação ótima superior a 20 MPa deram origem a materiais com uma resistência à compressão superior a 70 MPa).
- A temperatura e a pressão total de CO_2 na câmara de carbonatação têm uma forte influência na reação (temperaturas inferiores a 60°C não permitem uma boa ativação da

escória de aço, ao passo que temperaturas superiores a 70°C reduzem a reatividade à devido à rápida evaporação da água responsável pela difusão do CO₂).

- O ligante de escória atingiu excelentes resultados de resistência à compressão apenas com 24 h de carbonatação, representando elevado potencial para substituição de cimento Portland comum, em aplicações pré-fabricadas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Como já foi referido nos objetivos, pretendeu-se com este trabalho explorar uma série de abordagens que permitissem avaliar o potencial de valorização de resíduos na produção de novos materiais de construção à base de ligantes mais ecológicos. Neste estudo usou-se escória de forno de arco elétrico (EAF) como exemplo de resíduo.

Inicialmente efetuou-se a caracterização física (distribuição granulométrica, baridade, teor de humidade e massa volúmica) e química (composição elementar, composição fásica, lixiviação de substâncias) da escória. Para avaliar o grau de reatividade da escória efetuaram-se, ainda, ensaios de pozolanicidade e de calor de hidratação, por substituição parcial de cimento em pastas.

Posteriormente, com vista a avaliar o potencial de valorização por diferentes vias de reação alternativas (substituição parcial do cimento, ativação alcalina, carbonação acelerada), foram preparadas argamassas de cimento, escória e areia, com substituição parcial ou total do cimento por escória moída e da areia por escória granulada. Estas argamassas, após curadas foram ensaiadas no que diz respeito à resistência à compressão, resistência à flexão, módulo de elasticidade e composição fásica.

Resumem-se no Quadro 3.1 os ensaios realizados sobre o resíduo e sobre as misturas preparadas com vista à avaliação do potencial de valorização do resíduo por diferentes vias de reação alternativas.

Quadro 3.1- Resumo dos ensaios realizados sobre o resíduo e sobre as misturas preparadas com vista à avaliação do potencial de valorização do resíduo

		Caracterização física	Caracterização química
Escória de forno de arco elétrico (EAF)		Distribuição granulométrica, Baridade, Teor de humidade, Massa volúmica	Composição química (XRF), Composição física (XRD), Lixiviação de substâncias (Eluato), Calor de hidratação e Propriedades Pozolânicas
Misturas para avaliar o potencial de valorização do resíduo	Substituição parcial do cimento	Compressão, Flexão e Módulo de Elasticidade dinâmico	Composição física (XRD)
	Ativação alcalina	Compressão e Flexão	Composição física (XRD)
	Carbonatação acelerada	Compressão e Flexão	Composição física (XRD)

Descrevem-se nas secções seguintes todos os materiais e métodos utilizados nestas campanhas de caracterização.

3.1 Materiais

3.1.1 Cimento Portland

O cimento utilizado foi o CEM II/A-L 42,5 R (produzido pela Secil). Trata-se de um Cimento Portland, constituído por clínquer (80% a 94%), fíler calcário (6% a 20%) e sulfato de cálcio regulador de presa. De acordo com o fabricante, trata-se de um Cimento muito versátil com uma ampla gama de aplicações com especial vantagem nas classes de betão de C25/30 a C40/55.

3.1.2 Areia

A areia usada nas misturas foi uma areia rolada 0/4. Trata-se de um agregado inerte, isto é, que não intervém na reação de endurecimento do composto cimentício, utilizado para aumentar a compactidade e conferir estabilidade volumétrica à pasta.

3.1.3 Escória de aço de forno de arco de elétrico (EAF)

A escória utilizada neste estudo, proveniente da Siderurgia Nacional, já se encontrava previamente crivada com um peneiro de 2 mm.

Esta escória, de aspeto granulado, foi posteriormente moída já no âmbito do trabalho desenvolvido para esta dissertação com recurso a um moinho de bolas (Retsch, PM100) com vista a aumentar a sua superfície específica e, por conseguinte, a sua reatividade. Para o efeito foram utilizadas 2 esferas de 40 mm e 9 esferas de 20 mm. A moagem foi realizada a 400 rpm

e teve a duração de 10 min. Um registo fotográfico do processo de moagem é apresentado na Figura 3.1.

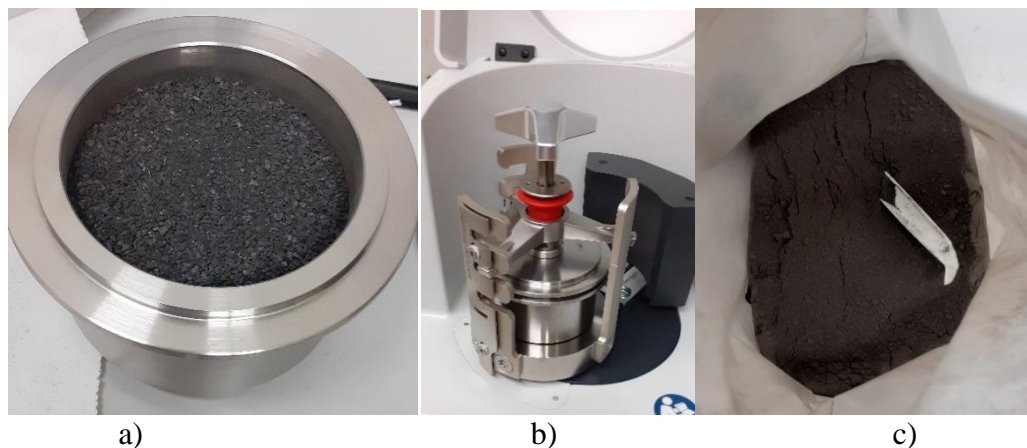


Figura 3.1- Processo de moagem da escória: a) escória granulada; b) copo de moagem carregado com a amostra e as esferas; c) escória moída

3.1.4 Ativador Alcalino

Como ativador alcalino foi utilizado silicato de sódio em solução distribuído pela Marcande (Lote nº 6008138, Validade: 12/2022).

3.1.5 Água da torneira

O humedecimento dos agregados e a hidratação das pastas de cimento foi efetuada utilizando água potável da rede de distribuição.

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização físico-química das escórias de EAF

3.2.1.1 Análise Granulométrica

A análise granulométrica consiste no estudo da distribuição das dimensões das partículas que constituem as amostras e no tratamento estatístico dessa informação. Ou seja, é a determinação das dimensões das partículas do agregado e de suas respectivas percentagens de ocorrência.

O principal objetivo deste ensaio é conhecer a distribuição granulométrica do agregado e representá-la através de uma curva. A análise granulométrica da escória granulada foi realizada através do método da peneiração (Figura 3.2).

O ensaio consiste na separação de um material em diversas classes granulométricas, por meio de um conjunto de peneiros de abertura decrescente. A dimensão das aberturas e o nº de

peneiros são selecionados de acordo com a natureza da amostra e a precisão exigida. Neste ensaio seguiram-se os procedimentos indicados na norma NP EN 933-1.

A amostra é seca em estufa. Despeja-se a amostra na coluna de peneiros selecionada, a qual é agitada mecanicamente ou manualmente. Posteriormente agita-se manualmente cada um dos peneiros garantindo que não há perda de material. O material que passa através de um peneiro é transferido para o peneiro seguinte. A peneiração de cada peneiro mantém-se até que a massa retida em cada peneiro não difira mais do que 1% em duas pesagens consecutivas. Pesa-se o material retido em cada peneiro e expressa-se em percentagem da massa original seca da amostra original. Calcula-se também a percentagem de passados acumulados em cada peneiro. A curva granulométrica da amostra é traçada colocando em abcissas a abertura da malha de cada peneiro e em ordenada a percentagem acumulada de passados nesse peneiro.



Figura 3.2 - a) Escória granulada b) Peneiros

3.2.1.2 Baridade, Massa Volúmica e Absorção de Água

Determinação da baridade e percentagem de vazios dos agregados:

A baridade consiste na massa por unidade de volume, de um agregado contida num recipiente, isto é, o volume inclui todos os espaços entre as partículas do agregado e entre as partículas do recipiente. Para a sua determinação seguiram-se os procedimentos descritos na norma NP EN 1097-3.

Inicialmente os agregados foram secos a (110 ± 5) °C até ser atingida uma massa constante. Posteriormente pesou-se um recipiente vazio, seco e limpo (m_1). O qual se encheu de agregados com a ajuda de uma pá até transbordar. Removeu-se com cuidado o excedente presente no cimo do recipiente. Nivelou-se a superfície dos agregados, com a ajuda de uma régua, sem compactar

nenhuma parte da superfície superior. E por fim, pesou-se o recipiente cheio, registrando-se a sua massa, com aproximação de 0,1% (m_2). O ensaio foi efetuado sobre 3 provetes elementares.

A baridade δ calcula-se para cada provete elementar segundo a equação representada em (1):

$$\delta = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (1)$$

Onde:

δ - é a baridade em megagramas por metro cúbico, [Mg/m³];

m_2 - é a massa do recipiente e do provete elementar, em quilogramas, [kg];

m_1 - é a massa do recipiente vazio, em quilogramas, [kg];

V - é a capacidade do recipiente, em litros, [l].

Registou-se a baridade como sendo a média de 3 valores.

Já a percentagem de vazios v é a proporção volumétrica de vazios no recipiente e, é calculada através da equação (2):

$$v = \frac{\rho - \delta}{\rho} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

v - é a percentagem de vazios;

δ - é a baridade, em megagramas por metro cúbico, [Mg/m³];

ρ - é a massa volúmica real do agregado seco em estufa, determinada através da NP EN 1097-6, em megagramas por metro cúbico, [Mg/m³].

Determinação da massa volúmica e da absorção de água de agregados:

O método aplicado, para a determinação da massa volúmica, foi o método do picnómetro para partículas de agregado passadas no peneiro 4 mm e retidas no peneiro 0,063 mm. O provete depois de preparado no picnómetro com água a (22±3) °C, durante (24±0,5) h. No fim do período de imersão, retirou-se o picnómetro e removeu-se todo ar ocluído fazendo rodar e agitar cuidadosamente o picnómetro. Faz-se transbordar o picnómetro por adição de água e colocou-se a tampa sem deixar ar dentro do picnómetro. Depois secou-se o picnómetro por fora e pesou-

-se (M_2) e registou-se a temperatura da água. Posto isto, decantou-se a maior parte da água que cobre o provete e esvaziou-se o picnómetro sobre um tabuleiro. Encheu-se de novo o picnómetro com água e colocou-se a tampa como anteriormente. Secou-se o picnómetro por fora e pesou-se (M_3) e, mais uma vez, registou-se a temperatura da água. Espalhou-se o provete molhado numa camada uniforme sobre a base de um tabuleiro e secou-se a superfície das partículas através de uma leve corrente de ar morna. Para se avaliar que o estado da superfície seca foi atingido, colocou-se o molde troncocónico de metal. Encheu-se livremente o molde com a parte do provete em processo de secagem. De seguida, levantou-se delicadamente o molde. Se o agregado mantiver a forma troncocónica, prossegue-se com o processo de secagem e repete-se o ensaio do cone até que o cone de agregado se deforme após desmoldagem. Pesou-se o provete saturado com superfície seca (M_1). Após isso, secou-se o agregado numa estufa ventilada à temperatura de (110 ± 5) °C até massa constante. Deixou-se arrefecer à temperatura ambiente e pesou-se o (M_4).

À posteriori, procede-se com o cálculo e expressão dos resultados.

Calcula-se as massas volúmicas das partículas, em megagramas por metro cúbico, de acordo com as seguintes expressões (3), (4) e (5):

Massa volúmica do material impermeável das partículas:

$$\rho_a = \rho_w \times \frac{M_4}{M_4 - (M_2 - M_3)} \quad (3)$$

Massa volúmica das partículas secas em estufa:

$$\rho_{rd} = \rho_w \times \frac{M_4}{M_1 - (M_2 - M_3)} \quad (4)$$

Massa volúmica das partículas saturadas com superfície seca:

$$\rho_{ssd} = \rho_w \times \frac{M_1}{M_1 - (M_2 - M_3)} \quad (5)$$

Calcula-se, posteriormente, a absorção de água (em percentagem da massa seca) após imersão durante 24h (WA_{24}), conforme a equação (6):

$$WA_{24} = \frac{100 \times (M_1 - M_4)}{M_4} \quad (6)$$

Onde:

M_1 - massa do agregado saturado com superfície seca ao ar, em gramas, [g];

M_2 - massa do picnómetro contendo o provete de agregado saturado e água, [g];

M_3 - massa do picnómetro apenas cheio de água, em gramas, [g];

M_4 - massa do provete seco em estufa, em gramas, [g];

ρ_w - massa volúmica da água à temperatura de ensaio, em megagramas por metro cúbico, [Mg/m^3].

3.2.1.3 Fluorescência de raios-X

A espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) é uma técnica expedita que nos permite determinar a composição química (elementar) de materiais a partir de uma amostra na forma de pó, pastilha, ou pérola fundida. Para o efeito, foram preparadas pastilhas a partir de escória moída ($< 100 \mu m$), usando Licowax® (cera) como ligante e aplicando uma pressão de 20 toneladas com recurso a uma prensa manual. As análises foram realizadas usando um espectrómetro sequencial de comprimento de onda dispersivo da marca Rigaku, com tubo de raios-X de Pd. A composição química foi obtida através de um método de parâmetros fundamentais.

3.2.1.4 DRX

A difração de raios X (XRD) de pós é uma técnica utilizada na determinação de fases cristalinas e grau de cristalinidade de materiais. A Difração de Raios X permite, pois, por comparação com bibliotecas de difratogramas, avaliar a presença de estruturas cristalinas conhecidas e assim revelar informações sobre a composição química (fásica). As análises de XRD foram realizadas pelo Laboratório de ensaios, desgaste e materiais do IPN. Neste trabalho foi utilizado um difractor de raios-X, da Rigaku, modelo Smartlab, equipado com uma ampola de raios X com anticátodo de cobre ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) (2.2 kW). Os ensaios foram efetuados em modo convencional (Bragg-Brentano, θ - 2θ), num intervalo de difração compreendido entre 5° e 70° com passo de $0,01^\circ$, velocidade de $1^\circ/\text{min}$ e rotação 10 rpm. A tensão de aceleração utilizada foi de 40 kV e a intensidade de corrente de 50 mA. As amostras foram analisadas na forma de

pó fino. A identificação e indexação das fases foram efetuadas recorrendo às fichas ICDD (International Centre for Diffraction Data).

No âmbito do trabalho desta tese, foram efetuados ensaios de XRD, quer às matérias-primas (cimento e escória), quer aos produtos de reação resultantes das diferentes vias de valorização.

3.2.1.5 Ensaio de lixiviação

Tendo em consideração a natureza do resíduo, efetuaram-se testes para avaliar a lixiviação de substâncias potencialmente nocivas para o ambiente e para a saúde humana.

Para este efeito, foi produzido um eluato laboratorial, de acordo com a norma EN 12457-4:2002, colocando o resíduo em contacto com água ultrapura (L/S=10 l/kg) sob agitação contínua (Rotax, 10 rpm) durante 24 h (Figura 3.3).

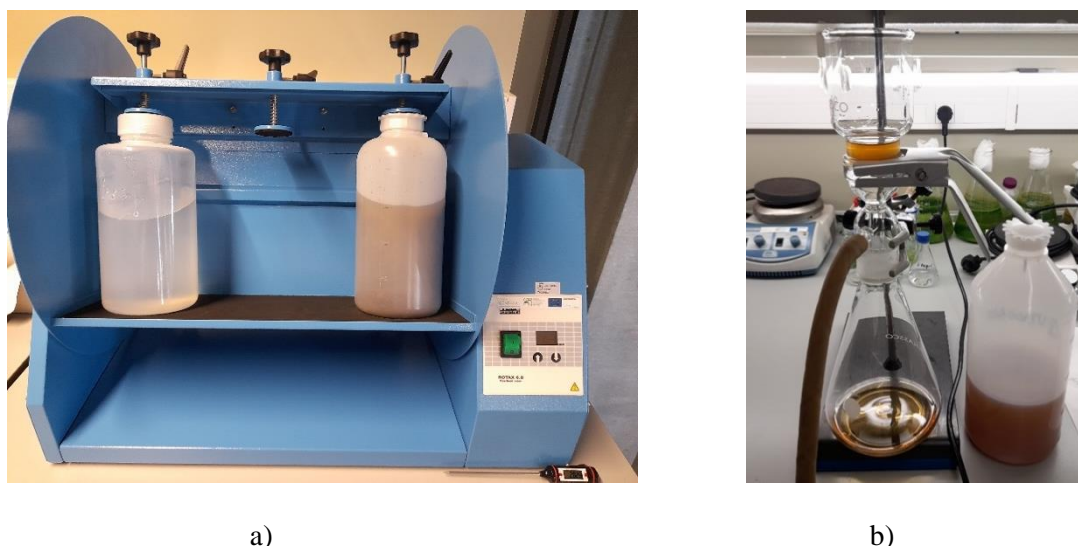


Figura 3.3- Registo fotográfico da preparação do Eluato: a) etapa de contacto; b) etapa de filtração.

O eluato foi, posteriormente, analisado, tendo em consideração os parâmetros indicados nas Tabela 2 da Parte B do Anexo II do Regime jurídico da deposição de resíduos em aterro (Decreto-Lei n.º 102-D/2020, de 10 de dezembro, alterado por Decreto-Lei n.º 52/2021, de 10 de agosto). Adicionalmente, foram determinados os parâmetros indicados na Tabela 3 da Parte B do Anexo II do Regime jurídico da deposição de resíduos em aterro (Decreto-Lei n.º 102-D/2020, de 10 de dezembro, alterado por Decreto-Lei n.º 52/2021, de 10 de agosto).

3.2.1.6 Propriedades Pozolânicas

Uma pozolana é definida como um material silicioso e aluminoso que, quando finamente dividido e na presença de humidade, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio para formar compostos com propriedades ligantes. Para testar a pozolanicidade da escória, recorreu-se a um método adaptado da norma EN 196-5 (teste de Frattini). Para o efeito, foram preparadas

amostras de teste com 20 g, 80% de CEM I 42,5 (fornecido pela Secil) e 20% de escória, às quais foram adicionados 100 ml de água. Paralelamente, foram preparadas amostras de controlo, contendo (i) 20g de cimento CEM I 42,5 e (ii) 80% de cimento CEM I 42,5 e 20% de metacaulino (MK), uma pozolana conhecida. As várias amostras foram condicionadas a 40 °C durante 8 e 15 dias. Findo esse tempo, as amostras foram filtradas e o respetivo filtrado analisado, determinando-se a concentração de [OH⁻] por titulação com HCl, usando como indicador o alaranjado de metilo. De seguida, após ajuste do pH a 12,5, a concentração de [CaO] foi determinada por titulação com solução de EDTA, usando como indicador a mistura de Patton e Reeders (Figura 3.4). Os resultados são apresentados como um gráfico da concentração em ião cálcio (expresso como óxido de cálcio) em função da concentração em ião hidroxilo. A curva de concentração de saturação em ião cálcio pode ser matematicamente expressa no intervalo de 45 a 90 mmol/l de concentração de [OH⁻] (Donatello et al., 2010). Resultados obtidos acima desta curva indicam ausência de atividade pozolânica, ao passo que resultados abaixo da mesma indicam remoção de Ca²⁺ da solução, fenómeno atribuído a atividade pozolânica.

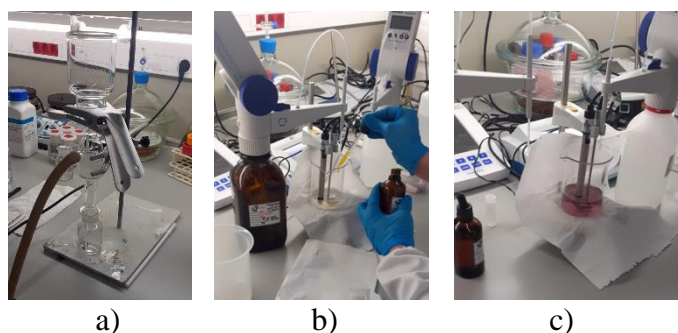


Figura 3.4- Análise da atividade pozolânica: a) filtração das amostras em vácuo; b) titulação com HCl; e c) titulação com EDTA.

3.2.1.7 Determinação do calor de hidratação

As reações de hidratação do cimento Portland são exotérmicas, isto é, são acompanhadas da libertação de calor. Assim, para avaliar o efeito da escória nas reações de hidratação do cimento Portland, preparam-se pastas com um cimento de referência, incorporando quantidades crescentes de escória, e seguindo a libertação de calor por calorimetria isotérmica. Neste estudo foi utilizado um calorímetro isotérmico, Calmetrix I-Cal Ultra, com 4 canais (Figura 3.5), e o método descrito na norma ASTM C1702.

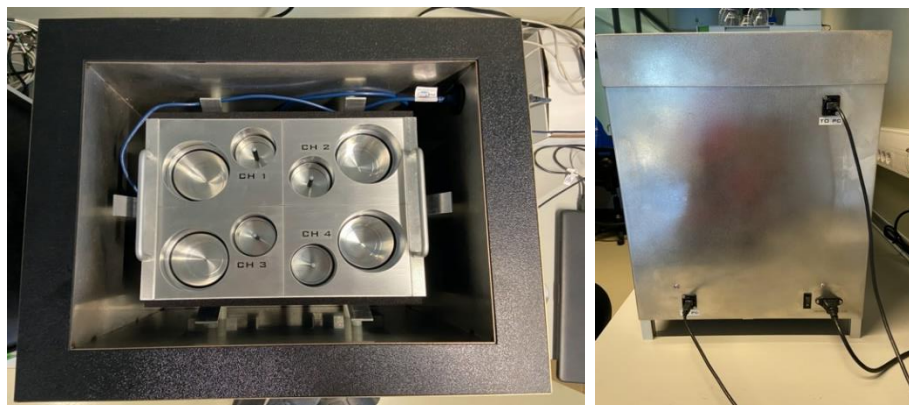


Figura 3.5- Registro fotográfico do calorímetro isotérmico, Calmetrix I-Cal Ultra.

A escória foi incorporada nas pastas cimentícias através da substituição do cimento em 5, 10, 15 e 20 % (em massa), de acordo com o indicado no Quadro 3.2. Um cimento CEM I 42,5 fornecido pela Secil, foi selecionado, de modo a garantir um alto teor de clínquer nas pastas cimentícias. Uma pasta sem incorporação de escória (0%) foi preparada como referência. Todos os ensaios foram realizados em duplicado.

O calorímetro e os materiais utilizados na determinação do calor de hidratação foram mantidos no laboratório, a $23 \pm 1,0$ °C, durante 24 h antes de cada análise. A quantidade de precursor (cimento+ escória) foi de 40,0 g, ao passo que a quantidade de água foi de 20,0 g. De modo a evitar que a temperatura da água interferisse com os resultados do ensaio, a água foi pesada previamente e armazenada nas células de ensaio do calorímetro a $23 \pm 0,2$ °C durante, pelo menos, 2 h antes de iniciar o ensaio.

Quadro 3.2-Composição (em massa) das pastas usadas no estudo de calorimetria.

Mistura	CEM I 42.5 (g)	EAF (g)	Água (g)
CH_CEM42.5 (referência)	40	0	20
CH_CEM42.5_5%EAF	38	2	20
CH_CEM42.5_10%EAF	36	4	20
CH_CEM42.5_15%EAF	34	6	20
CH_CEM42.5_20%EAF	32	8	20

O fluxo de calor libertado por cada célula de ensaio foi registado ao longo do tempo e os resultados analisados em termos de velocidade e extensão da reação.

3.2.2 Produção de misturas à base de cimento e escória EAF

3.2.2.1 Misturas com substituição parcial do cimento

A vantagem de reduzir o teor de cimento Portland em argamassas justifica-se como forma de reduzir a pegada de carbono associada à produção do cimento, em especial do clínquer, principal componente. Com o objetivo de conhecer o potencial da escória como substituto parcial do cimento realizaram-se argamassas com areia natural rolada, em que se substituiu o cimento em diferentes percentagens. As proporções escolhidas para a substituição de cimento por escória foram as seguintes: 0%, 5%, 10%, 15% e 20%, tal como descrito no Quadro 3.3. Foram realizadas pequenas correções à massa de areia e água em função do teor de humidade da areia.

Quadro 3.3- Composição (em percentagem) das argamassas com substituição parcial de cimento.

Mistura	CEM I 42.5 (g)	Escória moída (g)	Areia (g)	Água (g)
MCS_0%EAF	450,00	0,00	1350	225
MCS_5%EAF	427,50	22,50	1350	225
MCS_10%EAF	405,00	45,00	1350	225
MCS_15%EAF	382,50	67,50	1350	225
MCS_20%EAF	360,00	90,00	1350	225

Para este efeito foram preparados prismas de 40 mm x 40 mm x 160 mm em triplicado. As misturas foram preparadas numa misturadora de laboratório, transferidas para moldes de aço e compactadas com compactador automático. Os prismas foram, então, curados em sacos de plástico, sendo desmoldados após 24 horas, e de seguida foram colocados a curar num tanque com água a cerca de 20°C, até à data de ensaio. Os provetes foram ensaiados à compressão e à flexão aos 7 e 28 dias de idade. Um esquema da preparação dos provetes é apresentado na Figura 3.6.

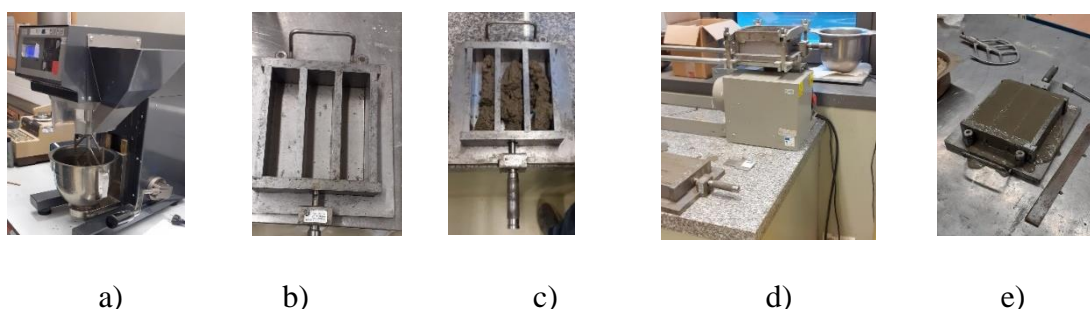


Figura 3.6- Registo fotográfico da produção de prismas de argamassas com substituição parcial do cimento por escória EAF: a) misturadora de laboratório; b) moldes; c) transferência das misturas para os moldes de aço; d) compactação da mistura; e) estado final

3.2.2.2 Misturas Ativadas Alcalinamente

A ativação alcalina é a designação que, tipicamente, se dá ao processo de tratamento de materiais contendo aluminatos e silicatos (percursores) por via alcalina (ativadores) para formação de novos materiais aglutinados com resistência mecânica. Este tipo de ativação poderá permitir obter produtos de construção que evitam totalmente a utilização de cimento, ainda com resistência suficiente para determinadas aplicações. Para avaliar o potencial da escória EAF ativada alcalinamente, produziram-se misturas com a escória moída e com a escória granulada como agregado.

As quantidades de escória moída e escória granulada foram mantidas na mesma proporção do cimento e da areia, utilizada na argamassa de referência sem escória (MSC_0%EAF) da secção anterior. As proporções de ativador alcalino e escória foram, por sua vez, variadas (1:5, 1:6), tal como descrito na Quadro 3.4. A segunda mistura foi efetuada no sentido de diluir o ativador e verificar se essa alteração iria afetar o comportamento da mistura. Uma mistura não contendo ativador alcalino foi, ainda, preparada como controlo (0:1). Pequenas correções foram realizadas à massa de areia e água, função do teor de humidade da areia.

Quadro 3.4- Composição (em massa) das misturas de escória ativada alcalinamente.

	Escória moída (g)	Escória Granulada (g)	Ativador (g)	Água (g)
AA_1Na ₂ SiO ₃ :5EAF	450	1350	360	0
AA_1Na ₂ SiO ₃ :6EAF	450	1350	300	60
AA_0Na ₂ SiO ₃ :1EAF	450	1350	0	360

À semelhança do ponto anterior, foram preparados prismas de 40 mm x 40 mm x 160 mm em duplicado. As misturas foram preparadas numa misturadora de laboratório e transferidas para moldes de madeira (de modo a evitar o ataque químico dos moldes de aço). As mesmas foram compactadas, aplicando uma carga de 16 toneladas, e armazenados numa estufa a 60°C durante 24h, sendo depois armazenados num laboratório com humidade e temperatura controladas até aos 7 e 28 dias, em que foram ensaiados à compressão e à flexão. Foi efetuado o controlo da massa dos provetes por pesagem dos moldes antes da compactação. Um esquema da preparação dos provetes é apresentado na Figura 3.7.

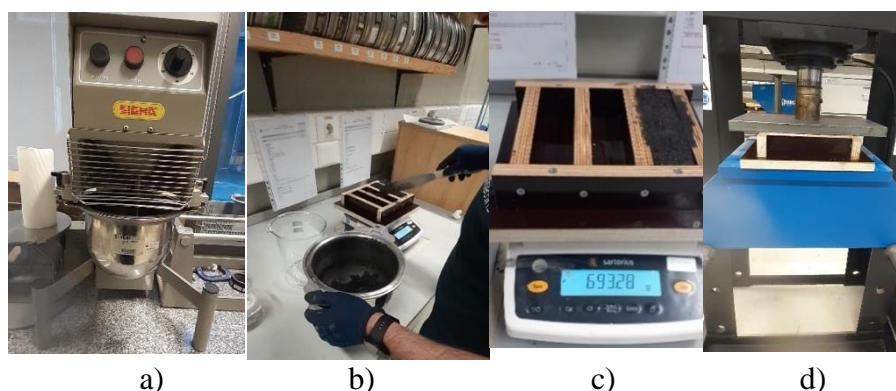


Figura 3.7-Preparação dos provetes por ativação alcalina: a) misturadora de laboratório; b) e c) controle de massa dos provetes; d) compactação das misturas.

3.2.2.3 Misturas sujeitas a Carbonatação Acelerada

A carbonatação acelerada está descrita como uma operação que influencia positivamente o processo de cura de materiais de base cimentícia, através da substituição parcial da atmosfera por CO₂. Como já foi referido no capítulo 2, a carbonatação acelerada da escória pode ser uma via para a sua valorização como material de construção. No âmbito deste trabalho, foram preparadas misturas para serem submetidas a carbonatação acelerada.

Neste caso, as quantidades de cimento e escória foram variadas (100% CEM42.5, 100% EAF e 50% CEM42.5 para 50% EAF), tal como descrito no Quadro 3.5, de forma a perceber o efeito da carbonatação em misturas contendo apenas cimento, apenas escória e cimento e escória. Na mistura com 100% de cimento utilizou-se a areia natural rolada 0/4. Esta mistura serviu como referência. Tal como nas misturas descritas no ponto anterior, nas misturas contendo escória a areia foi parcialmente substituída por escória granulada (na mesma proporção que a escória moída substituiu o cimento). Foram realizadas pequenas correções à massa de areia e água, função do teor de humidade da areia.

Quadro 3.5- Composição (em massa) das misturas com carbonatação acelerada.

	Cimento	Escória moída (g)	Areia (g)	Escória granulada (g)	Água (g)
CA_100%CEM42.5	450	0	1350	0	225
CA_100%EAF	0	450	0	1350	225
CA_50%CEM42.5_50%EAF	225	225	675	675	225

À semelhança dos pontos anteriores, foram então preparados prismas de 40 mm x 40 mm x 160 mm em duplicado. As misturas foram preparadas numa misturadora de laboratório e

transferidas para moldes de aço. As mesmas foram compactadas com o compactador automático, sendo depois armazenados numa câmara climática (60°C e 90%HR- Figura 3.9) com atmosfera parcialmente substituída por CO₂ (70%) durante 7 dias. Parte dos provetes foram desmoldados ao fim de 7 dias e ensaiados à compressão e à flexão. No restante tempo de cura até aos 28 dias, antes de serem ensaiados à compressão e à flexão, os restantes prismas foram mantidos num tanque de água até à data de ensaio. Na Figura 3.8. apresenta-se um esquema da preparação dos provetes.

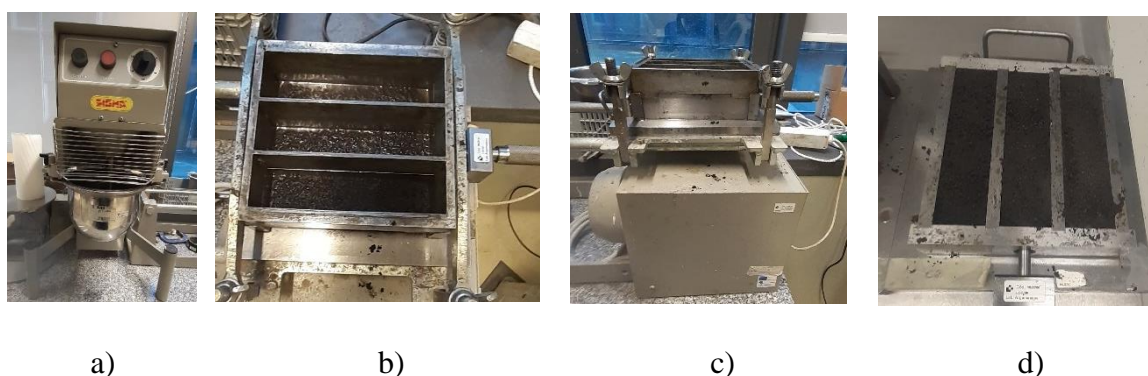


Figura 3.8- Registo fotográfico da produção de prismas de argamassas com substituição parcial do cimento por escória EAF: a) misturadora de laboratório; b) transferência das misturas para os moldes de aço; c) compactação da mistura; d) estado final da mistura



Figura 3.9- Câmara de Carbonatação

3.2.3 Caracterização mecânica das misturas à base de cimento e escória EAF

3.2.3.1 Compressão e Flexão

Considerou-se que a caracterização mecânica de pequenos provetes das misturas poderia ser uma das metodologias que permitiria avaliar o comportamento da escória, de forma objetiva, seja como substituto parcial do cimento, seja como material ativado alcalinamente ou através

de carbonatação acelerada. A resistência à compressão e à flexão está diretamente relacionada com a compacidade e a estrutura interna das misturas endurecidas.

Os ensaios de compressão e flexão foram realizados nos provetes resultantes das misturas das várias vias de valorização da escória (MSC, AA e Carbonatação Acelerada), como indicado no Quadro 3.1.

Para a determinação da resistência à flexão e à compressão das misturas usaram-se os prismas com as dimensões (40x40x160) mm. No ensaio de flexão, o provete é apoiado em dois suportes próximos das extremidades. Após isso, o provete é submetido à aplicação de uma carga pontual crescente na região central em relação aos apoios, até se atingir a rotura, conforme a Figura 3.10.



Figura 3.10- Ensaios de Flexão

A resistência à flexão, R_F , em N/mm^2 (ou Mpa), obtém-se através da expressão (7):

$$R_F = 1,5 \times \frac{F \times l}{b \times d^2} \quad (7)$$

em que F é a força máxima aplicada em [N], l é a distância entre os suportes (100 mm), b é a largura do provete (40 mm) e d é a espessura do do provete (40 mm).

O ensaio mecânico de compressão é realizado em cada uma das metades resultantes do ensaio de flexão. Aplica-se, numa área de $(40 \times 40) \text{ mm}^2$, uma carga crescente até atingir a rotura do provete, como demonstrado na Figura 3.11. A resistência à compressão, R_C , em N/mm^2 , é obtida através da equação (8):

$$R_c = \frac{F}{A} \quad (8)$$

em que F é força máxima em [N] e A é área de carga (1600 mm^2).

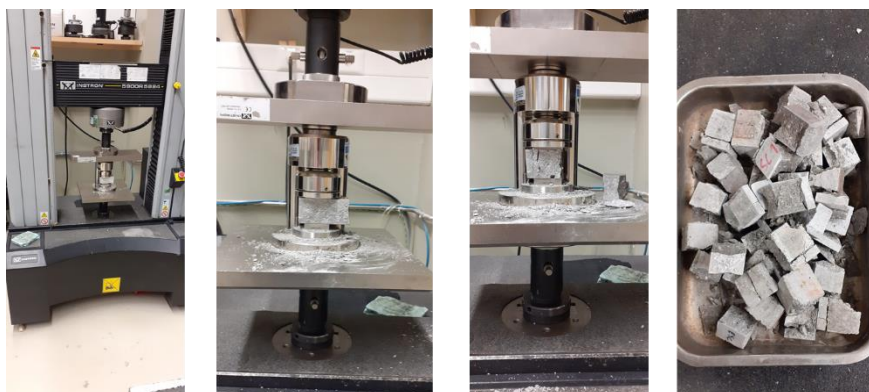


Figura 3.11- Ensaio de Compressão

3.2.3.2 Módulo de elasticidade dinâmico

Os ensaios para determinar a resistência à flexão e compressão dos provetes são ensaios destrutivos, o que impede de usar os mesmos provetes para a determinação de outras propriedades. Por este motivo decidiu-se realizar um ensaio não destrutivo apenas nas argamassas com substituição parcial de cimento e verificar se existia alguma relação dos resultados obtidos com os resultados dos ensaios mecânicos. Optou-se por determinar o módulo de elasticidade dinâmico das argamassas e verificar a sua relação com os resultados da resistência à compressão. O ensaio para determinar o módulo de elasticidade dinâmico é um ensaio não destrutivo que usa ultrassons (Figura 3.12). O equipamento utilizado foi uma unidade de pulso/recetor comercial portátil Pundit Lab+ utilizada para gerar e receber impulsos ultrassónicos. Foram utilizados dois pares de transdutores de ondas P e S, com frequências nominais de 54 kHz e 250 kHz, respetivamente. O transdutor que emite as ondas ultrassónicas é colocado num topo do provete e o transdutor recetor é colocado no outro topo do provete. Foi utilizado um gel acoplante para facilitar a transmissão da energia entre os transdutores e o provete. O equipamento regista o sinal recebido ao longo do tempo. Identifica-se o instante de chegada de cada onda, e como o comprimento do provete é conhecido, determina-se a velocidade de propagação das ondas P e S. Com estas velocidades determinou-se o coeficiente de Poisson (μ), em [GPa], através da equação (9) e o Módulo de elasticidade (E), [GPa], através da equação (10):

$$\mu = \frac{Vp^2 - 2Vs^2}{2(Vp^2 - Vs^2)} \quad (9)$$

$$E = 2\rho Vs^2(1 + \mu) \quad (10)$$

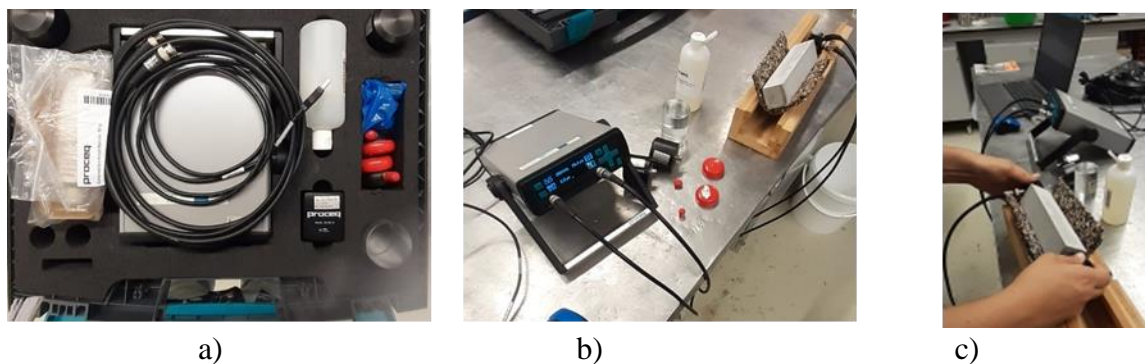


Figura 3.12- Registo fotográfico da determinação do módulo de elasticidade dinâmico: a) equipamento geral; b) unidade de pulso/recetor comercial portátil Pundit Lab+; c) execução do ensaio;

4 RESULTADOS

4.1 Caracterização da escória EAF

4.1.1 Análise Granulométrica

Na Figura 4.1 apresenta-se a curva granulométrica da escória granulada.

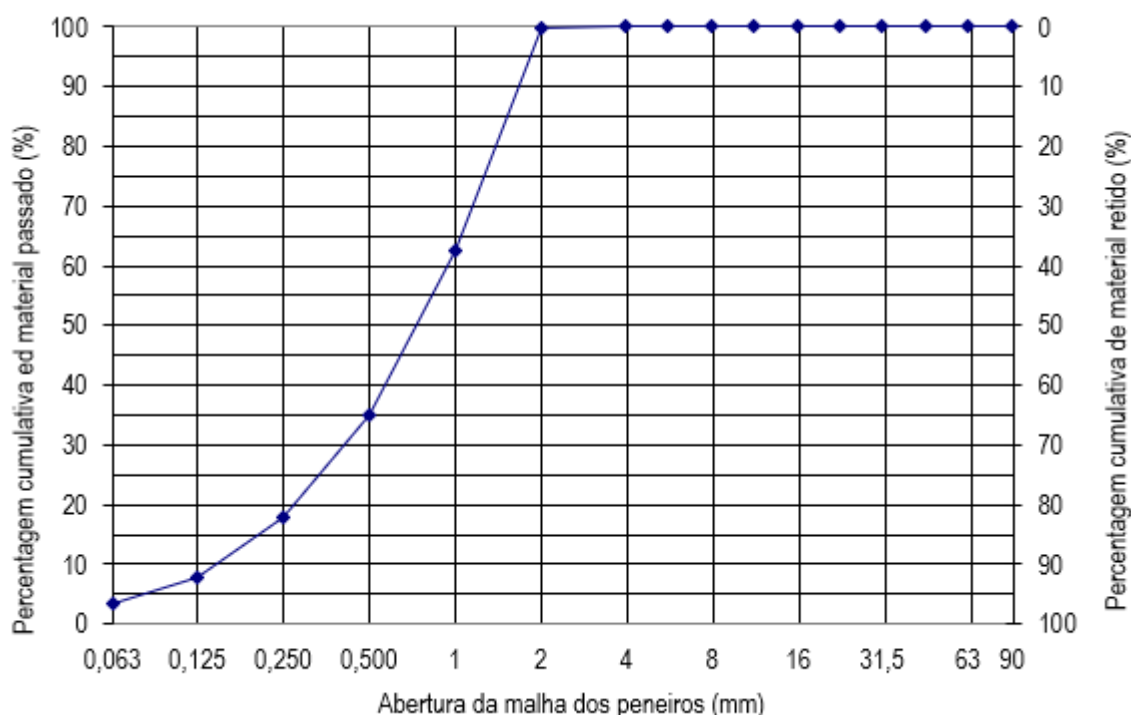


Figura 4.1- Curva granulométrica da escória granulada

Visto que a escória foi crivada num peneiro de 2 mm, a percentagem de material passado neste peneiro corresponde a 100%. Verifica-se que existem 3,42% de partículas com dimensões inferiores a 0,063 mm, que corresponde à malha mais fina dos peneiros usados. Uma síntese dos resultados obtidos pode ser visualizada no Quadro 4.1.

Quadro 4.1- Curva granulométrica da escória granulada

Dimensão das aberturas do peneiro (mm)	Massa de material retido (kg)	Percentagem de material retido	Percentagem cumulativa de material passado
2	0	0 ± 1	99,90%
1	0,10021	37 ± 1	62,54%
0,5	0,07389	28 ± 1	35,00%
0,25	0,04587	17 ± 1	17,90%
0,125	0,02687	10 ± 1	7,88%
0,063	0,01196	4,5 ± 0,1	3,42%
P (<0,063)	0,0005	---	---

4.1.2 Baridade, Massa Volúmica e Absorção de água

Apresentam-se no Quadro 4.2 os resultados da caracterização da escória granulada de EAF, no que respeita à baridade, percentagem de vazios, massa volúmica e absorção de água.

Quadro 4.2- Caracterização da escória granulada

Propriedades	Resultados
Baridade média (g/cm ³)	1,76
Percentagem de vazios (%)	34,57
Massa volúmica das partículas secas em estufa (g/cm ³)	2,69
Absorção de água após imersão (24 horas), W [%]	10,2

A massa volúmica das partículas secas é ligeiramente superior à da areia 0/4 (determinada previamente no âmbito de outros trabalhos, 2,64 (g/cm³), bem como a baridade (1,51 g/cm³).

Também se pode observar que a escória possui uma absorção de água elevada, o que está de acordo com a literatura. E em comparação com a absorção de água da areia 0/4, 0,1%, a absorção de água da escória é muito superior.

4.1.3 Composição química (Fluorescência de raios-X)

Como previamente indicado, recorreu-se à fluorescência de raios X para determinar a composição química (elementar) da escória EAF. Apresenta-se na Figura 4.2 o espectro obtido.

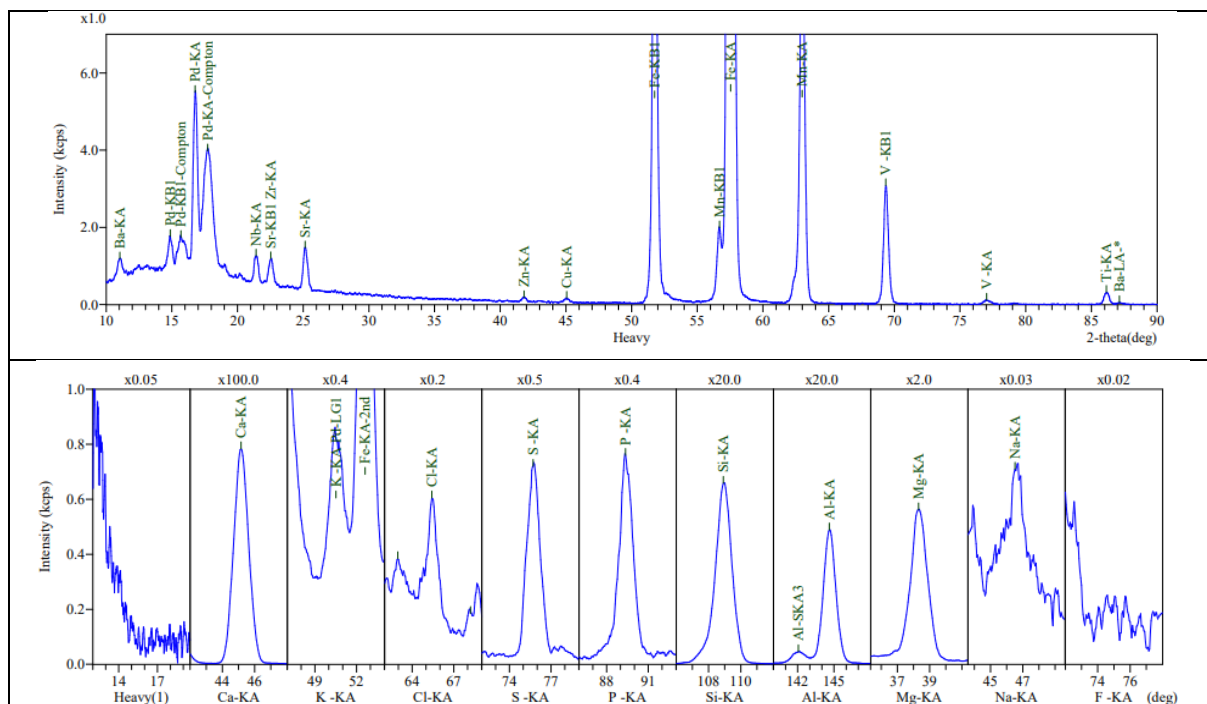


Figura 4.2- Espectro da Escória EAF

Os espectros obtidos foram interpretados com base num método de parâmetros fundamentais, obtendo-se a composição química apresentada na Quadro 4.3.

Quadro 4.3- Composição Química

Componente	%(m/m)
Na ₂ O	0.170
MgO	5.50
Al ₂ O ₃	9.69
SiO ₂	16.5
P ₂ O ₅	0.333
SO ₃	0.237
CaO	30.1
TiO ₂	0.715
V ₂ O ₅	0.131
MnO	5.67
Fe ₂ O ₃	30.4
BaO	0.244

É possível observar que esta é constituída, maioritariamente, por cálcio, ferro, silício, alumínio, manganês e magnésio, mas também por outros elementos em quantidades menores, tais como enxofre, titânio, bário, etc. As percentagens de óxidos de ferro, óxidos de cálcio, óxidos de silício e óxidos de alumínio encontram-se dentro dos intervalos referidos no trabalho de Hafez et al., 2021 para a escória de arco de forno elétrico.

4.1.4 Estrutura fásica (Difração de raios-X)

Com vista a complementar a caracterização química efetuada com recurso à fluorescência de raios X, efetuou-se a tentativa de identificação das principais fases cristalinas presentes no cimento e na escória EAF. Apresentam-se na Figura 4.3 os respetivos difratogramas.

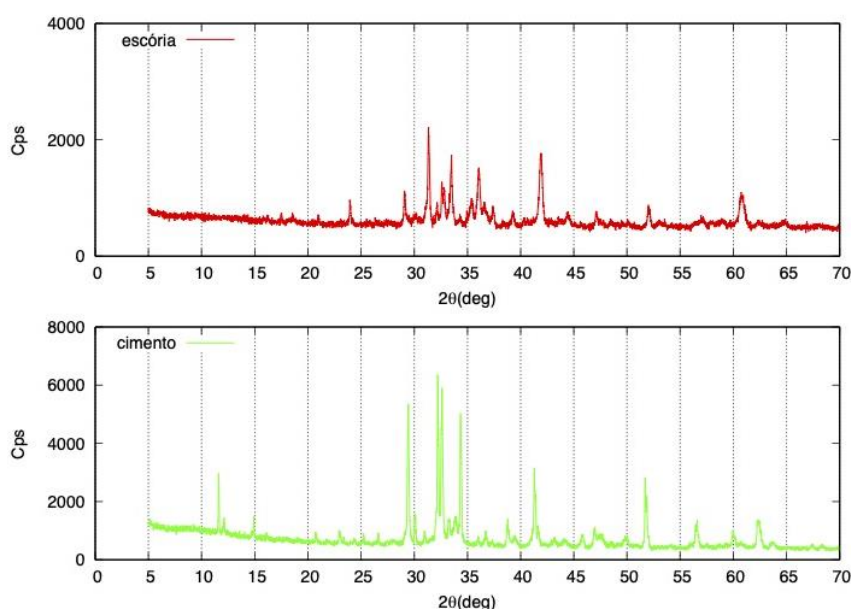


Figura 4.3- Difratogramas

Com base no conhecimento da natureza dos materiais e na informação constante das bibliotecas do ICDD (<https://www.icdd.com/pdfsearch/>), foi efetuada uma tentativa de indexação fásica do cimento (Quadro 4.4) e da escória (Quadro 4.5)

Quadro 4.4- Indexação física do cimento

ICDD	Nome do composto	Fórmula química
01-086-0402	Hatrurite	Ca ₃ SiO ₅
01-083-0460	Larnite	Ca ₂ (SiO ₄)
01-083-2465	Quartz	SiO ₂
01-074-1433	Gypsum	Ca(SO ₄)(H ₂ O) ₂
00-030-0226	Brownmillerite	Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₅
00-038-1429	tricalcium aluminate	Ca ₃ Al ₂ O ₆

Quadro 4.5- Indexação física da escória

ICDD	Nome do composto	Fórmula química
00-006-0615	W\Plustite	FeO
00-034-1350	Calcium Magnesium Silicate	Ca ₅ MgSi ₃ O ₁₂
00-049-0442	Calcium Silicate	Ca ₃ SiO ₅
01-075-1610	Magnetite	Fe ₃ O ₄
01-077-1113	Gehlenite	Ca ₂ Al(AlSiO ₇)

4.1.5 Ensaio de lixiviação (libertação de substâncias perigosas)

Resultados do ensaio de lixiviação (Quadro 4.6), comparando com os valores máximos admissíveis pelo Decreto-Lei 102-D/2020 de 10 de dezembro (aterro de inertes) para aterro de inertes.

Quadro 4.6- Resultados do ensaio de lixiviação

Parâmetro	Limite de quantificação (LQ)	Resultado	Unidades	Valores máximos pelo DL 102-D/2020 de 10 de dezembro (aterro de inertes)
pH (25°C)	---	10.1	Unidades de pH	---
Condutividade elétrica, 25°C	---	0.119	mS/cm	---
Cloreto	40	<LQ	mg/kg	800
Fluoreto	4	10	mg/kg	10
Sulfato	40	64	mg/kg	1000
Índice de fenol	0.5	<LQ	mg/kg	1
SDT	1000	1070	mg/kg	4000

As	0.1	<LQ	mg/kg	0.5
Ba	5.0	<LQ	mg/kg	20
Cd	0.01	<LQ	mg/kg	0.04
Cr	0.2	<LQ	mg/kg	0.5
Cu	0.4	<LQ	mg/kg	2
Hg	0.01	<LQ	mg/kg	0.01
Mo	0.2	<LQ	mg/kg	0.5
Ni	0.1	<LQ	mg/kg	0.4
Pb	0.1	<LQ	mg/kg	0.5
Sb	0.02	<LQ	mg/kg	0.06
Se	0.02	<LQ	mg/kg	0.1
Zn	0.2	<LQ	mg/kg	4
Carbono orgânico dissolvido (COD)	250	<LQ	mg/kg	500
Carbono orgânico total (COT)	250	<LQ	mg/kg	30000
Óleo Mineral C10-C40	100	<LQ	mg/kg	500
BTEX				
Benzeno	0.10	<LQ	mg/kg	1
Tolueno	0.10	<LQ	mg/kg	1
Etilbenzeno	0.10	<LQ	mg/kg	1
m- e p-Xileno	0.20	<LQ	mg/kg	2
o-Xileno	0.10	<LQ	mg/kg	1
PCB				
PCB 28	0.050	<LQ	mg/kg	0.14
PCB 52	0.050	<LQ	mg/kg	0.14
PCB 101	0.050	<LQ	mg/kg	0.14
PCB 118	0.055	<LQ	mg/kg	0.14
PCB 138	0.050	<LQ	mg/kg	0.14
PCB 153	0.051	<LQ	mg/kg	0.14
PCB 180	0.050	<LQ	mg/kg	0.14
PAH				
Acenafteno	0.51	<LQ	mg/kg	1.875
Acenaftileno	0.51	<LQ	mg/kg	1.875
Antraceno	0.51	<LQ	mg/kg	1.875
Benzo(a)antraceno	0.51	<LQ	mg/kg	1.875
Benzo(a)pireno	0.52	<LQ	mg/kg	1.875
Benzo(b)fluoranteno	0.50	<LQ	mg/kg	1.875
Benzo(g,h,i)perileno	0.51	<LQ	mg/kg	1.875
Benzo(k)fluoranteno	0.51	<LQ	mg/kg	1.875
Criseno	0.50	<LQ	mg/kg	1.875
Dibenzo(a,h)antraceno	0.50	<LQ	mg/kg	1.875
Fenantreno	0.50	<LQ	mg/kg	1.875
Fluoranteno	0.51	<LQ	mg/kg	1.875
Fluoreno	0.51	<LQ	mg/kg	1.875
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0.51	<LQ	mg/kg	1.875
Naftaleno	0.51	<LQ	mg/kg	1.875
Pireno	0.51	<LQ	mg/kg	1.875

Os resultados obtidos são indicadores de uma baixa lixiviação de potenciais substâncias perigosas.

4.1.6 Pozolanicidade

Através da Figura 4.4, pode-se visualizar que a escória não apresenta características pozolânicas. Uma vez que se encontra acima da curva de concentração de saturação em ião cálcio. O metacaulino (usado como controlo positivo), por sua vez, demonstrou, nas mesmas condições de ensaio, ter propriedades pozolânicas. O clínquer por sua vez revela não ter propriedades pozolânicas.

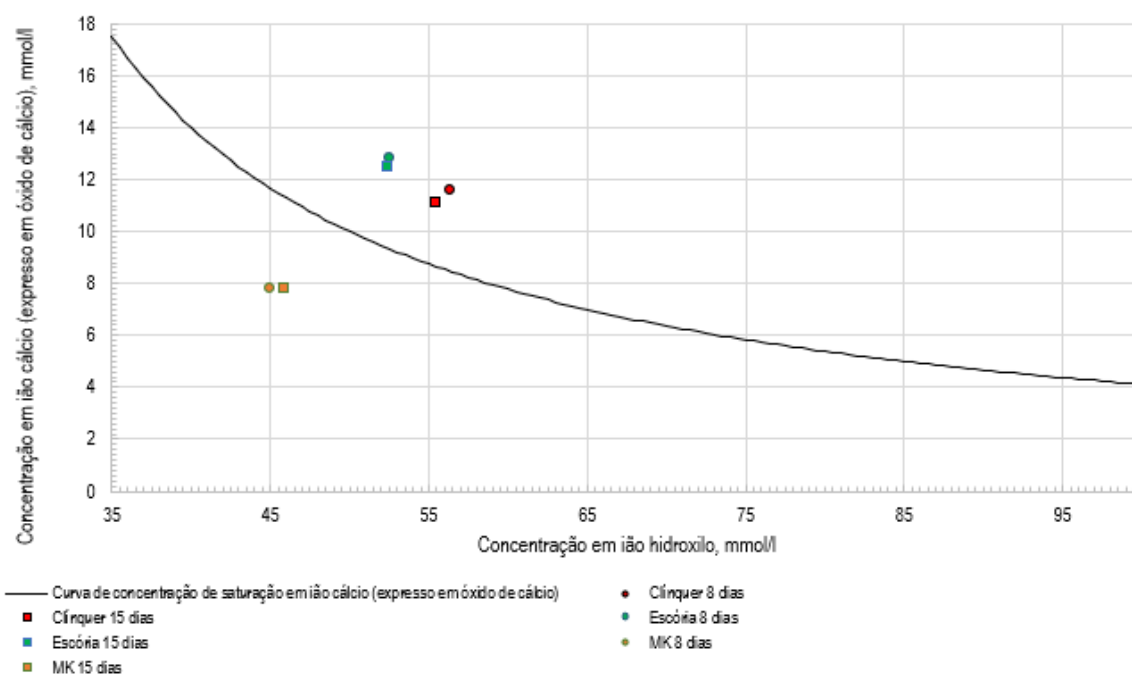


Figura 4.4- Resultados do teste Frattini

4.1.7 Calor de hidratação (Calorimetria isotérmica)

Representam-se na Figura 4.5 as curvas da potência térmica resultante das reações que ocorreram dentro das células do calorímetro isométrico, bem como as respetivas curvas de libertação de calor. Note-se que os resultados foram normalizados com base na quantidade de cimento utilizada.

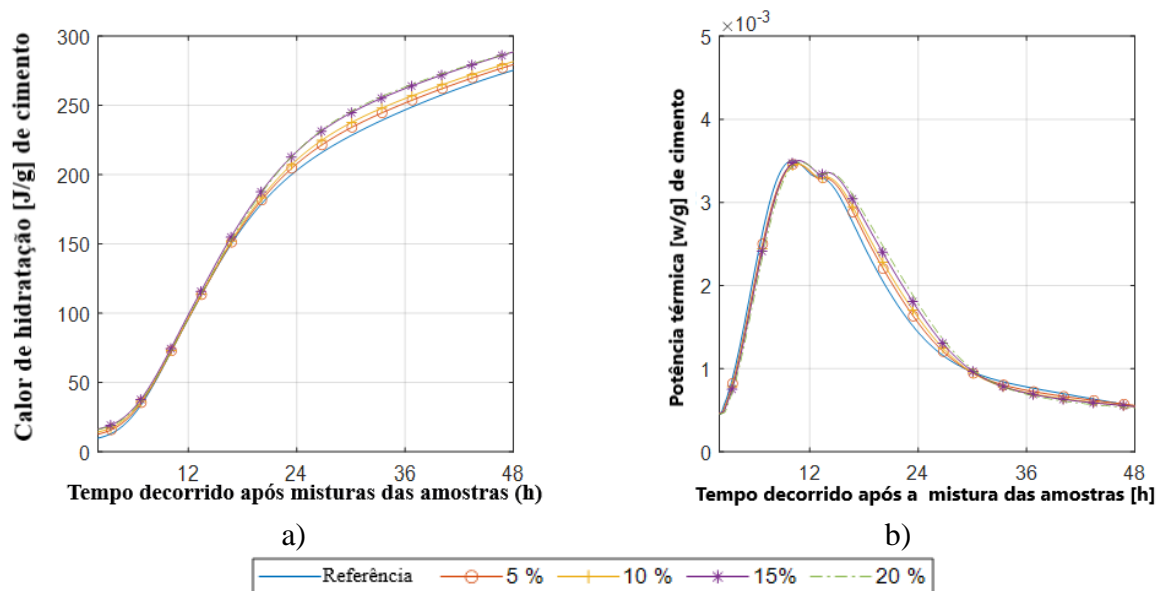


Figura 4.5- Resultados de calorimetria isotérmica: a) Calor de hidratação por unidade de massa de cimento b) Potência térmica por unidade de massa de cimento;

É possível, assim, observar que a quantidade de calor libertado ao fim de 48h aumenta com a incorporação de escória, variando entre 7% e 31% para 5% e 20% de escória, respetivamente. Adicionalmente, é possível observar que o *setting time* (tempo de presa) também aumenta com a incorporação de escória, variando este entre 0,39h e 1h para 5% e 20% de escória, respetivamente. Apresentam-se na Quadro 4.7 os resultados obtidos em termos de calor libertado e *setting time* para as diferentes percentagens de incorporação de escória.

Quadro 4.7- Calor libertado e Setting time

Mistura	Calor de hidratação (J/g de cimento)	Varição de calor relativamente à referência (%)	Setting time (h)	Atraso relativamente à referência (h)
CH_CEM42.5 (referência)	276,3	-	10,03	-
CH_CEM42.5_5%EAF	294,2	107	10,42	0,39
CH_CEM42.5_10%EAF	313,0	113	10,71	0,68
CH_CEM42.5_15%EAF	339,6	123	10,76	0,73
CH_CEM42.5_20%EAF	361,1	131	11,04	1,01

4.2 Caracterização das misturas

4.2.1 Misturas com substituição parcial do cimento

Nas Figura 4.6 e Figura 4.7 apresentam-se os resultados dos ensaios à compressão e à flexão em provetes com 7 e 28 dias de idade.

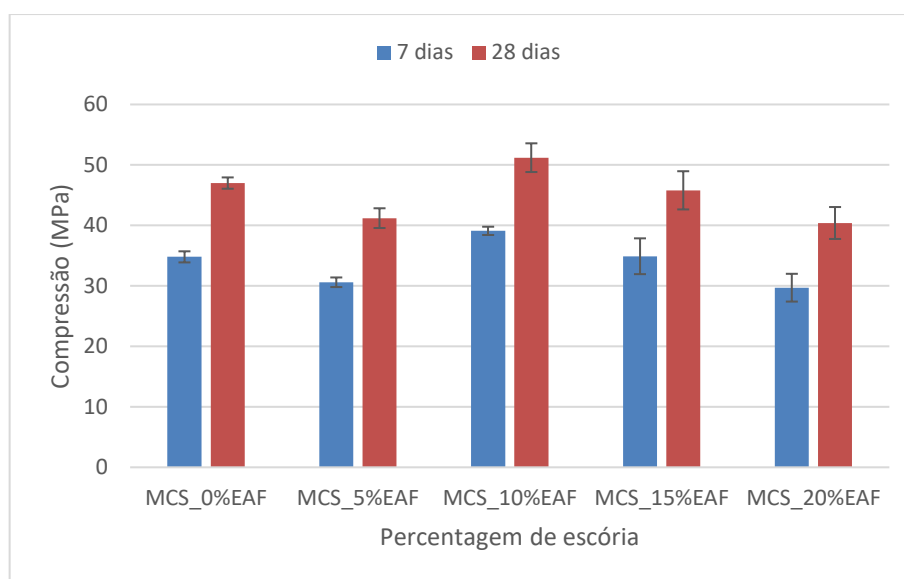


Figura 4.6- Resultados da resistência à compressão aos 7 dias e 28 dias de idade, para as misturas sujeitas à substituição parcial de cimento

Constata-se, assim, que no final dos 28 dias todas as composições apresentam uma resistência à compressão maior que 40 MPa, sendo estas resistências 31% a 36% superiores do que aquelas registadas aos 7 dias. A mistura contendo 10% de escória apresentou os melhores resultados tanto aos 7 dias como aos 28 dias, atingindo uma resistência à compressão de 39,1 MPa e 51,2 MPa, respetivamente. Neste caso, o aumento de resistência aos 28 dias relativamente à mistura de referência (0% de escória) foi de 8,9%. Pelo contrário, a substituição de cimento por 5%, 15% e 20% de escória conduziu a uma perda de resistência de 12,3%, 2,6% e 14,0%, respetivamente.

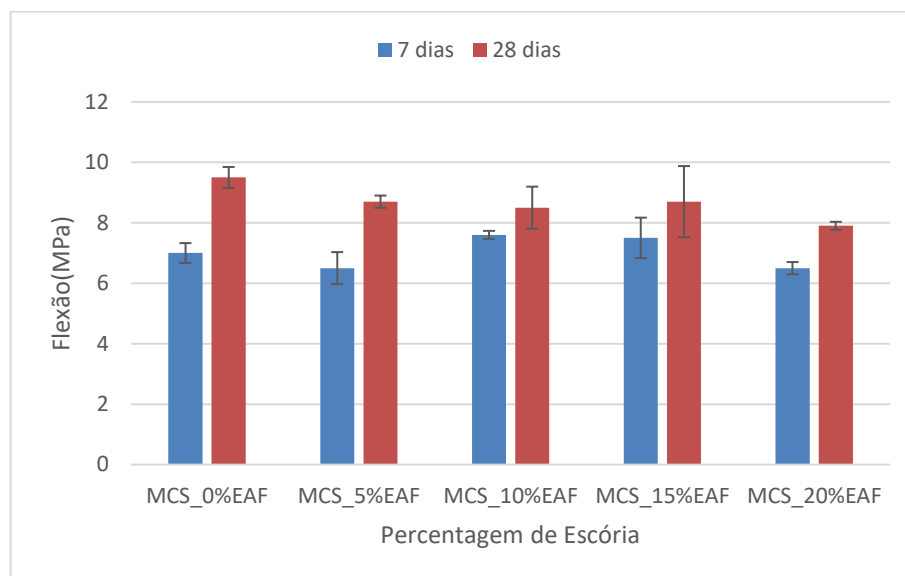


Figura 4.7- Resultados da resistência à flexão aos 7 dias e 28 dias de idade, para as misturas sujeitas à substituição parcial de cimento

Um comportamento semelhante ao observado nos ensaios à compressão pode ser encontrado nos ensaios de resistências à flexão aos 7 dias, com a mistura contendo 10% de escória a apresentar o maior valor de resistência. No entanto, este comportamento não se mantém aos 28 dias de idade, com a mistura de referência a apresentar o maior valor. Observa-se, assim, que para os 28 dias de idade ocorreu uma diminuição da resistência à flexão de 8,4%, 10,5%, 8,4% e 16,8% relativamente à mistura de referência (0% de escória) para percentagens de escória de 5%, 10%, 15% e 20%, respetivamente. Note-se, contudo, que as resistências à flexão são muito baixas em todos casos.

De modo a tentar caracterizar os produtos de reação, efetuaram-se ensaios de difração de raios X sobre pastas contendo a mesma relação de cimento e escória. Apresentam-se na Figura 4.8 e no Quadro 4.8 os difratogramas e a respetiva identificação fásica. Como é possível observar, as variações entre difratogramas são muito discretas, sugerindo que as principais fases cristalinas são as mesmas, independente da presença de escória e da percentagem de substituição de cimento por escória. Entre as fases detetadas, encontram-se vários produtos característicos do cimento hidratado (*e.g.* portlandite, etringite, gesso, etc.), para além do silicato tricálcico (C3S), principal componente do cimento. O facto de, na maioria das amostras, não ser possível observar fases cristalinas características da escória (*e.g.* gahlenite e óxido ferro), sugere que houve dissolução das mesmas durante o processo de hidratação do cimento. Apenas nas amostras contendo maior percentagem de escória (*i.e.* 20%) é possível observar vestígios de fases características da escória (*e.g.* gahlenite), que poderão corresponder a um excesso de escória que não reagiu. Pelo contrário, a maior intensidade dos picos observados com 10% escória poderá significar uma relação ótima, do ponto de vista estequiométrico, entre a

quantidade de cimento e escória, que corrobora com a maior resistência à compressão encontrada para esta mistura. A maior resistência à compressão também poderia ser justificada pela formação de novas fases amorfas (Vázquez Ramonich & Barra, 2001), nomeadamente de silicato de cálcio hidratado (CSH), não detetadas pela técnica. Note-se que a maior libertação de calor no processo de hidratação do cimento com a introdução de escória, observada nos resultados do teste ASTM C1702, sugere que a extensão da reação de hidratação de cimento é maior na presença da escória. Isto deve-se, provavelmente, devido à reação entre o cimento e a escória. Pelo contrário, os resultados obtidos com base no teste de Frattini sugerem que a escória moída não detém propriedade pozolânicas que justifiquem o aumento de resistência à compressão registado.

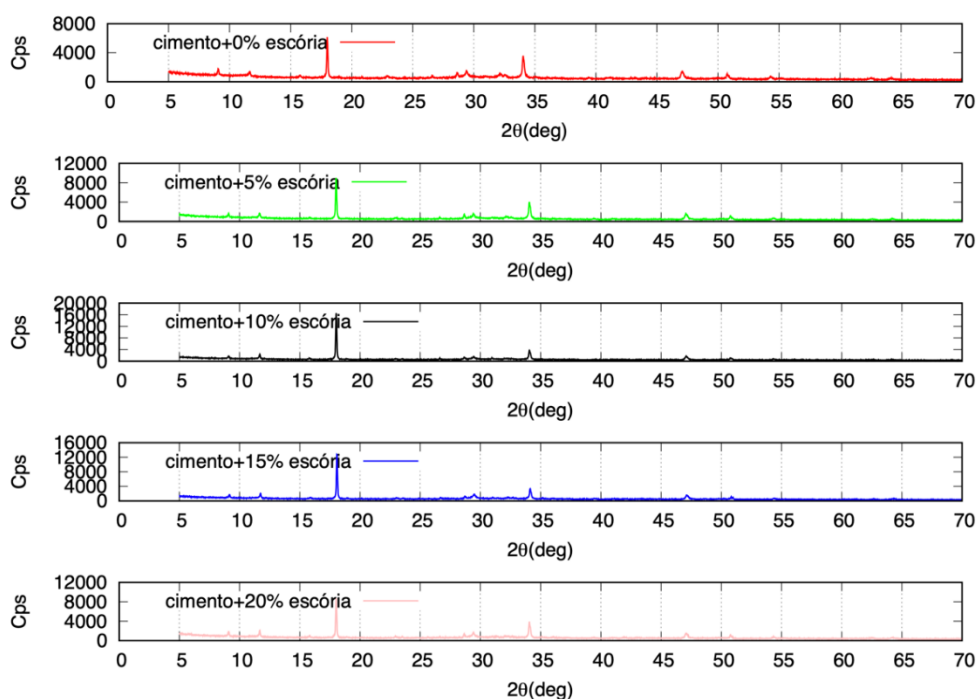


Figura 4.8- Difractograma das pastas de cimento e cimento mais escória

Quadro 4.8- Indexação física das pastas de cimento e cimento mais escória

ICDD	Nome do composto	Fórmula química
01-084-1265	Calcium Hydroxide	Ca(OH) ₂
01-086-0402	Hatruite	Ca ₃ SiO ₅
00-013-0350	Ettringite	Ca ₆ A ₁₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26H ₂ O
01-083-0539	Quartz	SiO ₂
00-033-0311	Gypsum	CaSO ₄ .2H ₂ O

4.2.1.1 Módulo de elasticidade dinâmico

Adicionalmente para caracterizar as misturas obtidas através da substituição parcial de cimento, decidiu-se realizar um ensaio para determinar o módulo de elasticidade dinâmico, como referido no Quadro 3.1 e no Capítulo 3.2.3.2. Os resultados obtidos podem ser visualizados através do Quadro 4.9.

Constata-se que os resultados são muito semelhantes entre todos provetes, contudo o módulo de elasticidade tende a ser mais elevado para as misturas de escória EAF, isto deve-se à maior resistência e densidade da escória em relação aos agregados naturais, pelo que o provete com 10% de substituição de escória apresenta o maior valor para o módulo de elasticidade. Também é possível visualizar que uma substituição de 5% resulta num menor módulo de elasticidade dinâmico.

Quadro 4.9- Resultados do ensaio, módulo de elasticidade

Média	Massa volúmica aparente (kg/m ³)	E (GPa)	
		Média	Desvio padrão
Referência	2134	21,1	1,62
Escória 5%	2113	19,4	0,17
Escória 10%	2179	24,7	1,22
Escória 15%	2166	23,6	1,24
Escória 20%	2160	21,9	1,22

Uma relação gráfica entre o módulo de elasticidade e a % de substituição de escória, bem como uma relação entre o módulo de elasticidade e a massa volúmica aparente média, pode ser vista na Figura 4.9 e na Figura 4.10, respetivamente.

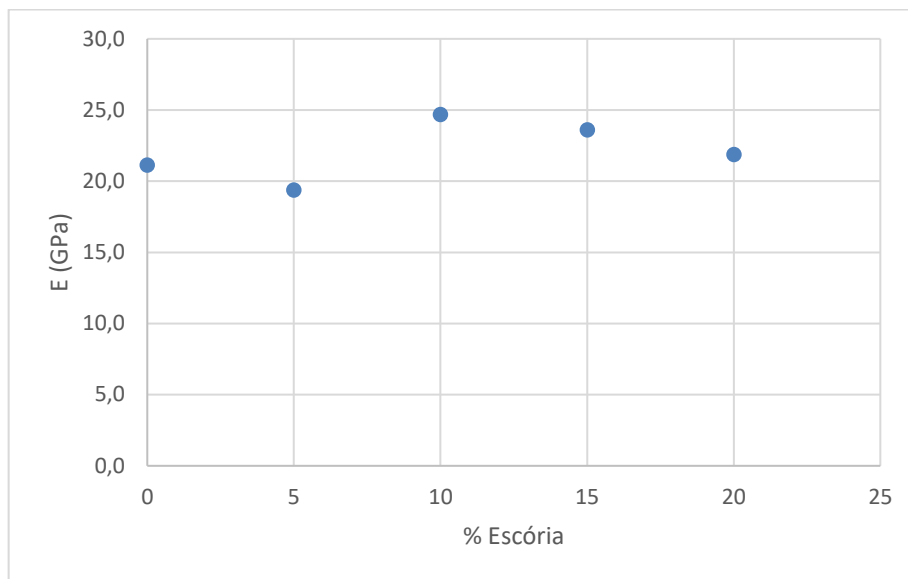


Figura 4.9- Relação entre o módulo de elasticidade e a % de escória substituída

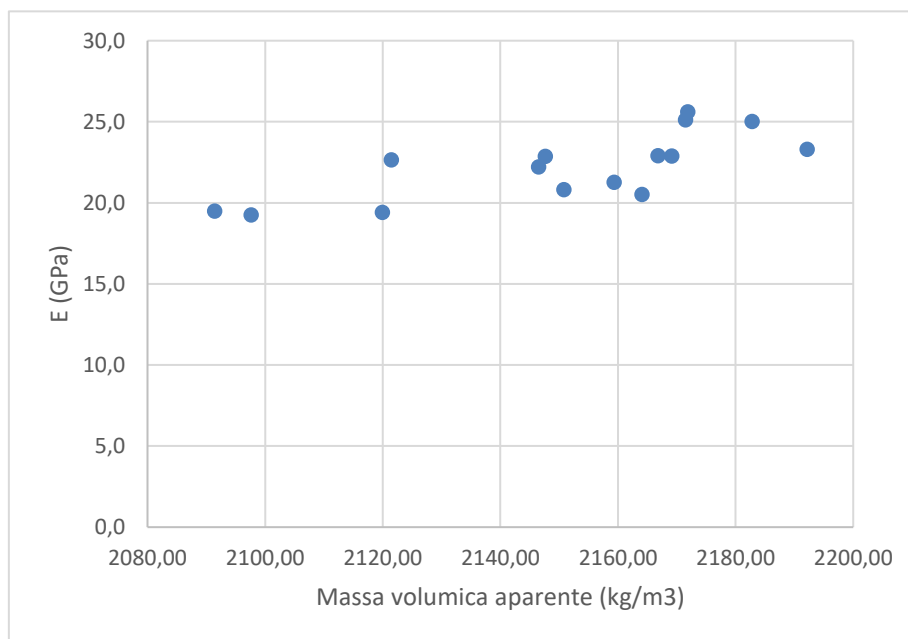


Figura 4.10- Relação entre o módulo de elasticidade e a massa volúmica aparente média

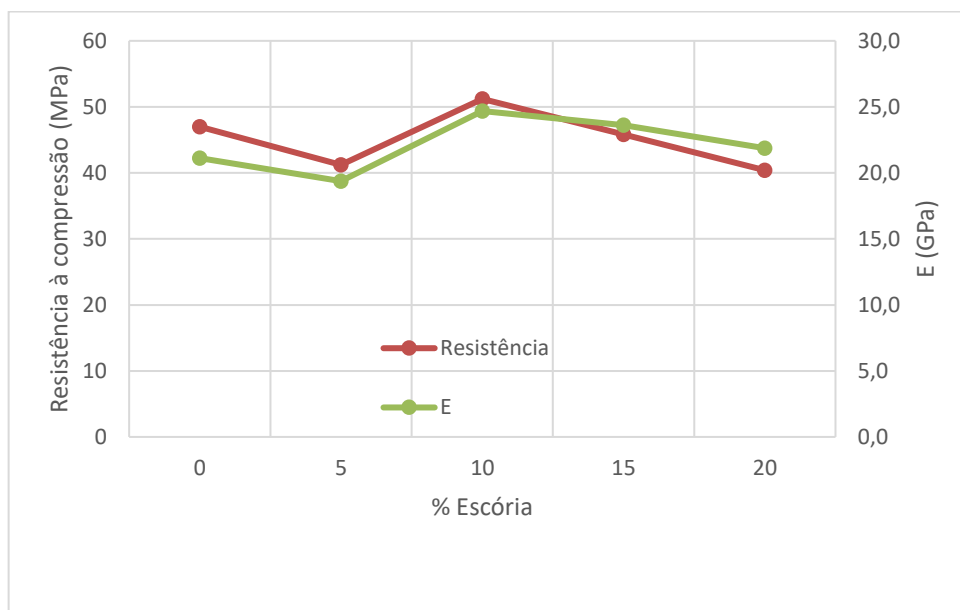


Figura 4.11- Relação entre a resistência à compressão e do módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade dinâmico é um ensaio não destrutivo que pode ajudar a inferir sobre a tendência da resistência à compressão das diferentes misturas. Pois, de acordo com a Figura 4.11, observa-se que o comportamento da tendência da resistência à compressão é muito semelhante ao da tendência do módulo de elasticidade. A Figura 4.11, revela também que a mistura que apresenta a maior resistência à compressão, apresenta por sua vez também o maior módulo de elasticidade. Para além que demonstra que uma adição crescente de escória, superior a 15%, diminui a resistência à compressão, bem como o módulo de elasticidade.

4.2.2 Misturas Ativadas Alcalinamente

Nas Figura 4.12 e Figura 4.13 apresentam-se os resultados dos ensaios à compressão e à flexão em provetes com 7 e 28 dias de idade para as misturas de escória ativadas alcalinamente. Note-se que, apesar de terem sido preparadas 3 misturas (de acordo com o apresentado no Quadro 3.4), não foi possível obter resultados para a mistura AA_0Na₂SiO₃:1EAF (amostra controlo sem ativador alcalino), visto que esta não apresentou propriedades ligantes, resultando assim na sua desagregação durante o processo de desmoldagem.

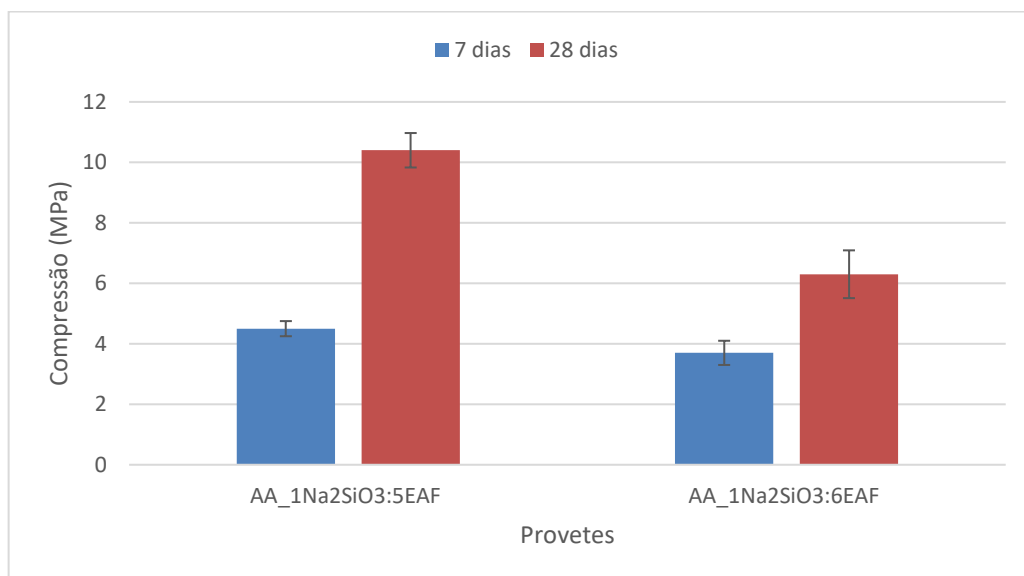


Figura 4.12-Resultados da resistência à compressão aos 7 dias e 28 dias de idade, para as misturas sujeitas à ativação alcalina

Como é possível observar na Figura 4.12, as misturas AA_1Na₂SiO₃:5EAF e AA_1Na₂SiO₃:6EAF apresentam uma resistência à compressão de 10,4 MPa e 6,3 MPa, respetivamente (131% a 70% superiores aos valores registados aos 7 dias). O desenvolvimento de resistência à compressão acontece porque a escória tem na sua constituição aluminossilicatos e cálcio (ver resultados anteriormente apresentados da XRF e XRD), que na presença do ativador alcalino (silicato de sódio) origina a formação de produtos de reação com propriedades ligantes. Através da Figura 4.12 é possível também observar o papel que a quantidade de ativador teve no desenvolvimento da resistência das misturas. Neste caso, a utilização de uma maior quantidade de ativador alcalino resultou numa maior resistência à compressão. É possível ainda constatar que comparado com as misturas obtidas através da substituição parcial de cimento, os materiais ativados alcalinamente adquiriram menor resistência à compressão. Isto pode ser explicado, pelo facto de as misturas com escória terem apresentado uma baixa trabalhabilidade, como já referido na literatura.

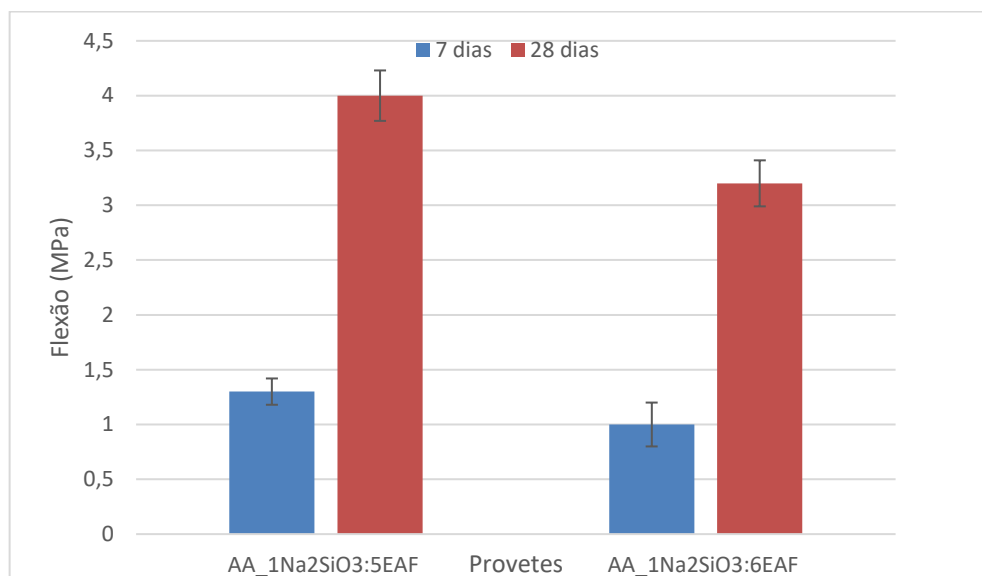


Figura 4.13- Resultados da resistência à flexão aos 7 dias e 28 dias de idade, para as misturas sujeitas à ativação alcalina

Um comportamento semelhante ao observado nos ensaios à compressão pode ser encontrado nos ensaios de resistências à flexão. Observa-se, assim, que para os 28 dias de idade as misturas AA_1Na₂SiO₃:5EAF e AA_1Na₂SiO₃:6EAF apresentam uma resistência à flexão de 4,1 MPa e 3,5 MPa, respetivamente.

De modo a tentar caracterizar os produtos de reação que estão na origem do desenvolvimento de resistência, efetuaram-se ensaios de difração de raios X sobre pastas contendo a mesma relação de precursor e ativador destas misturas. Pastas adicionais contendo outras variações da relação de precursor e ativador foram incluídas neste estudo. Apresentam-se na Figura 4.14 e no Quadro 4.10 os difratogramas e a respetiva identificação fásica. Contudo, não foi possível identificar novas fases nos difratogramas das misturas, para além daquelas já identificadas na escória. Isto poderá ser justificado, como descrito na literatura (Sedira, 2021) pelo facto das novas estruturas responsáveis pela ligação das partículas de escória terem carácter amorfo.

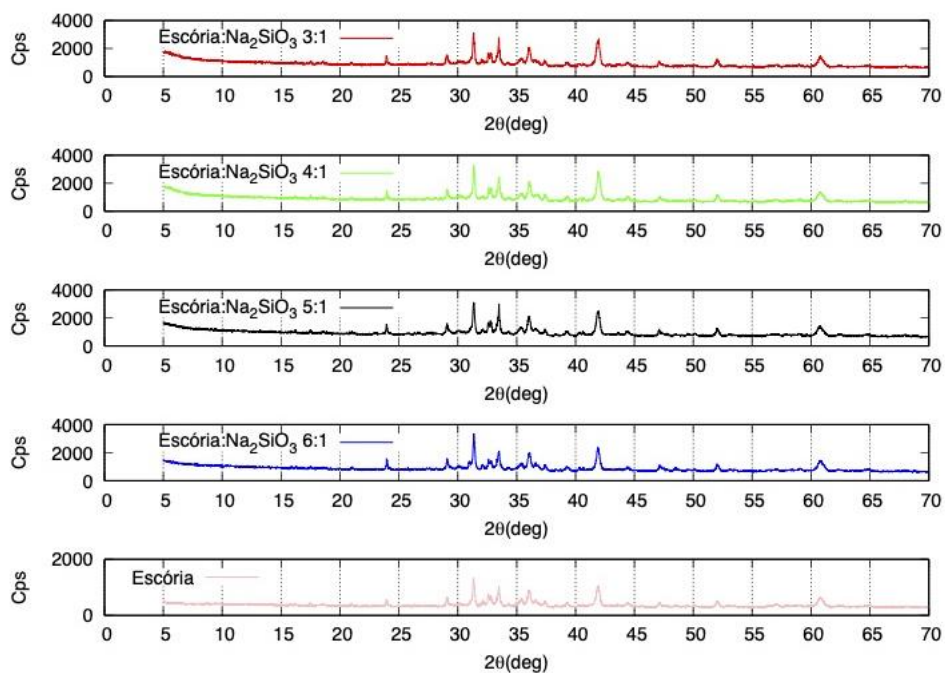


Figura 4.14- Difractograma da escória e das pastas de escória ativadas alcalinamente

Quadro 4.10- Indexação fásica das misturas sujeitas a ativação alcalina e da escória

ICDD	Nome do composto	Fórmula química
00-006-0615	W\Piustite	FeO
00-034-1350	Calcium Magnesium Silicate	Ca ₅ MgSi ₃ O ₁₂
00-049-0442	Calcium Silicate	Ca ₃ SiO ₅
01-075-1610	Magnetite	Fe ₃ O ₄
01-077-1113	Gehlenite	Ca ₂ Al(AlSiO ₇)

4.2.3 Misturas sujeitas a Carbonatação Acelerada

Nas Figura 4.15 e Figura 4.16 apresentam-se os resultados dos ensaios à compressão e à flexão em provetes com 7 e 28 dias de idade das misturas sujeitas a carbonatação acelerada.

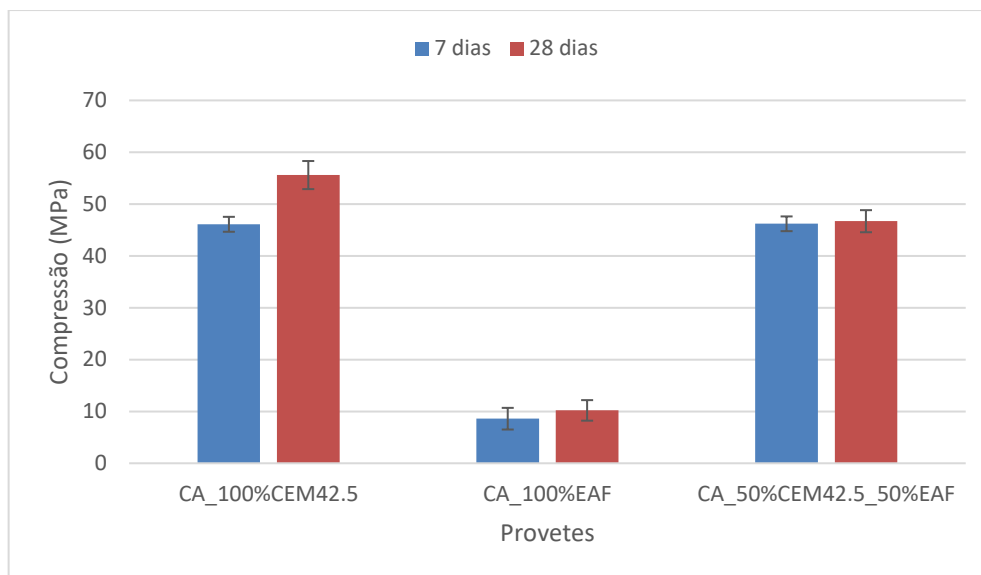


Figura 4.15- Resultados da resistência à compressão aos 7 dias e 28 dias de idade, para as misturas sujeitas a carbonatação acelerada

Recorrendo à Figura 4.15, observa-se que a mistura CA_50%CEM42.5_50%EAF, que possui na sua composição quantidades iguais em massa de escória moída e cimento, exibe aos 28 dias de idade uma perda moderada de resistência à compressão (16%) quando comparada com a mistura de referência CA_100%CEM42.5, que possui apenas cimento. Já a mistura CA_100%EAF, que possui na sua composição apenas escória, apresenta uma baixa resistência à compressão, quando comparada com as restantes duas misturas.

Quando comparamos os resultados obtidos para a mesma mistura (CA_100%EAF) ativada alcalinamente, mas sem o efeito da carbonatação acelerada, verificamos que a resistência alcançada é da mesma ordem de grandeza, sugerindo que esta é uma via alternativa de reação para explorar as propriedades ligantes deste resíduo. É possível também observar o efeito positivo da carbonatação acelerada na mistura de referência contendo apenas cimento (CA_100%CEM42.5), cujo aumento da resistência à compressão relativamente à mesma mistura sem o efeito da carbonatação acelerada (MCS_0%EAF) foi de 18,3%. Por outro lado, pode verificar-se que a mistura com 50% de cimento (CA_50%CEM42.5_50%EAF) sujeita a carbonatação atinge resistências similares à mistura de referência sem carbonatação (MCS_0%EAF).

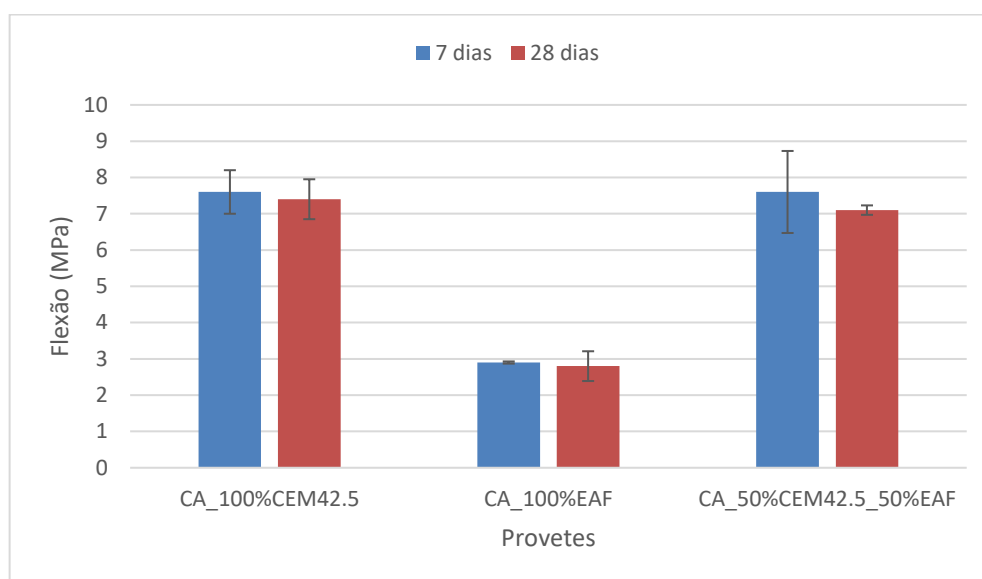


Figura 4.16- Resultados da resistência à flexão aos 7 dias e 28 dias de idade para as misturas sujeitas a carbonatação acelerada

Um comportamento parcialmente semelhante ao observado nos ensaios à compressão pode ser encontrado nos ensaios de resistências à flexão. Observa-se, assim, que a mistura contendo escória moída e cimento na sua composição, exibe aos 28 dias de idade uma perda moderada de resistência à flexão (4%) quando comparada com a mistura de referência contendo apenas cimento. Já a mistura contendo apenas escória apresenta uma baixa resistência à flexão, quando comparada com as restantes duas misturas.

Já no que diz respeito ao efeito da carbonatação acelerada nas misturas, os resultados da resistência à flexão sofreram uma ligeira penalização quando curados em atmosfera de CO₂. De acordo com a Figura 4.16, podemos visualizar um decréscimo da resistência à flexão em todos os provetes, apesar de este não ser muito significativo.

De modo a tentar caracterizar os produtos de reação que estão na origem do desenvolvimento de resistência, efetuaram-se ensaios de difração de raios X sobre pastas contendo a mesma relação de cimento e escória destas misturas. Pastas adicionais contendo outras variações da relação de cimento e escória foram incluídas neste estudo. Apresentam-se na Figura 4.17 e no Quadro 4.11 os difratogramas e a respetiva identificação fásica. É possível desta forma verificar que fases características do cimento hidratado dão origem progressivamente a novas fases características dos produtos de reação da escória sujeita ao processo de carbonatação.

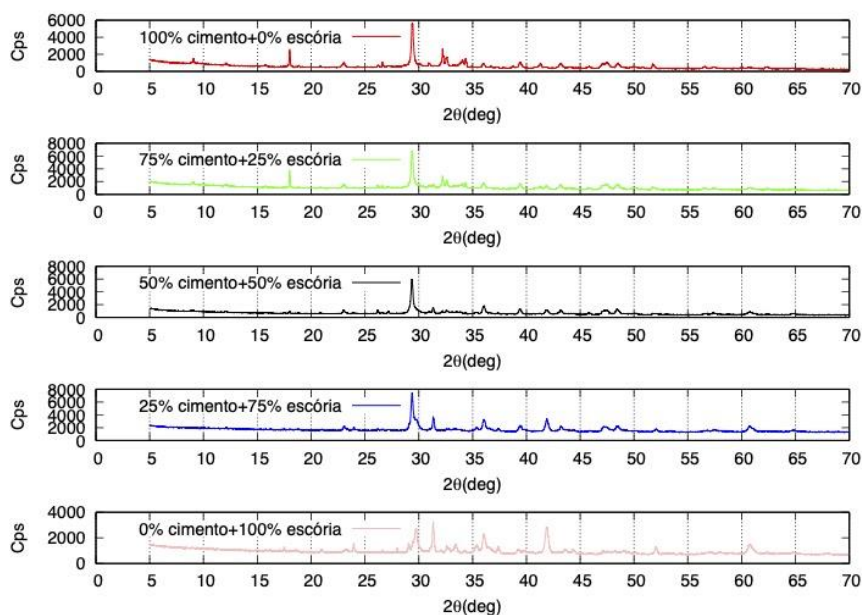


Figura 4.17- Difratograma das pastas de cimento e escória sujeitas a carbonatação acelerada

Quadro 4.11- Identificação física das misturas sujeitas a carbonatação acelerada

ICDD	Nome do composto	Fórmula química	100CEM-0EAF	75CEM-25EAF	50CEM-50EAF	25CEM-75EAF	0CEM-100EAF
1-086-0174	Calcite, syn	Ca (C O3)	X	X	X	X	-
01-086-0402	Hatrumite, syn	Ca3 Si O5	X	X	X	-	X
00-044-1481	Portlandite, syn	Ca (O H)2	X	X	X	-	-
01-083-2465	Quartz	Si O2	X	X	X	-	-
01-072-0646	Ettringite	Ca6 (Al (O H)6)2 (S O4)3 (H2...	X	X	X	-	-
00-030-0226	Brownmillerite, syn	Ca2 (Al , Fe +3)2 ..	X	X	X	-	-
01-083-0460	Larnite	Ca2 (Si O4)	X	X	X	-	-
00-041-1475	Aragonite	Ca C O3	-	X	X	-	-

00-004-0690	Gehlenite	Ca ₂ Al ₂ Si O ₇	-	X	X	X	X
00-006-0615	Iron Oxide	Fe O	-	X	X	X	X
01-075-1610	Magnetite	Fe ₃ O ₄	-	-	X	X	X
01-071-1663	Calcite, magnesian	Mg _{0.1} Ca _{0.9} C O ₃	-	-	-	X	X
00-034-1350	Calcium, Magnesian	Ca ₅ Mg Si ₃ O ₁₂	-	-	-	X	X
00-049-0442	Calcium Silicate	Ca ₃ Si O ₅	-	-	-	-	X

De modo a melhor perceber o efeito carbonatação acelerada, apresentam-se nas Figura 4.18 e Figura 4.19, os difratogramas das pastas correspondentes a 100% de cimento e 100% de escória, respetivamente, com e sem a ação da carbonatação acelerada no processo de cura. Como era expectável, os produtos resultantes do processo de carbonatação acelerada das pastas de cimento apresentam alterações substanciais na microestrutura, marcada em especial pelo enriquecimento da fase de calcita (pico mais intenso perto dos 30°). Como descrevem vários autores, nos betões à base de cimento Portland sujeitos à ação da carbonatação acelerada ocorre um aumento do volume de sólidos e do peso molecular, que pode ser explicado pela conversão da portlandita em calcita, processo este que é responsável pela redução da permeabilidade deste tipo de betões (de Ceukelaire & van Nieuwenburg, 1993; van Gerven et al., 2004) . Já no caso do sistema composto apenas por escória, é possível igualmente ver diferenças na microestrutura deste tipo de compósitos. No entanto, estas diferenças são complexas e difíceis de interpretar.

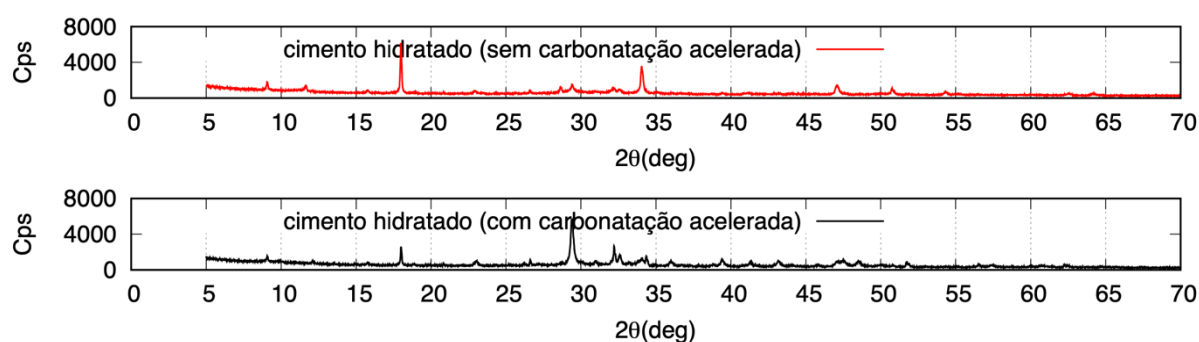


Figura 4.18- Difratograma das pastas de cimento com e sem a ação da carbonatação acelerada

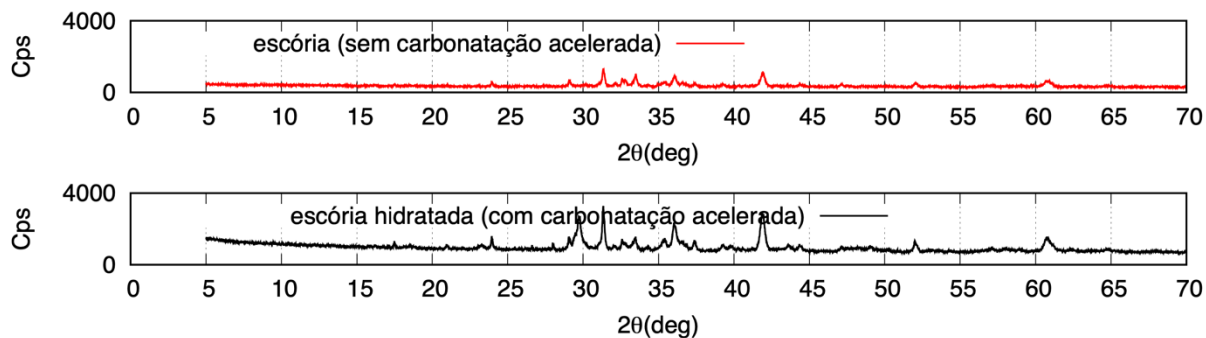


Figura 4.19- Difratoograma das pastas de escória com e sem a ação da carbonatação acelerada

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

Como previamente mencionado, pretendeu-se com esta dissertação explorar uma série de abordagens experimentais que permitissem avaliar o potencial de valorização de resíduos na produção de novos materiais construtivos à base de ligantes mais ecológicos, utilizando a escória de forno de arco elétrico (EAF) como exemplo de resíduo.

Com este objetivo presente, procedeu-se inicialmente à caracterização completa da escória de EAF, quer no que diz respeito às suas propriedades físicas (granulometria, baridade, absorção de água e massa volúmica), quer no que diz respeito às suas propriedades químicas (lixiviação de substâncias e composição elementar e física). Para avaliar, preliminarmente, o grau de reatividade da escória efetuaram-se, ainda, ensaios de pozolanicidade e de calor de hidratação, por substituição parcial de cimento em pastas.

Posteriormente, com vista a avaliar o potencial de valorização da escória de EAF por diferentes vias de reação alternativas, foram preparadas argamassas de cimento, escória e areia, com substituição parcial ou total do cimento por escória moída e da areia por escória granulada, avaliando a resistência à compressão e à flexão de provetes prismáticos. Algumas destas misturas foram, ainda, sujeitas a um tratamento alcalino, enquanto outras foram sujeitas a um processo de cura por carbonatação acelerada. As características físico-químicas do resíduo foram, finalmente, relacionadas com os resultados da resistência à compressão dos provetes preparados a partir de cada uma das tecnologias alvo de estudo (substituição parcial do cimento, ativação alcalina, carbonatação acelerada).

Assim, no que diz respeito à avaliação da potencial libertação de substâncias perigosas com impacto negativo no ambiente ou na saúde das populações, foram efetuadas análises físico-químicas sobre o resíduo e sobre um eluato laboratorial produzido a partir do mesmo de acordo com a norma EN 12457-4:2002. Os resultados obtidos foram comparados com os valores máximos admissíveis pelo Decreto-Lei 102-D/2020, de 10 de dezembro, para aterro de inertes, sendo os mesmos indicadores de uma baixa lixiviação de potenciais substâncias perigosas.

Os resultados da substituição parcial do cimento sugerem ainda elevada compatibilidade química entre o resíduo estudado e o ligante, com reduzida perda de resistência à compressão para percentagens de substituição em massa do primeiro pelo segundo até 20%, ou mesmo com aumento da resistência à compressão para percentagens de substituição em massa em torno dos 10%. Neste caso, a mistura contendo 10% de escória registou um aumento de resistência à compressão aos 28 dias de 8,9% relativamente à mistura de referência, sem escória. Os

resultados obtidos com base no teste de Frattini sugerem que a escória moída não detém propriedades pozolânicas que justifiquem este comportamento. Pelo contrário, a maior libertação de calor observada para a substituição de cimento por escória, com base no teste ASTM C1702, sugere que a extensão da reação de hidratação de cimento é maior na presença da escória. Isto deve-se, provavelmente, à presença na escória de fases que participam na reação da hidratação do cimento.

No que diz respeito às misturas compostas apenas por escória, ativadas alcalinamente, foi possível observar também o desenvolvimento de resistências à compressão moderadas, não observado para a mistura de referência não sujeita ao tratamento alcalino. Adicionalmente, foi possível observar que a utilização de maiores quantidades de ativador alcalino origina maiores resistências à compressão. Este comportamento explica-se porque a escória tem na sua composição aluminossilicatos e cálcio, que na presença de um ativador alcalino origina a formação de produtos de reação com propriedades ligantes. É expectável, portanto, que maiores quantidades de ativador sejam responsáveis por maiores extensões de reação, até um determinado limite em que o ativador deixa de ser o agente limitante da reação.

Quando uma mistura semelhante, contendo apenas escória, mas sem o tratamento alcalino, foi sujeita a cura por carbonatação acelerada obtiveram-se resistências da mesma ordem de grandeza daquelas observadas com o tratamento alcalino, o que sugere que a substituição da atmosfera de cura por CO₂ favorece o desenvolvimento de propriedades ligantes da escória. Este efeito da carbonatação acelerada também foi observado na mistura de referência contendo apenas cimento, cujo aumento da resistência à compressão relativamente à mesma de referência sem o efeito da carbonatação acelerada foi de 18,3%. Note-se que o aumento da resistência mecânica de compósitos cimentício por exposição a uma atmosfera rica em CO₂ é um fenómeno conhecido.

Do ponto de vista metodológico, conclui-se que para avaliar o potencial de valorização de um resíduo no que respeita à produção de novos ligantes mais ecológicos, é necessário uma caracterização completa dos resíduos, bem como uma caracterização preliminar de misturas com substituição parcial ou total do cimento. Esta deve incluir, numa primeira fase, a avaliação do potencial risco de libertação de substâncias perigosas para o ambiente e para a saúde humana, a avaliação da sua composição química e física, bem como a avaliação do seu potencial reativo com o cimento. No que diz respeito a este último aspeto, relevante no caso de estratégias de valorização que visem a utilização do resíduo enquanto material cimentício suplementar, deverão ser levados a cabo testes para avaliar o poder pozolânico do resíduo e o seu efeito no processo de hidratação do cimento (seguindo a libertação do calor de reação). Numa segunda fase, com vista a avaliar o potencial de valorização do resíduo por diferentes vias de reação alternativas (*i.e.* substituição parcial do cimento, ativação alcalina, carbonatação acelerada), deverão ser preparadas misturas com substituição parcial ou total do cimento por resíduo,

sujeitando as mesmas a diferentes tratamentos de ativação e de cura e avaliando a resistência à compressão de provetes. A utilização de métodos não destrutivos, como a determinação do módulo de elasticidade dinâmico de misturas endurecidas, através da propagação de ultrassons, pode ser útil, uma vez que costuma existir uma boa relação com a resistência mecânica. Embora neste trabalho essa metodologia tenha sido aplicada apenas a um tipo de misturas, os resultados indiciam uma boa correlação.

5.2 Trabalhos futuros

Neste trabalho preliminar, as metodologias foram aplicadas à escória de forno de arco elétrico, em forma granular, com uma determinada granulometria, e moída, com determinada finura. O grau de reatividade da escória, especialmente a moída, pode estar associado à finura da mesma. Para um estudo mais completo, poderão repetir-se os ensaios desta dissertação, mas fazendo variar vários parâmetros, como por exemplo, o tamanho da partícula da escória moída, através de uma moagem mais intensa, os tipos de cura das misturas, a adição de aditivos, etc. Adicionalmente, para avaliar o comportamento das misturas a médio-longo prazo, podem fazer-se ensaios de envelhecimento acelerado, como ciclos de molhagem e secagem, choque térmico e ciclos de gelo-degelo, para se perceber o efeito que os climas frios têm na durabilidade e resistência das misturas com escória. Além disso, pode ser interessante averiguar os efeitos económicos, ambientais e sociais, associados à produção e desenvolvimento destas misturas. Finalmente, podem aplicar-se as metodologias desta dissertação a outros resíduos para verificar a viabilidade da sua valorização como materiais de construção

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abu-Eishah, S. I., El-Dieb, A. S., & Bedir, M. S. (2012). Performance of concrete mixtures made with electric arc furnace (EAF) steel slag aggregate produced in the Arabian Gulf region. *Construction and Building Materials*, *34*, 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.012>
- Amani, A., Ramezani pour, A., & Palassi, M. (2021). Investigation on the sustainable use of electric arc furnace slag aggregates in eco-friendly alkali-activated low fineness slag concrete as a green construction composite. *Journal of Cleaner Production*, *307*.
- Amin, M. S., El-Gamal, S. M. A., Abo-El-Enein, S. A., El-Hosiny, F. I., & Ramadan, M. (2015). Physico-chemical characteristics of blended cement pastes containing electric arc furnace slag with and without silica fume. *HBRC Journal*, *11*(3), 321–327. <https://doi.org/10.1016/j.hbrcj.2014.07.002>
- Anastasiou, E. K., Liapis, A., & Papachristoforou, M. (2017). Life Cycle Assessment of Concrete Products for Special Applications Containing EAF Slag. *Procedia Environmental Sciences*, *38*, 469–476. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2017.03.138>
- Bäverman, C., & Aran, F. A. (1997). A study of the potential of utilising electric arc furnace slag as filling materials in concrete. *Studies in Environmental Science*, *71*(C), 373–376. [https://doi.org/10.1016/S0166-1116\(97\)80220-8](https://doi.org/10.1016/S0166-1116(97)80220-8)
- Chang, J. J., Yeih, W., Chung, T. J., & Huang, R. (2016). Properties of pervious concrete made with electric arc furnace slag and alkali-activated slag cement. *Construction and Building Materials*, *109*, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.01.049>
- de Ceukelaire, L., & van Nieuwenburg, D. (1993). Accelerated carbonation of a blast-furnace cement concrete. *Cement and Concrete Research*, *23*(2), 442–452. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90109-M](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90109-M)
- Donatello, S., Tyrer, M., & Cheeseman, C. R. (2010). Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement and Concrete Composites*, *32*(2), 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.10.008>
- Euroslag*. (n.d.). Retrieved March 23, 2022, from <https://www.euroslag.com/>

- Federal Highway Administration Research and Technology*. (n.d.). Retrieved March 23, 2022, from <https://www.fhwa.dot.gov/publications/research/infrastructure/pavements/97148/059.cfm>
- Gomes, A. (2017). *Ativação de escória metalúrgica pela adição de fontes secundárias de alumina* [Dissertação de Mestrado]. Universidade de Aveiro e Cerâmica.
- González-Ortega, M. A., Cavalaro, S. H. P., Rodríguez de Sensale, G., & Aguado, A. (2019). Durability of concrete with electric arc furnace slag aggregate. *Construction and Building Materials*, 217, 543–556. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.082>
- Hafez, H., Kassim, D., Kurda, R., Silva, R. V., & de Brito, J. (2021). Assessing the sustainability potential of alkali-activated concrete from electric arc furnace slag using the ECO2 framework. *Construction and Building Materials*, 281, 122559. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122559>
- Hekal, E. E., Abo-El-Enein, S. A., El-Korashy, S. A., Megahed, G. M., & El-Sayed, T. M. (2013). Hydration characteristics of Portland cement – Electric arc furnace slag blends. *HBRC Journal*, 9(2), 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.hbrcj.2013.05.006>
- Humbert, P. S. (2020). *Synthesis and Characterisation of CO2 Activated Binders and Concretes using Industrial Wastes for Precast Buildings Applications* [Tese de Doutoramento, Universidade da Beira Interior]. <https://ubibliorum.ubi.pt/handle/10400.6/10318>
- Jiang, Y., Ling, T. C., Shi, C., & Pan, S. Y. (2018). Characteristics of steel slags and their use in cement and concrete—A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 136(April), 187–197. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.023>
- Lee, J.-Y., Choi, J.-S., Yuan, T.-F., Yoon, Y.-S., & Mitchell, D. (2019). Comparing Properties of Concrete Containing Electric Arc Furnace Slag and Granulated Blast Furnace Slag. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 195(4), 1–11. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6539401/>
- Manjunath, R., Narasimhan, M. C., Shashanka, M., Vijayanand, S. D., & Vinayaka, J. (2020). Experimental studies on shear strength characteristics of alkali activated slag concrete mixes. *Materials Today: Proceedings*, 27(XXXX), 275–279. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.015>

- Manso, J. M., Polanco, J. A., & González, J. J. (2004). Electric arc furnace slag concrete. *Green Energy and Technology*, 0(9783319285382), 77–106. https://doi.org/10.1007/978-3-319-28540-5_4
- Manso, J. M., Polanco, J. A., Losañez, M., & González, J. J. (2006). Durability of concrete made with EAF slag as aggregate. *Cement and Concrete Composites*, 28(6), 528–534. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.02.008>
- Maslehuddin, M., Sharif, A. M., Shameem, M., Ibrahim, M., & Barry, M. S. (2003). Comparison of properties of steel slag and crushed limestone aggregate concretes. *Construction and Building Materials*, 17(2), 105–112. [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(02\)00095-8](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(02)00095-8)
- Monosi, S., Ruello, M. L., & Sani, D. (2016). Electric arc furnace slag as natural aggregate replacement in concrete production. *Cement and Concrete Composites*, 66, 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.10.004>
- nationalslag*. (n.d.). Retrieved March 16, 2022, from <https://nationalslag.org/>
- O'Connor, J., Nguyen, T. B. T., Honeyands, T., Monaghan, B., O'Dea, D., Rinklebe, J., Vinu, A., Hoang, S. A., Singh, G., Kirkham, M. B., & Bolan, N. (2021). Production, characterisation, utilisation, and beneficial soil application of steel slag: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 419(February). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126478>
- Parron-Rubio, M. E., Perez-García, F., Gonzalez-Herrera, A., & Rubio-Cintas, M. D. (2018). Concrete properties comparison when substituting a 25% cement with slag from different provenances. *Materials*, 11(6), 1–13. <https://doi.org/10.3390/ma11061029>
- Pasetto, M., & Baldo, N. (2011). Mix design and performance analysis of asphalt concretes with electric arc furnace slag. *Construction and Building Materials*, 25(8), 3458–3468. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.03.037>
- PATEL, J. P. (2008). *Broader Use of Steel Slag Aggregates in Concrete* [Cleveland State University]. <https://engagedscholarship.csuohio.edu/etdarchive/401>
- Pellegrino, C., & Faleschini, F. (2016). Electric arc furnace slag concrete. *Green Energy and Technology*, 0(9783319285382), 77–106. https://doi.org/10.1007/978-3-319-28540-5_4

- Pellegrino, C., & Gaddo, V. (2009). Mechanical and durability characteristics of concrete containing EAF slag as aggregate. *Cement and Concrete Composites*, 31(9), 663–671. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.05.006>
- Roslan, N. H., Ismail, M., Abdul-Majid, Z., Ghoreishiamiri, S., & Muhammad, B. (2016). Performance of steel slag and steel sludge in concrete. *Construction and Building Materials*, 104, 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.008>
- Santamaría, A., Ortega-López, V., Skaf, M., Chica, J. A., & Manso, J. M. (2020). The study of properties and behavior of self compacting concrete containing Electric Arc Furnace Slag (EAFS) as aggregate. *Ain Shams Engineering Journal*, 11(1), 231–243. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2019.10.001>
- Sedira, N. (2021). *Novel waste-based alkali-activated binders by combining mining and other mineral waste* [Tese de Doutoramento, Universidade da Beira Interior]. <https://ubibliorum.ubi.pt/handle/10400.6/12079>
- Singh, S. K., Vashistha, P., Chandra, R., & Rai, A. K. (2021). Study on leaching of electric arc furnace (EAF) slag for its sustainable applications as construction material. *Process Safety and Environmental Protection*, 148, 1315–1326. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.01.039>
- Torgal, F. P., & Jalali, S. (2010). Ligantes obtidos por activação alcalina. In *Engenharia Civil* (Issue 37). <http://hdl.handle.net/1822/12749>
- van Gerven, T., van Baelen, D., Dutré, V., & Vandecasteele, C. (2004). Influence of carbonation and carbonation methods on leaching of metals from mortars. *Cement and Concrete Research*, 34(1), 149–156. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00255-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00255-2)
- Vázquez Ramonich, E., & Barra, M. (2001). Reactividad y expansión de las escorias de acería de horno de arco eléctrico en relación con sus aplicaciones en la construcción. *Materiales de Construcción*, 2001(263–264), 137–148. <https://doi.org/10.3989/mc.2001.v51.i263-264.359>
- Yildirim, I. Z., & Prezzi, M. (2017). Experimental evaluation of EAF ladle steel slag as a geo-fill material: Mineralogical, physical & mechanical properties. *Construction and Building Materials*, 154, 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.149>

Zumrawi, M. M. E., & Khalil, F. O. A. (2017). Experimental Study of Steel Slag Used as Aggregate in Asphalt Mixture. *American Journal of Construction and Building Materials*, 1(1), 12–18. <https://doi.org/10.11648/j.ajcbm.20170101.12>