

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**Análise Quantitativa da Composição de  
Escórias Siderúrgicas pelos Métodos de  
Espectroscopia e Difração  
de Raios-X**

**Autor: Wanderley Mendes  
Orientador: Carlos Kenichi Suzuki**

42/99

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL D  
TESE DEFENDIDA POR WANDERLEY  
MENDES E APROVADA PEL  
COMISSÃO JULGADORA EM 02 08 99.

ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MATERIAIS E PROCESSOS  
DE FABRICAÇÃO**

# **Análise Quantitativa da Composição de Escórias Siderúrgicas pelos Métodos de Espectroscopia e Difração de Raios-X**

Autor: **Wanderley Mendes**  
Orientador: **Carlos Kenichi Suzuki**

Curso: Engenharia Mecânica  
Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1999  
S.P. – Brasil



4827347

RADE	BC
CHAMADA:	
Ex.	
BC/39656	
OC. 229199	
<input type="checkbox"/> C	<input checked="" type="checkbox"/> D
ECO. R\$ 11,00	
TA. 07-12-99	
CPD	

CM-00137464-6

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

M522a Mendes, Wanderley  
Análise quantitativa da composição de escórias siderúrgicas pelos métodos de espectroscopia e difração de raios-X / Wanderley Mendes.--Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Carlos Kenichi Suzuki  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Fluorescência. 2. Raio X - Difração. 3. Escória. 4. Altos-fornos. I. Suzuki, Carlos Kenichi. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS E  
PROCESSOS DE FABRICAÇÃO**

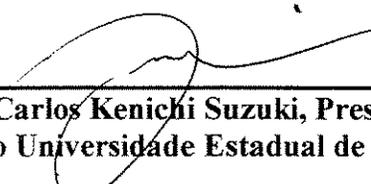
**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Análise Quantitativa da Composição de  
Escórias Siderúrgicas pelos Métodos de  
Espectroscopia e Difração  
de Raios-X**

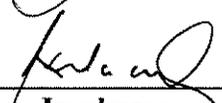
Autor: **Wanderley Mendes**

Orientador: **Carlos Kenichi Suzuki**

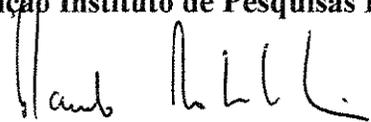
---

  
**Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, Presidente**  
**Instituição Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP**

---

  
**Prof. Dr. Kengo Imakuma**  
**Instituição Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN**

---

  
**Prof. Dr. Paulo Roberto Mei**  
**Instituição Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP**

Campinas, 02 de agosto de 1992

## **Dedicatória:**

Dedico este trabalho aos meus pais, a minha irmã Katia, aos meus amigos do LIQC e a duas pessoas em especial: **Julio César Almeida Fontenele de Oliveira**, amigo certo das horas incertas e a **Juliane Mary** pelo amor, compreensão e estímulo no dia a dia.

## Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

Aos meus pais e minha irmã pelo incentivo em todos os momentos da minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, que me mostrou os caminhos a serem seguidos no desenvolvimento do trabalho.

Aos Professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Mecânica.

Aos Drs. Armando H. Shinohara e Elvira L. Z. Velasquez, pela ajuda e orientação no decorrer dos trabalhos.

A todos os meus amigos do Laboratório Integrado do Ciclo do Quartzo.

Ao Edson Haruhico Sekiya e a Daniela Yuri Ogata pela amizade e ajuda na soluções de problemas em todos os momentos de minha pesquisa.

Aos meus grandes amigos Paulo Henrique de Godoy e Rone César Morales amigos de sempre, pelas discussões, companherismo e estímulo nos momentos precisos.

Ao Engenheiro Mario Ynoue e a Companhia Siderúrgica Paulista (COSIPA) pelo fornecimento das amostras utilizadas neste trabalho.

A Juliane, Maryane e Guilherme pelo carinho.

Ao Julio e família pelo apoio, ajuda e incentivo em todos os momentos.

A Wilson José de Toledo que sempre me incentivou.

À **FAPESP, CAPES, FINEP-PADCT III e CNPq**, pelo apoio financeiro para o desenvolvimento da pesquisa, em especial ao **CNPq** pela bolsa de estudo concedida.

*“Não basta ensinar ao homem uma especialidade,  
Porque se tornará assim uma máquina utilizável e  
Não uma personalidade.  
É necessário que adquira um sentimento,  
Um senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido,  
Daquilo que é belo,  
Do que é moralmente correto”.*

*Albert Einstein*

## Resumo

**MENDES, Wanderley.** *Análise Quantitativa da Composição de Escórias Siderúrgicas pelos Métodos de Espectroscopia de Fluorescência e Difração de Raios-X.* Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Dissertação de Mestrado. 123 pp. 1999.

A indústria siderúrgica é historicamente um setor que produz impactos ambientais inerentes aos seus processos de produção. Anualmente são gerados 135 milhões de toneladas de escórias para uma produção de 700 milhões de toneladas de aço. As novas regulamentações dos órgãos ambientais têm motivado a pesquisa em busca de novas aplicações destes resíduos. Atualmente, as escórias têm sua aplicação na indústria de cimento Portland e vidros, na pavimentação de estradas, revestimentos acústicos e térmicos, neutralizante de solos, mas há necessidade de novas aplicações das escórias devido ao montante gerado pelas usinas. Neste contexto, a caracterização física, química e de impactos ambientais das escórias se faz necessária, visando uma nova aplicação tecnológica, tendo em vista que as suas propriedades físicas e químicas estão diretamente relacionadas às suas estruturas. Com o objetivo de determinar a composição química e determinação estrutural, métodos analíticos foram aplicados em escórias de alto forno (AF) e conversores LD (CLD) utilizando-se das técnicas de *espectroscopia de fluorescência (FRX)* e *difração de raios-X (DRX)*. O presente trabalho foi desenvolvido em duas etapas: (1) a determinação e quantificação química das escórias por FRX; (2) caracterização estrutural das fases presentes e quantificação da fase mervinita cristalina  $Ca_2Mg(SiO_4)_2$ , que se fez presente em todas as amostras analisadas de escórias de alto forno. Foram utilizadas duas metodologias nas escórias analisadas por FRX: métodos de parâmetros fundamentais (PF) e análise semi-quantitativa (SQ), onde as diferenças nas concentrações foram significativas, justificadas pela maior acuracidade nas medições realizadas pelo PF, haja visto uma maior interação numérica e utilização de curvas de sensibilidade para a análise. Também verificamos a presença de impurezas que não foram detectadas no SQ e observadas no PF, tais como: P, N, V, Cr. Com os resultados obtidos na análise por DRX observamos os diferentes graus de cristalização/amorfo; a caracterização de fases presentes, mesmo quando se encontravam em baixas porcentagens nas amostras, além da quantificação da fase mervinita utilizando-se do método de padrão interno.

Palavras-Chaves: *Escórias; escórias de alto forno; conversores LD; caracterização; DRX; FRX; PF; SQ; método de padrão interno.*

**MENDES, Wanderley.** *Quantitative analysis of the composition of metallurgical slag by x-ray Fluorescence spectroscopy and x-ray Diffraction.* Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Dissertação de Mestrado. 123 pp., 1999.

Steel plants are historically associated with environmental impacts because of their manufacture process. In that process, there are generations of 135 million tons of slag from 700 million tons of steel produced. The new regulations of environmental agencies have stimulated research of new uses for the generated wastes. Nowadays, slag is re-used in Portland cement plants, glass manufacture, paving highways, acoustic and thermal insulating, and soil neutralization. Despite those applications, the slag generation is large enough to demand new innovative technologies. In this context, it is necessary to accomplish physical and chemical characterization of slag to extend knowledge of its structure and properties. Analytical methods for chemical and structural determination of slag were applied in blast furnace slag (AL) and steel converter unit slag (CLD) by using X-ray Fluorescence Spectroscopy (FRX) and X-ray Diffraction (DRX). The present research was carried out in two stages: (1) determination of chemical elements presents in slag followed by quantitative analysis of these elements (by FRX); (2) structural characterization followed by quantitative determination of merwinite crystalline phase  $[Ca_2Mg(SiO_4)_2]$  present in all analyzed samples. There were used two methods for FRX characterization of slag: Fundamental Parameter (PF) and Semi-Quantitative Analysis (SQ). Those methodologies were divergence in the results, maybe due to the higher accuracy with PF methodology that utilizes more interactions and sensibility curves in the optimization process. Also in PF method, there were observed presence of impurities that were not detected in SQ method such as: P, Nb, V, Cr, Y. The DRX analysis showed several stages of crystalline/amorphous structures, determination of crystalline phases even in low concentration and quantification of merwinitic phase by using internal standard method in DRX analysis.

**Key words:** Slag, Blast furnace slag, DRX, FRX, PF, internal standard method, Steel Converter Unit.

# Índice

<b>1.0. Introdução</b>	<b>01</b>
<b>1.1. A Indústria Siderúrgica</b>	<b>01</b>
<b>1.2. Resíduos na Indústria Siderúrgica</b>	<b>05</b>
1.2.1. Manuseio de Matérias Primas	08
1.2.2. Coqueria	10
1.2.3. Alto Forno	10
1.2.4. Aciaria	12
<b>1.3. Caracterização das escórias siderúrgicas</b>	<b>14</b>
<b>2.0. Fundamentos</b>	<b>18</b>
<b>2.1. Espectroscopia de fluorescência de Raios-X</b>	<b>18</b>
<b>2.2. Limite de detecção</b>	<b>21</b>
<b>2.3. Raios-X Fluorescentes</b>	<b>21</b>
<b>2.4. Métodos Empregados</b>	<b>22</b>
2.4.1. Métodos de Parâmetros Fundamentais (“Fundamental Parameter”)	23
2.4.2. Análise Quantitativa	27
<b>2.5. Difração de Raios-X</b>	<b>28</b>
<b>2.6. Equação de Bragg</b>	<b>32</b>
<b>2.7. Análise Quantitativa</b>	<b>33</b>
<b>2.8. Análise Térmica – DSC</b>	<b>37</b>
2.8.1. Instrumentação para análise térmica	38
2.8.2. Técnicas para análises térmicas	39
2.8.3. Aplicação de análises térmicas	41
2.8.4. Fenômenos Térmicos	41
2.8.5. Sistema térmico diferencial – DSC	42
2.8.5.1. Calorimetria de Varredura diferencial (DSC)	42
2.8.5.2. Curvas de DSC	42
<b>2.9. Método de Rietveld</b>	<b>43</b>
2.9.1. Algoritmo do Processamento de dados do método de Rietveld	44

<b>2.10. Densidade</b>	<b>46</b>
2.10.1. Picnômetro	47
<b>2.11. Mervinita</b>	<b>47</b>
<b>3.0. Materiais e Métodos</b>	<b>50</b>
<b>3.1. Metodologia de análises das escórias siderúrgicas</b>	<b>50</b>
<b>3.2. Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X</b>	<b>52</b>
<b>3.3. Preparação de amostras</b>	<b>54</b>
3.2.1. Granulometria da amostra	55
3.2.2. Natureza da superfície	55
3.2.3. Espessura da amostra	56
3.2.4. Efeitos de Absorção de Massa	57
<b>3.4. Condições de Medidas</b>	<b>58</b>
3.4.1. Grupos de Medidas	59
<b>3.5. procedimento Operacional para análise pelo método de parâmetros Fundamentais</b>	<b>60</b>
<b>3.6. Difração de Raios-X</b>	<b>62</b>
3.6.1. Análise quantitativa das fases cristalinas	62
3.6.2. Análise Quantitativa de fases cristalinas polifásicas	63
3.6.2.1. Método de padrão interno	63
3.6.3. Análise quantitativa em escórias siderúrgicas de alto forno pelo método de padrão interno	64
3.6.3.1. Aplicação do Método de Rietveld nas escórias de alto fornos	66
3.6.3.2. Equipamento de DRX	67
<b>3.7. Densidade</b>	<b>69</b>
<b>4.0. Resultados</b>	<b>71</b>
<b>4.1. Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X</b>	<b>71</b>
4.1.1. Análise Quantitativa	71
<b>4.2. Difração de Raios-X</b>	<b>76</b>
<b>4.3. Análise Térmica – DSC</b>	<b>85</b>
<b>4.4. Densidade</b>	<b>87</b>
<b>4.5. Tratamento Térmico em forno elétrico</b>	<b>90</b>

<b>4.6. Método de padrão interno e curva de calibração</b>	<b>98</b>
<b>5.0. Conclusões</b>	<b>102</b>
<b>Trabalhos Futuros</b>	<b>104</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>105</b>
<b>ANEXO</b>	
<b>1. A Questão do meio ambiente</b>	<b>115</b>
<b>1.1. Impactos Ambientais</b>	<b>117</b>
<b>1.2. Desenvolvimento sustentável</b>	<b>118</b>
<b>1.3. Emissão Zero (ZERI)</b>	<b>120</b>
<b>1.4. A Qualidade Total e o meio ambiente</b>	<b>122</b>

# Índice de Figuras

<b>Figura 1. Fluxograma resumido da análise semi-quantitativa</b>	<b>25</b>
<b>Figura 2. Fluxograma da análise quantitativa pelo método dos Parâmetros Fundamentais</b>	<b>26</b>
<b>Figura 3. Fluxograma do processo de análise quantitativa</b>	<b>27</b>
<b>Figura 4. Equação de Bragg.</b>	<b>33</b>
<b>Figura 5. Esquema de equipamento para análises térmica</b>	<b>39</b>
<b>Figura 6. Algoritmo para o processamento de dados pelo método de Rietveld</b>	<b>44</b>
<b>Figura 7. fluxograma representativo da caracterização das escórias siderúrgicas.</b>	<b>51</b>
<b>Figura 8. Espectrômetro de fluorescência de raios-X– RIX 3100</b>	<b>54</b>
<b>Figura 9. Câmara para porta amostra com troca automática do RIX-3100</b>	<b>55</b>
<b>Figura 10. Fluxograma da seqüência das amostras para análise em FRX</b>	<b>55</b>
<b>Figura 11. Prensa hidráulica utilizada para a preparação das amostras</b>	<b>56</b>
<b>Figura 12. Amostras de escória siderúrgica de alto forno e conversor LD</b>	<b>57</b>
<b>Figura 13. Porta amostra utilizados para FRX</b>	<b>57</b>
<b>Figura 14. Processo de fusão de escórias utilizando-se maçarico de bancada “pré-mix”, e chama com mistura GLP-O<sub>2</sub></b>	<b>65</b>
<b>Figura 15. Equipamento de TG-DTA-DSC – NETZSCH 409C</b>	<b>66</b>
<b>Figura 16. Difrátometro de raios-X – Dmax 2200 – da Rigaku</b>	<b>68</b>
<b>Figura 17. Difrátometro horizontal com detetor de cintilação</b>	<b>68</b>
<b>Figura 18. Picnômetro</b>	<b>70</b>
<b>Figura 19. Gráfico comparativo dos principais elementos presentes nas escórias de alto forno e os métodos utilizados</b>	<b>74</b>

<b>Figura 20. Gráfico comparativo dos principais elementos presentes nas escórias de conversores LD e os métodos utilizados</b>	<b>74</b>
<b>Figura 21. Difratoograma das Escórias Siderúrgicas de Alto Forno mostrando os diferentes graus de cristalização</b>	<b>76</b>
<b>Figura 22-A-F. Difratoogramas com diferentes graus de cristalização de escórias de alto forno</b>	<b>78</b>
<b>Figura 23. Principais Reflexões das intensidades de difração de raios-X da Mervinita, akermanite e do halo amorfo</b>	<b>79</b>
<b>Figura 24. Fluxograma mostrando os tipo resfriamento sofrido pelas escórias e as estruturas que são geradas</b>	<b>80</b>
<b>Figura 25. Difratoograma das escórias siderúrgicas de conversores LD mostrando os diferentes graus de cristalização</b>	<b>81</b>
<b>Figura 26. Difratoograma das escórias de Conversores LD (aciaria) com diferentes graus de cristalização</b>	<b>83</b>
<b>Figura 27 Intensidade integrada para cada estrutura presente nas amostras de escórias de conversores LD</b>	<b>84</b>
<b>Figura 28. Curva de DSC</b>	<b>85</b>
<b>Figura 29. Curva de DSC da amostra de escória siderúrgica de alto forno, submetido a tratamento térmico prévio, com taxa de aquecimento de 20 K/min, de 20 a 1200 °C ,em atmosfera de hélio</b>	<b>86</b>
<b>Figura 30. Curva de DSC de escória de alto forno sem tratamento prévio</b>	<b>87</b>
<b>Figura 31. Diagrama da intensidade da Mervinita x temperatura</b>	<b>90</b>
<b>Figura 32. Diagrama da intensidade da mervinita em <math>2\theta = 33,3</math> (hkl 013) X tempo de permanência</b>	<b>91</b>
<b>Figura 33. Difratoograma de escória de alto forno sem tratamento térmico</b>	<b>92</b>
<b>Figura 33. Difratoograma de Escória siderúrgica de alto forno tratada a 800 °C por 1 hora</b>	<b>93</b>
<b>Figura 34. Escória siderúrgica tratada a 800 °C por 5 horas</b>	<b>93</b>
<b>Figura 35. Simulação do método de Rietveld para a fase mervinita e akermanita</b>	<b>97</b>
<b>Figura 36. Curva de calibração para análise quantitativa da mervinita em escórias siderúrgicas, utilizando-se do Si como padrão interno</b>	<b>100</b>

# Índice de Tabelas

<b>Tabela 1. Inventário do uso de subprodutos (resíduos) do setor de siderurgia na construção de rodovias (OECD, 1974)</b>	<b>06</b>
<b>Tabela 2 Balanço dos Resíduos na indústria siderúrgica</b>	<b>07</b>
<b>Tabela 3. Índice de emissão de particulados durante etapas de manuseio de matérias-primas</b>	<b>09</b>
<b>Tabela 4. Principais técnicas de análise térmica</b>	<b>40</b>
<b>Tabela 5. Parâmetros da Mervinita</b>	<b>48</b>
<b>Tabela 6. Resultados de Fluorescência para as amostras de Escória de Alto-Forno em (% peso)</b>	<b>72-73</b>
<b>Tabela 7. Resultados de Fluorescência para as amostras de Escória de Aciaria, (% peso)</b>	<b>74-75</b>
<b>Tabela 8: Composição química de amostras de escórias dos conversores LD (% Massa)</b>	<b>82</b>
<b>Tabela 09. Intensidade de pico mais representativo de cada elemento encontrado nas amostras (intensidade em <math>\theta</math>), das escórias de conversores LD.</b>	<b>85</b>
<b>Tabela 10. Dados obtidos de escórias siderúrgicas de alto forno e conversores LD, para calculo da densidade</b>	<b>89</b>
<b>Tabela 11. Valores obtidos com o refinamento Rietveld, para a mervinita e a akermanita</b>	<b>97</b>
<b>Tabela 12 Intensidades integradas da Mervinita e do Silício e da calculada <math>I_{\text{merv}}/I_{\text{Si}}</math></b>	<b>99</b>
<b>Tabela 13. Análise quantitativa da Mervinita utilizando-se da curva de calibração</b>	<b>101</b>

## *Capítulo 1*

Há homens que lutam um dia e são bons,  
Há outros que lutam um ano e são melhores,  
Há os que lutam muitos anos e são muito bons,  
Mas há os que lutam a vida toda e estes são imprescindíveis.  
*Bertold Brecht*

# **1. Introdução**

## **1.1. A Indústria Siderúrgica**

A indústria siderúrgica é a grande responsável pela produção de metais dentro de especificações compatíveis com as exigências de sua utilização posterior, compreendendo processos de fabricação de produtos acabados ou semi-acabados por fundição e conformação mecânica entre outros<sup>(1)</sup>. Tem-se operações unitárias e processos que geram resíduos sólidos, líquidos e gasosos, os quais requerem tratamentos adequados para se atenuar ou mesmo eliminar a agressão ao meio ambiente<sup>(1,2)</sup>.

A necessidade do conhecimento de todos estes resíduos gerados ao longo do processo produtivo é de fundamental importância pois permite, através dos métodos de gerenciamento dos processos, identificar os processos críticos, os custos incorridos em cada etapa e o custo dos resíduos, e a partir destes dados mapear e estruturar uma cadeia de negócios onde seja possível identificar novas oportunidades de negócios, redução de *quantidades e/ou reaproveitamento* dos resíduos gerados<sup>(1-3,6)</sup>. Esta identificação de possíveis negócios através dos resíduos siderúrgicos constitui um dos passos iniciais para o estabelecimento do princípio *ZERI*<sup>(4,5,7)</sup>.

A ONU - (*Organização das Nações Unidas*), através da UNU - (*Universidade das Nações Unidas*) lançou em 1995 um programa para a pesquisa em Emissão Zero (*ZERI - Zero Emissions Research Initiative*), que consiste na formulação de uma proposta de redirecionamento da visão empresarial e científica para a questão da sustentabilidade.

O programa **ZERI** propõe ainda a formação de núcleos de estudos em determinadas linhas básicas, escolhidas a partir das potencialidade dos países participantes da primeira etapa do trabalho<sup>(7)</sup>.

É importante mencionar que o **ZERI** não impõe nenhuma ação ou medida, mas sugere algumas possibilidades em setores importantes da economia mundial. A partir da premissa de que a poluição é sinônimo de ineficiência produtiva, não importando a fonte geradora, pode-se traçar um paralelo entre a questão ambiental e a questão *econômico/financeira*, sem dúvida a maior preocupação dos administradores de empresas<sup>(7,8)</sup>.

Os resíduos gerados pelos diferentes processos econômicos constituem a principal fonte de degradação ambiental. A legislação ambiental hoje disponível, envolve:

- (a) ***estabelecimento de limites máximos para as emissões atmosféricas e tratamento de efluentes;***
- (b) ***estabelecimento de procedimentos estritos para a classificação e deposição de resíduos em aterros.***

Duas alternativas não excludentes podem ser consideradas quando se busca a redução dos custos de deposição<sup>1</sup> e tratamento de resíduos (John, 1996)<sup>(6)</sup>:

- (a) ***redução do volume de resíduos produzidos;***
- (b) ***a reciclagem de resíduos***

Toda e qualquer estratégia sistêmica de desenvolvimento de mercado para as escórias siderúrgicas está, naturalmente, condicionada a participação de siderúrgicas dispostas a investir em tecnologia<sup>(3)</sup>.

---

<sup>1</sup> Nos países de primeiro mundo o custo da deposição de resíduos em aterros situa-se entre US\$ 30 e US\$ 60 por tonelada (THE ECONOMIST, 1993).

A cadeia produtiva deve estar representada por todos os segmentos que, de forma direta ou indireta, participarão do ciclo (*consumidores, produtores, centro de pesquisa entre outras*) pelo motivo de maior abrangência do Projeto<sup>(9)</sup>.

Nos projetos corporativos, toda equipe se envolve em cada uma das etapas do processo e os resultados a serem obtidos vão sendo retroalimentados no sistema. Desta forma, as siderúrgicas podem realizar mudanças ou adaptações no processo de produção, de modo a viabilizar ou adequar o comportamento de determinados tipos de escórias para uma aplicação específica. Isto já ocorre na produção de escórias de alto forno em determinadas regiões da Europa, onde a composição e o tratamento da granulometria deste resíduo são alterados durante o processo<sup>(3,9)</sup>.

A participação de eventuais utilitários de resíduos traz também consideráveis vantagens. Dentre elas, a aplicação de tecnologia direcionada às condições técnicas, operacionais e financeiras de todos os envolvidos no projeto. A participação ativa dos consumidores de tecnologia é uma condição a adequação do produto final às necessidades dos usuários. No caso da reciclagem com vista à utilização das escórias, todos os segmentos envolvidos no mesmo devem estar presentes, principalmente no fase de *definição/especificação* e desenvolvimento do produto final. Este procedimento se justifica pela necessidade de estudar detalhadamente as etapas do projeto, produção, instalação, uso e manutenção, onde os aspectos tais como: características da mão-de-obra necessária à *instalação/produção*, requisitos de desempenho, investimentos em equipamentos devem ser observados<sup>(9)</sup>.

A participação das diversas siderúrgicas no desenvolvimento de mercado traz, na maioria das vezes, reflexos positivos. O ganho de escala de mercado com a solução desenvolvida constitui uma delas. A diluição dos *custos/investimentos*, o aumento na capacidade de suporte técnico, um maior entendimento e controle da variação da composição química das escórias também podem ser levantadas<sup>(3,10)</sup>.

O desenvolvimento do produto deverá incluir a etapa de *projeto/especificação, produção, uso e manutenção*. O resultado do processo de desenvolvimento deverá ser uma tecnologia adequada à absorção pelo mercado consumidor.

O desenvolvimento do produto deve ser baseado em estudo científico e tecnológico que permitam compreender ou formular hipóteses sobre a causa de determinados comportamentos e características do material. Estas hipóteses são fundamentais no planejamento dos experimentos a serem realizados. A abordagem científica também permite concluir pela generalização ou não dos resultados obtidos. O mesmo é fundamental para a estimativa do comportamento do novo produto a longo prazo com bases em ensaios. Com isso, a abordagem científica permite maior rapidez e confiabilidade no processo<sup>(7-11)</sup>.

Muitas vezes tenta-se avaliar a adequação ao uso de um novo produto através de analogia com um produto tradicional. Esta abordagem é inadequada porque as normas desenvolvidas para o controle de qualidade de um produto tradicional são elaborados considerando apenas as características daquele produto específico e alguns requisitos do desempenho fundamentais. O desenvolvimento de um produto novo muito provavelmente apresentará problemas de outra natureza e necessitará de um tratamento individualizado<sup>(6)</sup>. A aplicação de metodologia científica de avaliação de desempenho, onde os ensaios são desenvolvidos visando atender as necessidades dos usuários adquire importância fundamental<sup>(6,7)</sup>.

Para qualquer projeto que vise desenvolver tecnologia a ser transferida para o mercado, a aplicação de uma avaliação de viabilidade *econômica/financeira* é imprescindível. Esta avaliação deverá incluir não apenas os custos de matérias primas, mas também englobar os custos operacionais, os custos financeiros diretos e indiretos, entre outros.

## 1.2. Resíduos na Indústria Siderúrgica

A indústria siderúrgica é um setor que, historicamente, produz impactos ambientais inerentes aos seus processos de produção. Contudo, com o desenvolvimento da tecnologia e maior rigor dos órgãos ambientais, estas indústrias introduziram modificações nas plantas de produção, filtros e outros sistemas que reduziram a poluição gerada pelos efluentes líquidos e gasosos. Entretanto, a geração de volumes consideráveis de resíduos sólidos é inerente ao processo de produção.

Os resíduos sólidos resultantes dos processos siderúrgicos são usualmente chamados de escórias. Estes resíduos apresentam composições químicas variadas, dependendo da matéria-prima utilizada e do processo de produção das *ligas/metals*, mas basicamente são formadas pelo sistema quaternário -  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ <sup>(12)</sup>. Geralmente se apresentam na forma granular<sup>(13)</sup>.

Segundo avaliações do OECD - (*Organization for Economic Cooperation and Development*), as escórias siderúrgicas possuem alto potencial de utilização na construção de rodovias<sup>(14)</sup> tendo, em alguns casos, o uso já estabelecido conforme mostra a tabela 1.

Tabela 1. inventário do uso de subprodutos (resíduos) do setor de siderurgia na construção de rodovias (OECD, 1974)<sup>(14)</sup>

Resíduos e Subprodutos Siderúrgicos	Usos							Aterros (filler) Melhororia de Sub-base
	Aglomerante	Agente estabilizante	Carga	Concreto de Cimento Portland	Concreto Asfáltico de Revestimento	Agregado Concreto Asfáltico Aglomerante de Revestimento	Base e Sub-base	
Escórias ferrosas								
a) escória de alto-forno								
Resfriada ao ar	-	-	-	E	E	E	E	E
Granulada	E	E	-	E	-	-	E	-
Pelotizada	E	E	-	E	-	P	P	-
Expandida	-	-	-	E	-	-	-	-
b) refino do aço	P	P	-	-	E	E	E	E
Escórias não ferrosas								
a) zinco (chumbo, Zn/Pb)	-	P	-	E	-	P	P	P
b) cobre	-	P	-	-	-	-	E	E
c) níquel	-	P	-	-	-	-	E	E
d) fosfato	-	P	-	E	E	E	E	E
Areia de fundição	-	-	-	-	-	-	-	P
Resíduo cerâmico	-	-	-	-	-	P	P	P

P = Uso Potencial E = Uso Estabelecido

As indústrias siderúrgicas geram da ordem de 700 kg de escórias por tonelada de aço líquido. Basicamente 50% destas escórias são geradas pelos altos fornos e aciarias e a outra metade composta de pós, lamas, borras e refratários.

O balanço dos resíduos na indústria siderúrgica brasileira tem o seguinte perfil<sup>(15)</sup>, mostrado na tabela 2.

**Tabela 2. balanço dos resíduos na indústria siderúrgica brasileira.**

	<b>10<sup>3</sup> t/ano de Resíduos gerados</b>	<b>% total dos resíduos gerados</b>
<b>Geração</b>	<b>14.984</b>	<b>100</b>
<b>Reciclagem</b>	<b>9.345</b>	<b>62,4</b>
<b>Descarte</b>	<b>5.639</b>	<b>37,6</b>

Este balanço mostra que 37,6% das escórias são lançadas no meio ambiente, o que a torna uma fonte potencial de poluição e degradação do meio ambiente.

Alguns processos de briquetagem e pelletização são utilizados na recuperação de finos, para que estes possam retornar ao processo, seja via injeção ou carregamento através do topo, no caso de alto fornos<sup>(16)</sup>.

O fato da indústria siderúrgica movimentar grandes volumes de matérias primas, energia e produtos, geraram estudos nas seguintes linhas de atuação: atendimento às legislações ambientais, implementação de medidas de conservação de energia e recursos naturais, visando a implantação de novas tecnologias, menos poluidoras<sup>(17)</sup>.

Uma usina siderúrgica integrada a coque é capaz de gerar 700 kg de resíduos por tonelada de aço líquido. Segundo estudos realizados na CSN<sup>(18)</sup>, são possíveis de se identificar cerca de 83 tipos de resíduos gerados numa usina siderúrgica.

Os resíduos se apresentam na forma de:

- ***Gases gerados na coqueria, alto fornos e aciaria LD;***
- ***Fumaças;***
- ***Resíduos sólidos (escórias, pós, etc);***
- ***Efluentes líquidos;***
- ***Lamas;***
- ***Resíduos sociais.***

### **1.2.1. Manuseio de Matérias Primas**

Não caracterizando como uma parte isolada da usina e sim por um conjunto de etapas que envolvem a recepção, manuseio, estocagem, acondicionamento físico, dosagem e mistura de matérias primas dos tipo: carvão, minério de ferro e calcário, silicatos, etc. Cada etapa é responsável grandemente pela emissão de particulados<sup>(17,18)</sup>, tabela 3.

**Tabela 3. Índice de emissão de particulados durante etapas de manuseio de matérias-primas<sup>(18)</sup>.**

**Sistema de Matérias Primas**

Recepção	Concentrações nos pontos de emissão (mg/m <sup>3</sup> )	Concentração no Topo (mg/m <sup>3</sup> )
Finos de Coque	42 – 46	
Minérios de Ferro	12 – 14	
Calcário	13 – 15	
<b>Pilhas</b>		20 – 150
<b>Manuseio</b>		
Finos de Coque	180 – 260	
Minérios de Ferro	65 – 135	
Calcário	70 – 150	
<b>Transferências para Silos</b>		
Coque	520	
Minério de Ferro	220	
Calcário	250	

## **1.2.2. Coqueria**

Na coqueria se encontram efluentes sólidos, líquidos e gasosos. Na realidade alguns destes já possuem o *status* de subprodutos e são comercializados e/ou empregados internamente.

Os pontos críticos de geração de efluentes sólidos são as transferências, o “*COAL BUNKER*”, o carregamento de carvão, a descarga de coque, sua extinção, há ainda os particulados carregados pelos gases, tanto captados, quanto o que escapa pelas portas e tampas de lavagem de gases e dos vazamentos dos sistemas de alcatrão e óleo leve. Merece também destaque a extinção do coque, com emissão de particulados da ordem de 400 g/t de coque<sup>(16)</sup>.

## **1.2.3. Alto Forno**

### **1.2.3.1. Escórias de Alto Forno**

As escórias siderúrgicas representam um volume total de 135 milhões t/ano, para uma produção de 700 milhões t/ano. No Brasil esta parcela equivale a geração de 4,6 milhões de t/ano, para uma produção de 26 milhões de t. aço/ano<sup>(19)</sup>. Basicamente 66% do total das escórias são provenientes do alto forno e da aciaria, sendo o restante composto por pós, lamas, borras e refratários.

A geração de pó é cerca de 5 a 30 kg/t de gusa e a lama entre 1 e 20 kg/t de gusa. Adotando uma produção de 700 milhões de toneladas aço por ano, são estimados valores da ordem de 15 milhões de toneladas de pó e lama.

O pó pode ser empregado na injeção de finos através de ventoneiras bem como no processo de sinterização. Pós e lama de alto forno são empregados na coqueria,

sinterização, injeção de finos e pelotização de minérios de ferro. Entretanto a recuperação da lama é restrita, devido a altos teores de chumbo, zinco e álcali. Entretanto os métodos de pré-tratamento das lamas de alto forno, a técnica de ciclonagem é a mais utilizada, embora existam limitações para a eliminação total do zinco, por se tratar de uma classificação mecânica. No caso de lamas com teores de **20% de Zn e 10% Pb**, a lixiviação é o processo mais recomendado.

Neste contexto, as medidas possíveis de se adotar, para que possa se atuar no aspecto de minimização da geração de resíduos, reciclar de acordo com a viabilidade técnico-econômico e disposição final com segurança. Dentre várias maneiras de se evitar a degradação ambiental, a gestão ambiental interfere diretamente na seleção de equipamentos, processos de reciclagem.

Todo processo deve se iniciar com a caracterização dos processos e dos resíduos. Partindo desses princípios as empresas podem desenvolver modelos que atendam as normas e legislações ambientais. Vários estudos vêm sendo realizados com o intuito de desenvolver novas tecnologias mais econômicas, sem afetar a produtividade dos processos e a respectiva qualidade dos produtos<sup>(20)</sup>.

Com composição química a base de sílica e alumina, as escórias encontram emprego na construção civil<sup>(21)</sup> desde que possua uma granulometria em tamanho suficiente.

As escórias são utilizadas historicamente desde os tempos dos romanos, na construção civil<sup>(22-25)</sup>. Porém no século passado, estudos comprovaram que as escórias com uma granulometria fina acrescentada a um ativador, possuía características semelhantes ao cimento Portland e com um boa ligação hidráulica, por isso sua aplicação como cimento, pavimentação de estradas<sup>(14, 26-28, 34)</sup>, agregados em concreto e empregado ainda como neutralizante no condicionamento de solos<sup>(29)</sup>, por conter silicatos e alumino-silicatos de cálcio e magnésio, na indústria do vidro. A utilização de escórias na indústria do cimento

tem a finalidade de reduzir a emissão de dióxido de carbono, decorrente do processo de calcinação<sup>(30)</sup>.

Na industrialização do cimento não são utilizadas as escórias resfriadas lentamente, por causa da formação de estruturas cristalinas. Ao contrário, uma escória resfriada bruscamente (“*Quenching*”) forma uma estrutura vítrea, sem qualquer cristalização, o que produz uma escória altamente reativa, própria para a fabricação de cimento<sup>(30)</sup>. Materiais refratários, geralmente descartados, podem ser utilizados na fabricação de escórias sintéticas empregadas no refino secundário do aço.

Das novas tecnologias que vêm sendo utilizadas, a vitrificação de escórias de alto forno<sup>(33)</sup> é a que vem obtendo os melhores resultados, pois consegue transformar as escórias em um material mais homogêneo, permitindo uma cominuição, facilitando na reação superficial.

## **1.2.4. Aciaria**

### **1.2.4.1. Escórias**

As escórias de aciaria se originam de três processos diferentes:

- ***pré-tratamento do gusa;***
- ***escórias de LD;***
- ***escórias de aciaria elétrica.***

Para o pré-tratamento do gusa, existem vários métodos de dessulfuração nos quais utilizam-se como principais fundentes a soda cáustica, o carbureto de sódio e magnésio. A geração de resíduos varia muito com o tipo de reagente utilizado, oscilando de 5 a 25 kg/t

de gusa no método da soda cáustica e 2kg/t de gusa no método do magnésio (30% de Mg e 70% de CaO)<sup>(35)</sup>.

As escórias de aciaria LD estão diretamente relacionadas à composição química do gusa, quantidade de sucata empregada no processo e o pré-tratamento de gusa. Esta escória apresenta densidade maior que a de alto forno, composição mineralógica adversa e CaO livre em sua composição, causando expansão e degradação. A geração está em torno de 70 a 170 kg/t de aço líquido, chegando a 85 milhões de toneladas ano, adotando as mesmas 700 milhões de toneladas de aço ano.

Escórias de aciaria elétrica apresentam capacidades de geração semelhantes às de aciaria LD, porém a sua densidade é mais elevada favorecendo assim a aplicações mais abrangentes. Nas aciarias LD a geração de pó e lama está em torno de 10 a 20 kg/t de aço líquido (**base seca**). Já nas aciarias elétricas, a geração é de 5 a 15 kg/t aço, sendo na sua maioria formada por pó.

Em geral, a escória de aciaria é processada para a recuperação da fração metálica, que é empregada na sinterização, alto forno e na própria aciaria. Em média, essa recuperação corresponde a 30% da sua geração. Parte da fração não-magnética é eventualmente reciclada no alto forno. Na usina em torno desta, a fração não magnética também é utilizada em aterros.

Várias outras aplicações podem ter este material: utilização na construção civil, na indústria cimenteira, agricultura. Na maioria dos casos, o material precisa ser estável e não inchar. A escória de aciaria por conter mais ferro que a escória de alto forno, é utilizada como fonte de ferro na produção de cimento.

A escória de aciaria já vem sendo utilizada como base de pavimentação<sup>(26-28)</sup>. No entanto, sua natureza expansiva e a *inexistência* de critérios técnicos para detectar a sua estabilização tem causado vários problemas de durabilidade. Algumas precauções devem

ser tomadas em relação ao uso de escórias: na pavimentação, a mesma é viável quando o coeficiente de expansão volumétrica do agregado for bem controlada, uma vez que a hidratação do óxido de cálcio livre e do óxido de magnésio presentes podem provocar uma expansão de até 10%, podendo causar, com isso, falhas em concretos e estruturas<sup>(28,30,31)</sup>. A ampliação deste mercado deve passar por:

- *definição de critérios técnicos para a aceitação de lotes de aciaria (estáveis dimensionalmente);*
- *proposição de tratamento de modo a contornar o problema de hidratação lenta de compostos;*
- *investigação das formas de reciclagem praticadas internacionalmente;*
- *posterior adequação de tecnologias externas às características do material ao mercado nacional.*

### **1.3. Caracterização das Escórias Siderúrgicas**

Para o desenvolvimento de novas tecnologias em busca de aplicações alternativas, visando a reciclagem e reutilização das escórias, é necessária a caracterização, que deve envolver aspectos químicos, físicos, mecânicos e de impactos ambientais. Esta caracterização deve incluir não apenas a composição química, mas também a caracterização e quantificação das fases, teores de umidade e voláteis presentes, determinação de compostos químicos que possam resultar riscos ao consumidor e ao meio ambiente quando da produção, manipulação, instalação e utilização final, sobretudo no caso de resíduos classificados como nocivos ao ambiente segundo os critérios das normas **ABNT NR 10004-87**<sup>(11)</sup>.

A presença de contaminantes (*como por exemplo, os aglomerantes metálicos nas escórias*) provenientes do próprio processo de produção necessita ser quantificada e caracterizada, pois muitas vezes a presença de contaminantes inviabilizam a reciclagem. A

forma de apresentação, como a granulometria, volume, quantidade e frequência de produção também precisam ser levantados, pois podem inviabilizar a técnica de aplicação<sup>(9,10)</sup>.

Com bases nas caracterizações das escórias siderúrgicas, podem ser selecionadas formas alternativas de reciclagem otimizadas do ponto de vista técnico e econômico-financeiro, em aplicações nas quais o produto agregue valor para o consumidor e para o produtor<sup>(8,9,11)</sup>.

A construção civil consome grandes quantidades de materiais, especialmente em países que, como o Brasil, continuam ampliando significativamente seu ambiente construído. O mercado de produção de materiais de construção civil abrange todas as regiões de qualquer país. A grande parte dos componentes necessários a produção de edifícios podem ser construídos sem grandes sofisticações técnicas. Assim, a construção civil é um mercado atrativo para a realização de reciclagem e reutilização de escórias e provavelmente já é o principal setor da economia a reciclar resíduos. Somente no Brasil, entre 2 e 3 milhões de toneladas de escórias de alto forno granuladas são incorporados à indústria cimenteira.

No caso da reciclagem da escórias de alto forno, a aplicação em cimentos de baixa alcalinidade não tem concorrentes diretos no mercado. A quase totalidade das escórias brutas e granuladas de alto forno pode ser empregadas como agregado para a produção de argamassas e concretos. As escórias encontram aplicações na agricultura como corretivos de solos, na indústria de vidro, dependendo da sua composição final<sup>(40)</sup>.

**Foerster (1928)**, relata que além da produção de cimentos de escórias ativadas com cal hidratada, a produção de ladrilhos, lâ de escórias e blocos de alvenaria são produzidos a partir de escórias fundidas<sup>(32)</sup>.

**John; Agopyan (1993)** mostram que é possível formular cimentos de escória de baixa alcalinidade que, ao contrário do cimento Portland, podem ser reforçados com fibras

vegetais<sup>(41)</sup>. Estão sendo desenvolvidas pesquisas de um cimento a base de escórias de alto fornos, adequados à utilização conjunta com fibra de vidro tipo  $E^{(10)}$ , através de tecnologia inédita<sup>(3)</sup> e que, possivelmente, ampliará o mercado para estruturas metálicas no Brasil.

Os resultados de **Camirini (1995)** demonstram que cimentos contendo elevados teores de escórias são mais adequados a cura térmica, apresentando interesse potencial para a indústria de pré-moldados<sup>(42)</sup>.

A indústria cimenteira utiliza a escória para a substituição parcial do Clínquer, cujo custo de produção é na maioria das vezes inferior a US\$ 20 por tonelada. Como a escória precisa ser transportada até a indústria cimenteira, passar por processos de secagem e moagem (*significativamente mais difícil que a do clínquer*), dificilmente alcança preço superior a US\$ 15 por tonelada, valor do qual se aproxima em muitos dos contratos. Além deste limite financeiro, a dependência das siderúrgicas em um único consumidor constitui uma forte deficiência estratégica<sup>(6,43,44)</sup>.

Por outro lado, se comercializa diretamente ao mercado consumidor de cimento, o produto passa a disputar o mercado com o cimento Portland cujo preço de comercialização oscila entre US\$ 50 e US\$ 60. Esta modalidade de comércio é adotada nos EUA, onde o preço de venda da escória moída é de aproximadamente 80% do preço do Cimento Portland comum. **Marques (1994)** demonstrou a viabilidade técnica desta forma de emprego<sup>(44)</sup>.

Ainda no ramo da construção, podem ser estudadas outras formas de aplicações, como por exemplo:

- a) *Pavimentações com escórias Granuladas ativadas com cal ou outros compostos*<sup>(27,28)</sup>;
- b) *Blocos de alvenaria, produzidos com escória granulada, cal hidratada e outros compostos;*
- c) *Elementos para pavimentações;*
- d) *Lã de rochas*<sup>(32)</sup>;

e) *Produção de blocos de escórias misturadas com argila e cimento Portland.*

Alonso, Sáinz e López (1994), descrevem a produção de vidros de alta resistência a partir de uma solução *Sol-Gel* com escórias granuladas de alto forno<sup>(45,46)</sup>.

O presente trabalho objetiva, como parte do programa de caracterização estrutural de escórias do *Laboratório de Difração e Espalhamento de Raios X, LDEX*, qualificar e quantificar os compostos e as fases cristalinas presentes nas escórias siderúrgicas com diferentes graus de cristalização. As análises químicas foram realizadas através da técnica de *Espectroscopia de Fluorescência de Raios X - (FRX)* utilizando-se dos métodos de Análise Semi-Quantitativa e de Parâmetros Fundamentais; para a análise das fases cristalinas foi empregado a Análise por *Difração de Raios X - (DRX)*, e para a quantificação da Fase presente Mervinita foi empregado o *Método de Padrão Interno* através de *Curva de Calibração*<sup>(36)</sup>. Em nossa pesquisa não nos preocupamos em procurar formas de reutilização ou reciclagem das escórias, e sim a caracterização das mesmas pelos métodos citados acima, abrindo caminho para futuros trabalhos para aplicação das escórias siderúrgicas.

Ainda foram utilizadas técnicas complementares para a determinação da quantificação e qualificação dos elementos e fases presentes, tais como, *Differential Scanning Calorimetry - (DSC)*<sup>(37)</sup>, para determinar a temperatura em que ocorre a transformação da fase Mervinita; foi utilizado o *Picnômetro* para a obtenção da Densidade das escórias, o *Método de Rietveld*<sup>(38)</sup> foi aplicado para quantificar e o devido refinamento das fases cristalina, com a finalidade de gerar a curva de calibração da fase mervinita  $[Ca_3Mg(siO_4)]$ <sup>(39)</sup>, presente nas escórias de alto forno, através do Método de padrão interno. Além de outros métodos, como o de  *fusão* por chama utilizando-se de um maçarico *Pré-mix* de bancada com mistura *GLP-O<sub>2</sub>*, e a utilização do forno *EDG – MC2*, com a finalidade de se isolar a fase Mervinita com o uso de escórias de alto forno como gradiente.

## *Capítulo 2*

A primeira lei da natureza é a tolerância,  
Já que temos uma porção de erros e fraquezas,  
*Voltaire*

## **2.0. Fundamentos**

### **2.1. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X**

O método de análise por fluorescência de raios-X é uma das ferramentas analíticas largamente empregada nos laboratórios de análises, e da mesma forma vem sendo aplicadas a vários setores da indústria, tais como a indústria siderúrgica, cimenteira, na análise de resíduos, etc. Analisar constituintes presentes na amostra da ordem de ppm<sup>(47)</sup>.

A Espectroscopia de fluorescência de raios-X é um método instrumental não destrutivo para a determinação elementar quantitativa e qualitativa e se baseia no comprimento de onda e intensidade das linhas espectrais emitidas pela excitação secundária dos elementos analisados. Isto é, o raios-X primário (*radiação branca ou espectro contínuo*) irradia a amostra, e pela emissão dos raios-X secundários, chamados de *Fluorescentes*, obtém-se através do espectrômetro e pela medida das linhas espectrais secundárias os comprimentos de onda característicos para cada elemento e intensidades relativas a sua concentração; o que permite a realização de análises quantitativas e qualitativas<sup>(47,57)</sup>.

Um feixe de raios-X ao atingir a amostra comporta-se de diversas formas, como resultado de inúmeras interações com os átomos do alvo. Numa primeira hipótese, ele pode permanecer na forma de fótons, que se desviam de sua trajetória inicial com ou sem perda de energia. Os que fazem com perda de energia (*espalhamento incoerente*) sofrem ao mesmo tempo mudanças de comprimento de onda (*efeito Compton*), o mesmo não

ocorrendo com os demais (*espalhamento coerente*). Alternadamente, os fótons podem ser absorvidos pelos átomos pelo processo de absorção fotoelétrica, levando a emissão da radiação característica (*radiação fluorescente*). Esses dois processos (*espalhamento e absorção fotoelétrica*) formam conjuntamente a chamada absorção total, responsável pela perda de radiação do feixe primário. Nas regiões de comprimento de onda de maior interesse para a análise, a absorção fotoelétrica constitui o fator de maior relevância. Dessa forma, junto à região dos elementos leves (*que possuem comprimento de ondas longos*), o mecanismo de espalhamento torna-se praticamente negligenciável, com a absorção respondendo pela quase totalidade do processo. Contudo, a variação no comprimento de onda não se faz de maneira contínua, ocasionando o aparecimento de descontinuidades físicas uma vez excedidos certos valores limites de comprimentos de onda. Essas mudanças bruscas correspondem as bordas de absorção do elemento analisado, variando em número conforme a natureza do espectro de emissão. A origem das bordas de absorção decorre do fato de que, em um dado instante, os raios incidentes primários na amostra não mais dispõem de energia suficiente para ejetar os elétrons de um determinado nível energético<sup>(57)</sup>.

O resultado é que só os quantas de raios-X que apresentarem comprimento de onda mais curtos que a borda de absorção terão condições para excitar as linhas associadas àquelas bordas. Assim, o comprimento de onda situado ao longo das bordas, enquanto mais curtos que os mostrados por algumas linhas de emissão característicos, não reúnem condições para excitá-las<sup>(56)</sup>.

A irradiação e a excitação de um determinado material por meio de um feixe de raios-X de espectro contínuo emitido de uma fonte, por exemplo, um tubo operando em condições de alta voltagem, traz como resultado a geração de radiações secundárias (*fluorescente*) características dos elementos presentes na fase. Com o uso de um cristal analisador conhecido, determina-se os ângulos de difração e as intensidades dessas radiações, e assim é possível a identificação dos elementos componentes, bem como a quantificação dos mesmos.

Os raios-X, fluorescentes serão difratados pelo cristal, segundo a lei de Bragg<sup>(55,57)</sup>:

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda$$

Onde:

- $d_{hkl}$ , **distância interplanar dos planos (hkl)**,
- $\theta$ , **é o ângulo de Bragg**,
- $n$ , **é a ordem de difração; e**
- $\lambda$ , **o comprimento de onda dos raios difratados segundo o ângulo  $\theta$  de Bragg.**

Portanto, quando o feixe de raios-X de espectro contínuo é irradiado em uma substância, ocorre a emissão de raios-X fluorescentes característicos dos elementos contidos nas substâncias. Neste processo também há ocorrência de raios-X, devido ao *Espalhamento Thompson (elásticos)* e raios-X por *Espalhamento Compton (inelásticos)*, que contribui para o *background* do espectro dos raios-X fluorescentes, e são também convertidos em energia térmica ou fotoelétrica<sup>(47)</sup>.

As principais vantagens das análises por Espectroscopia de Fluorescência de raios-X, são<sup>(47,57)</sup>:

- **Análises rápidas;**
- **De caráter não destrutiva;**
- **Limite de detecção baixa ( da ordem de ppm);**
- **Ampla capacidade de detecção;**
- **Boa reprodutibilidade de amostra;**
- **Grande versatilidade de tipos de amostra (em forma de pó, sólida ou líquida);**
- **Os espectros não sofrem interferência pelas ligações químicas;**
- **Análises rápidas e simples para elementos da mesma família;**

- **Análises em uma ampla faixa de detecção ( $_{5}B$  à  $_{92}U$ );**
- **Análises quantitativas e qualitativas;**
- **Análises de filmes finos;**
- **Fácil preparo de amostras.**

## **2.2. Limites de Detecção**

A dificuldade para se estabelecer os limites de detecção é motivada pela inconstância do **background**, de grande sensibilidade para com as variações de matriz<sup>(47)</sup>.

Os espectros de raios-X (**primários**) irradiados do tubo para a amostra consiste no espectro contínuo de características peculiares para cada material alvo.

## **2.3. Raios X Fluorescentes**

As radiações fluorescentes são os raios-X que tem comprimentos de onda característicos dos elementos constituintes da amostra. Nos raios-X fluorescentes, existem as linhas das séries K, L, M, etc., e em cada série há espectros  $\alpha$ ,  $\beta$ .

A relação entre o comprimento de onda  $\lambda$  dos raios-X fluorescentes e o número atômico  $Z$  é dada pela seguinte expressão (**Lei de Moseley**)<sup>(47)</sup>:

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = C (Z - \delta)$$

onde:  $C$  e  $\delta$  são Constantes

As constantes variam de acordo com a séries (**K, L, M.....**). Utilizando-se dessa diferença é possível obter o número atômico do elemento quando o comprimento de onda dos raios-X emitidos de um elemento é medido.

Quando um feixe de elétrons ou raios-X incidentes colidem com um elétron da camada vizinha camada K retirando-o da órbita, a sua posição na órbita fica vazia. Então outro elétron move-se para camada K, vindo de uma camada mais externa. Por exemplo, a diferença de energia entre a camada externa e camada K, gera a emissão de um fóton e radiação, que é denominada radiação *K $\alpha$* .

## **2.4. Métodos Empregados**

As escórias de altos fornos, foram preparadas e analisadas no *Espectrômetro de Fluorescência de Raios X da Rigaku, RIX 3100*, que possui um gerador de *4 kW*, com tubo de Raios X de *Rh*, detector de cintilação e contador proporcional. Os métodos analíticos empregados foram os *métodos semi-quantitativo (SQ) e de Parâmetros Fundamentais (PF)*.

O **Método Empírico**<sup>(50,51)</sup> utiliza-se de padrões previamente conhecidos para a comparação dos elementos na Substância, e **Curva de Calibração**<sup>(53)</sup> para cada elemento. O método de **Parâmetros Fundamentais**<sup>(50)</sup> emprega curvas de sensibilidade dos elementos presentes na matriz, o método é empregado quando da inviabilidade de se produzir padrões para as amostras a serem analisadas, e desta forma inviabilizando a utilização do método empírico.

O primeiro passo é determinar os elementos presentes na matriz (*análise qualitativa*), comparando as intensidades dos elementos com as intensidades teóricas e os valores de sensibilidade, obtidos previamente, podemos obter a concentração (*análise quantitativa*) dos elementos contidos na amostra pura ou misturas.

Na análise Semi-Quantitativa as intensidades dos elementos são comparadas com intensidades teóricas e valores de sensibilidade obtidos previamente para se obter uma estimativa da concentração de cada elemento presente na amostra. Estas informações por si

só são de grande importância para a identificação das fases presentes na difração de raios X, facilitando a identificação das fases observadas e os picos de maior intensidade nos difratogramas. A análise é realizada sobre uma **Biblioteca de Sensitividade**<sup>(50-53)</sup> que pode ser determinada sobre amostras de padrões puros (*normalmente já pré-definida pelo fabricante do equipamento*). Normalmente, a análise obtida sobre a biblioteca genérica são de grande qualidade, embora, desejando-se uma maior precisão é importante montar uma biblioteca sobre a amostra a ser analisada<sup>(54)</sup>, pois as interferências e as particularidades serão preservadas. Porém é necessário obter pelo menos um padrão para que os resultados sejam coerentes. A análise Semi-Quantitativa normalmente é realizada após a análise qualitativa (*para amostras desconhecidas*) mas, conhecendo totalmente ou parcialmente a amostra, pode-se passar diretamente para esta análise; é uma análise parcial, onde se tem como reposta a concentração dos elementos indicados. A figura 1 mostra o processo resumido para a análise Semi-Quantitativa.

### **2.4.1. Métodos de Parâmetros Fundamentais (“Fundamental Parameter”)**

O método de Parâmetros Fundamentais foi empregado pelo fato de se obter os resultados qualitativos e quantitativos sem a necessidade de padrões para cada elemento. O Método dos **Parâmetros Fundamentais**<sup>(48,49)</sup> permite determinar a composição analítica de uma amostra a partir da intensidade dos raios-X, da linha do analito e dos valores de três parâmetros:

1. *Distribuição espectral primária;*
2. *Coefficiente de absorção; e*
3. *Campo fluorescente.*

A característica principal deste método baseia-se na realização da análise da composição de uma amostra com um número mínimo de amostras padrões , ou até mesmo sem padrões, não dispondo-se dos mesmos.

No Método dos Parâmetros Fundamentais assume-se que a amostra é homogênea, de espessura infinita e superfície plana. O método utiliza a distribuição espectral do feixe primário ao invés de assumir que o espectro incidente primário seja descrito pelos valores médios do comprimento de onda efetivo. Esta distribuição pode ser estudada teoricamente, ou pode ser analisada para um tubo de raios-X com um determinado alvo, potencial e tipo de fonte de alimentação (*onda completa ou potencial constante*).

A figura 2. mostra o Fluxograma de procedimento utilizado pelo software instalado no equipamento, pelo Método de Parâmetros Fundamentais em uma amostra desconhecida.

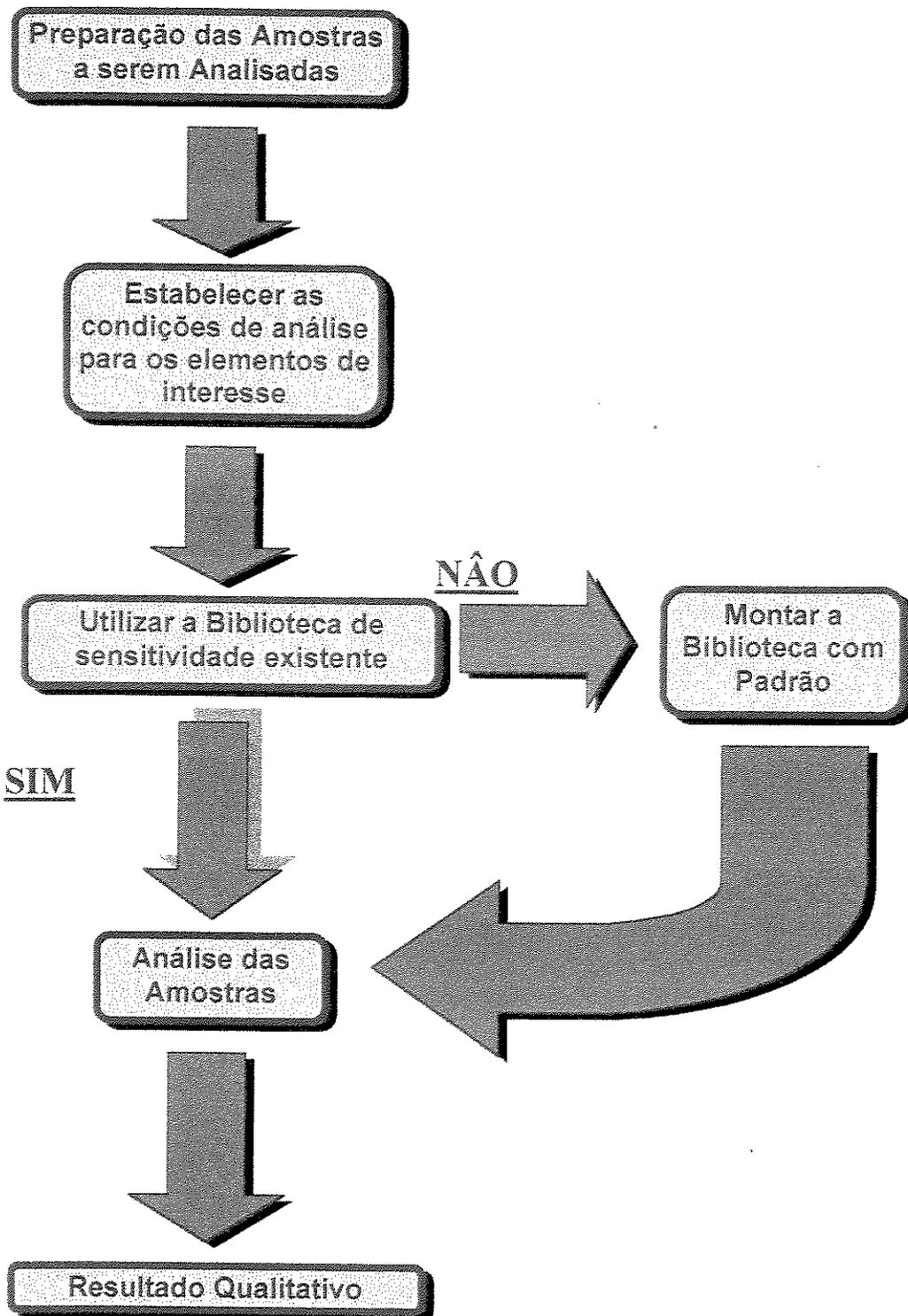


Figura 1. Fluxograma resumido da análise semi-quantitativa.



Figura 2. Fluxograma da análise quantitativa pelo método dos Parâmetros Fundamentais.

### 2.4.2. Análise Quantitativa

Trata-se de uma análise onde se determina os diversos constituintes de uma amostra, podendo-se utilizar uma varredura geral utilizando-se de condições intermediárias, como por elementos isolados. O processo de análise pode ser verificado no Fluxograma da figura 3.

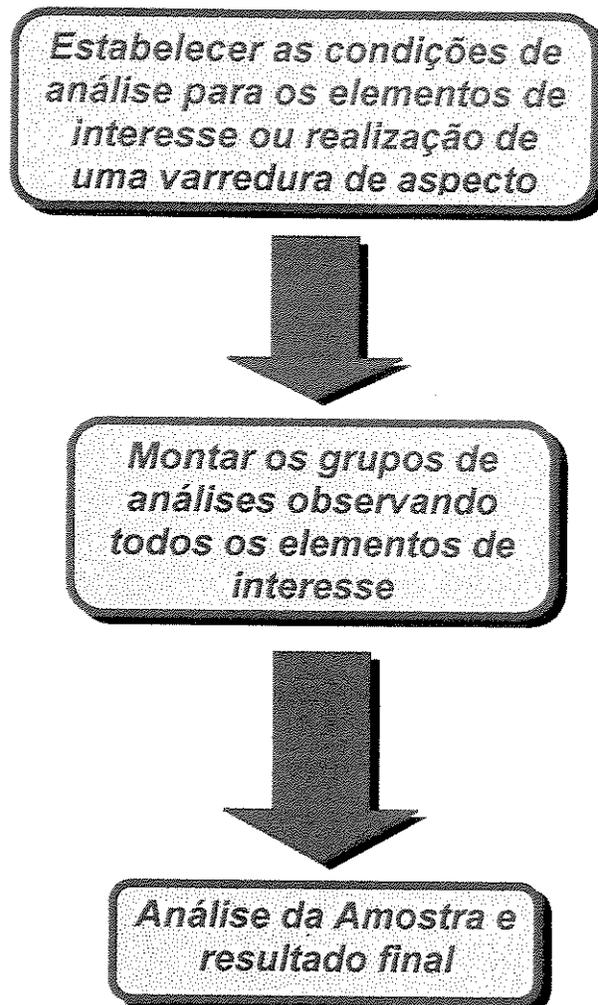


Figura 3. Fluxograma do processo de análise quantitativa.

## 2.5. Difração de Raios X

A aplicação dos raios-X ao estudo de cristais foi o máximo impulso isolado, dado a cristalografia. Antes de 1912, os cristalógrafos haviam deduzidos corretamente, a partir de clivagem, das propriedades ópticas e de regularidade de forma externa, que os cristais possuíam uma estrutura ordenada. Desde o uso dos raios-X, foi possível não somente medir a distância entre os planos atômicos sucessivos, mas também determinar as posições de vários átomos dentro do cristal<sup>(54)</sup>.

Os raios-X foram descobertos acidentalmente por *Wilhelm Conrad Roentgen* em 1895, enquanto estava experimentando a produção de raios catódicos em tubos de descargas fechados, cobertos com papel preto. O feixe de elétrons no tubo de descarga, chocava-se com o vidro do tubo, a qual, produzia uma radiação X de intensidade baixa que fazia com que alguns materiais se tornassem fluorescentes no escuro. Concluiu, Roentgen que se tratava de um novo tipo de radiação eletromagnética penetrante. Roentgen não teve muito êxito em seu esforços para medir o comprimento de onda dos raios-X e foi este problema não resolvido que levou a descoberta da *difração dos raios X* pelos cristais<sup>(55,56)</sup>.

Em 1912, dezessete anos após Roentgen ter descoberto os raios-X, foram utilizados para estudos de cristais, por sugestão de *Max Von Laue*. As experiências originais foram realizadas na Universidade de Munique, onde, Von Laue era conferencista no departamento do *Prof. Sommerfeld*, a qual estava interessado na natureza de excitação dos raios-X, e Laue nos fenômenos de interferência. Através de suas pesquisas, com a difração de raios-X, Von Laue observou que havia um arranjo ordenado, regular, das partículas atômicas dentro dos cristais e a concordância quanto a ordem de grandeza do comprimento de ondas de raios-X, com o espaçamento entre os planos do cristal. Embora substituída por outros métodos de caracterização por raios-X, o *Método de Laue*<sup>(58,59)</sup>, é utilizado.

Nos anos, que se sucederam a descoberta de Roentgen e Laue, muitos avanços surgiram neste campo, resultados do trabalho de *Willian Henry Bragg* e de seu filho

**Lawrence Bragg.** Em 1914, a estrutura do primeiro composto, a halita ( $NaCl$ ), foi determinada pelos Braggs, e nos anos seguintes, muitas outras estruturas. Os Braggs também simplificaram as generalizações matemáticas de Von Laue, quanto a geometria da difração dos raios-X, amplamente utilizadas atualmente.

As ondas eletromagnéticas formam uma série contínua, variando no comprimento desde as longas do rádio da ordem de milhares de metros até a radiação cósmica cujos comprimentos são da ordem de  $10^{-12}$  metros.

Os raios X são radiações eletromagnéticas, resultam da excitação de átomos (*ou íons*) no interior de uma fonte selada e mantida em alto vácuo, consiste basicamente de um filamento aquecido (*cátodo*), que é uma fonte de elétrons, e de um alvo metálico (*ânodo*) de natureza diversa (*Cu, Mo, Co, Etc.*). A aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo faz com que os elétrons emitidos pelo filamento incandescente sejam acelerado em direção a esse último, colidindo com o alvo metálico, à transformação da energia cinética adquirida em calor, havendo excitação dos elétrons em níveis mais energéticos. O feixe de raios-X fornece um espectro que consiste da formação de um espectro contínuo, freqüentemente denominado de radiação branca (*policromática*); e uma radiação característica formada por linhas características intensas,  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$ , por exemplo, sendo a linha  $K_{\alpha}$  composta por  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$ , separados por um comprimento de onda muito próximos.

A linha mais utilizada em difratometria é a  $K_{\alpha}$  por ser a mais intensa, e a linha  $K_{\beta}$  pode ser eliminada utilizando-se filtros de absorção (*por exemplo, utilizamos o filtro de Ni para a radiação  $CuK_{\alpha}$* ). Uma forma mais utilizada, caso da não utilização de monocromador, é a combinação de filtro de absorção com o seletor de altura de pulso (*PHA*), no sistema de detecção eletrônica de fótons de raios-X.

A difração de raios-X resulta de um processo em que os raios-X são dispersos pelos elétrons sem mudanças de comprimento de onda (*dispersão coerente de Bragg*). Um feixe difratado é produzido pela dispersão, somente quando algumas das condições geométricas,

expressas pela lei de Bragg, são satisfeitas. A difração resultante, compreende posições e intensidade das linhas de difração, sendo uma propriedade física fundamental das substâncias, de identificação e estudo estrutural dos materiais. O comprimento de onda utilizada na difração de raios-X é de aproximadamente  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ .

Raios-X são ondas eletromagnéticas e, como tais, acompanhadas por um campo elétrico em flutuação periódica. Um elétron de um átomo, influenciado pelos raios-X, é excitado pelo campo elétrico flutuante, tornando-se uma fonte de ondas eletromagnéticas de mesma frequência e mesmo comprimento de onda que os raios-X incidentes. Assim, o elétron dispersa o feixe incidente. As ondas dispersas pelos diversos elétrons combinam-se, daí podemos dizer que o átomo difrata a radiação X. A intensidade varia com a direção, entretanto, em termos de geometria de difração, o átomo é considerado uma fonte pontual de dispersão.

Quando um feixe de raios-X atinge um conjunto de átomos, por exemplo, uma estrutura cristalina, cada átomo desta estrutura difrata raios-X, e cada átomo dispersa a radiação produzindo um novo conjunto de ondas esféricas que se combinam e cuja resultante tem a direção tangente comum as ondas. A combinação coerente das ondas dispersas é denominada difração.

Um feixe de raios-X ao atingir um plano de átomos, difratam raios-X em duas direções principais, essas direções correspondem, respectivamente, à do prolongamento do feixe incidente e à da reflexão pelo plano do cristal. Cada plano corresponde a um dado plano cristalográfico ( $hkl$ ) e equivale, na prática, como sendo refletido pela família destes planos.

Um cristal pode ser descrito em três dimensões ( $x, y, z$ ), que podem ou não possuir o mesmo ângulo ou comprimento de onda, isto dependendo da simetria do cristal. Os eixos formam a base do sistema de coordenadas na qual pode se descrever o cristal. Uma importante propriedade do cristal é que para qualquer cristal, seus respectivos eixos podem

ser escolhidos de forma a que todas as faces do cristal sejam descritas por equações na forma:

$$hx + ky + lz = Cte. \text{ (Positiva),}$$

onde,  $x$ ,  $y$  e  $z$  são coordenadas de qualquer ponto da face do cristal e  $h$ ,  $k$  e  $l$ , são inteiros (*positivos, negativos ou zero*).  $h$ ,  $k$ ,  $l$  são conhecidos como **índices de Miller**.

Observamos que um cristal é formado por um retículo tridimensional com uma periodicidade característica, ou *período de identidade*<sup>(57)</sup>, ao longo de cada um dos seus eixos cristalográficos, sendo que o retículo atuando como uma grade em três dimensões na difração de raios-X. Podemos observar a difração como um acontecimento independente ao longo das filas principais de átomos, paralelas ao eixo cristalográfico.

Se existem muitos planos de espalhamento, existe a possibilidade de que eles sejam, formados de uma certa forma onde, as ondas esféricas se combinem em determinada região, a uma distância determinada onde se formam ondas, na qual as amplitudes das ondas esféricas individuais estejam à mesma distância. Não necessitando assim preocupações com as ondas individuais, mas sim, com os planos cristalográficos.

A principal aplicação da difratometria de pó por raios-X é a de identificação de vários componentes puros em uma amostra policristalina. As vantagens do método de difratometria do pó por raios-X são<sup>(56)</sup>:

- ***Cada elemento ou substância possui uma característica única, quando à posição angular e intensidade dos perfil de difração, que é a sua impressão digital;***
- ***Cada elemento em uma mistura produz um difratograma único e independente de outros elementos presentes;***
- ***Difratograma indica a combinação química dos elementos da mistura;***

- **Não há a necessidade de grande quantidades de amostras e a mesma não é destruída;**
- **A difratometria permite análises quantitativas, precisas, em mistura de fases policristalina.**

## **2.6. Equação de Bragg**

Quando um feixe de raios-X incide sobre um cristal, a reflexão resultante não se dá a partir de um único plano, mas resulta de inúmeros planos paralelos que somados representam a reflexão total. Para que a reflexão tenha intensidade suficiente para ser registrada, as reflexões individuais devem estar em fase. Bragg em seus experimentos<sup>(60)</sup> demonstrou que são necessárias as seguintes condições para que as intensidades resultantes sejam detectadas:

Na figura 4, as linhas de  $p$ ,  $p1$  e  $p2$ , representam uma família de planos atômicos com espaçamentos  $d$ . Os raios X incidem sobre qualquer um destes planos e refletem-se a um ângulo de incidência  $\theta$ . O percurso das ondas ao longo de  $DEF$  refletidas em  $E$  é mais longo que o das ondas ao longo de  $ABC$  refletidas em  $B$ . Se os dois conjuntos de ondas estiverem em fase, a diferença entre os dois percursos  $ABC$  e  $DEF$  deve resultar um número inteiro de comprimento de onda ( $n\lambda$ ).  $BG$  e  $BH$  são perpendiculares a  $AB$  e  $BC$ , respectivamente, de modo que  $AB = DG$  e  $BC = HF$ . Para satisfazer a condição segundo a qual duas ondas devem estar em fase,  $GE = EH$  devem ser iguais a um número inteiro de comprimento de onda.  $BE$  é perpendicular às linhas  $p$  e  $p1$  é igual ao espaçamento entre os planos,  $d$ . No  $\Delta GBE$ ,  $d \sin\theta = GE$  e no  $\Delta HBE$ ,  $d \sin\theta = EH$ . Assim, para a reflexão em fase  $GE + EH = 2 d \sin\theta = n\lambda$ <sup>(56)</sup>.

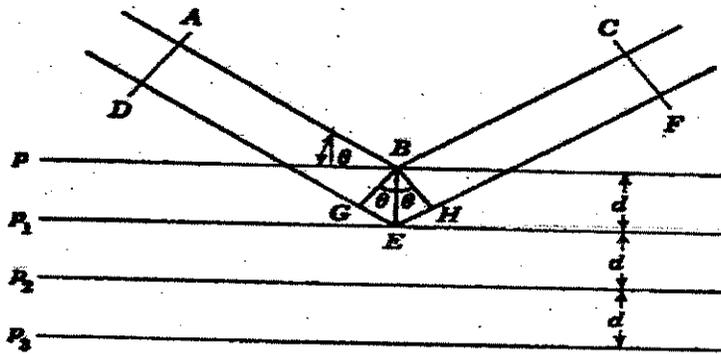


Figura 4. Equação de Bragg.

A Equação de Bragg,  $\lambda = 2 d \text{sen}\theta$ . Para, um espaçamento  $d$  e um comprimento de onda  $\lambda$  dado, as reflexões ocorrerão somente para os ângulos  $\theta$  que satisfaçam a equação.

## 2.7. Análise Quantitativa

A análise quantitativa<sup>(55,61)</sup> de uma determinada fase cristalina presente numa mistura está baseada no fato de que a intensidade difratada depende da sua concentração na mistura para determinar a relação de intensidade de difração e concentração, a equação para expressar a intensidade de difração para amostras na forma de pó, utilizando-se de um Difrátômetro, é dado pela seguinte expressão:

$$I = \left[ \frac{I_0 A \lambda^3}{32\pi r} \right] \left[ \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^4}{m^2} \right] \left[ \frac{1}{F} \right]^2 P \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\text{sen}^2 \theta \cos \theta} \right) \left( \frac{e^{-2m}}{2\mu} \right) \quad (A)$$

Onde:

- $I$  é a intensidade do feixe de raios-X difratado pelos planos ( $hkl$ );  
 $I_0$  é a intensidade do feixe incidente;  
 $A$ , é a área da seção transversal do feixe incidente;  
 $\lambda$ , é o comprimento de onda dos raios-X;  
 $r$ , é o raio do Difractômetro;  
 $\mu_0$ ,  $4\pi \cdot 10^{-7}$ ;  
 $e$ , é a carga do elétron;  
 $m$ , é a massa do elétron;  
 $v$ , é o volume da célula unitária;  
 $F$ , é o fator de estrutura;  
 $p$ , fator de multiplicidade;  
 $\theta$ , é o ângulo de Bragg;  
 $e^{2m}$ , é o fator de temperatura;  
 $\mu$ , é o coeficiente linear de absorção.

Porém, a equação A, só se aplica a substâncias puras<sup>(55,61)</sup>. Para se determinar a concentração de uma determinada fase  $\alpha$  numa mistura de duas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , a equação A pode ser reescrita em termos destas fases. considerando  $I_\alpha$  como a intensidade difratada pela fase  $\alpha$ , e multiplicando pelo seu volume na mistura  $C_\alpha$ , e substituindo  $\mu$  por  $\mu_m$ , onde  $\mu_m$  é o coeficiente linear de absorção da mistura, a equação pode ser escrita da seguinte forma:

$$I_\alpha = \frac{K_1 C_\alpha}{\mu_m} I_\alpha + \beta, \quad (B)$$

onde  $K_1$  é uma constante.

A intensidade de um feixe difratado depende de vários fatores:

- *Da intensidade e do comprimento de onda do feixe incidente;*
- *da estrutura cristalina, ou seja, do arranjo dos átomos na célula unitária;*
- *do volume dos cristais que difratam;*
- *do ângulo de difração;*
- *da absorção dos raios-X pelos cristais;*
- *do arranjo experimental utilizado.*

Atualmente, existem vários métodos para a análise quantitativa, tais como: Método de padrão externo, método de padrão interno e método de comparação direta<sup>(61,68)</sup>. A análise quantitativa pelo método de padrão interno é considerado o método mais confiável, pois é independente do coeficiente linear de absorção da mistura e permite medir uma concentração inferior a 1%.

Para se quantificar a fase *a* em uma mistura contendo as fases cristalinas *a, b, c...*, onde as quantidades relativa de outra fases (*b, c, d...*) sofrem variações de amostra para amostra numa quantidade conhecida de amostra original adiciona-se uma determinada quantidade conhecida de uma substância padrão *s*, formando-se uma nova mistura considerando-se  $C_a$  e  $C'_a$ , como as frações volumétricas da fase *a* na amostra original e na nova mistura, respectivamente, e  $C_s$ , correspondendo a fração volumétrica de *s* na nova mistura.

A equação da intensidade de difração da fase *a* na nova mistura é expressa da seguinte forma:

A intensidade da fase **a**

$$I_a = \frac{K_3 C'_a}{\mu_m} I_{\alpha+\beta}, (C)$$

A intensidade da fase do padrão *s*

$$I_s = \frac{K_4 C_s}{\mu_m} I \alpha + \beta. \text{ (D)}$$

Dividindo-se a expressão C pela D, obtemos

$$\frac{I_a}{I_s} = \frac{K_3 C'_a}{K_4 C_s}. \text{ (E)}$$

Estendendo-se a equação a vários componentes, podemos escrever:

$$C'_a = \frac{W'_a / \rho_a}{W'_a / \rho_a + W'_b / \rho_b + W'_c / \rho_c + \dots + W'_s / \rho_s}, \text{ (F)}$$

que é similar a expressão para C<sub>s</sub>,

$$\frac{C'_a}{C_s} = \frac{W'_a \rho_s}{\rho_a W'_s}. \text{ (G)}$$

Substituindo as equações D e E, temos

$$\frac{I_a}{I_s} = K_s W'_a. \text{ (H)}$$

A razão das intensidades de difração devido a fase  $a$  e uma amostra padrão  $s$ , é uma função linear de  $W_a$ , fração mássica de  $a$  na amostra original.

Estendendo-se a uma mistura contendo várias fases e mantendo-se o valor da fração mássica de  $s$ ,  $W_s$ , constante, a relação entre a fração mássica de  $a$  na amostra e na nova mistura é:

$$W'_a = W_a (1 - W_s). (I)$$

A curva de calibração para a determinação quantitativa pode ser obtida através de amostras sintéticas, contendo concentrações conhecidas de  $a$  e uma concentração constante de um padrão adequado. Uma vez estabelecido a curva de calibração, a concentração de  $a$  em uma amostra desconhecida, é determinada obtendo-se a relação  $I_a/I_s$  em uma amostra composta que contenha a mesma proporção do padrão utilizado na calibração.

## **2.8. Análise Térmica - DSC**

O sistema de análise térmica (*TGA-DTA-DSC-DSC-Termodilatometria*); Netzch 409C, é capaz de realizar análises TGA - (*thermogravimetric analysis*), DTA - (*differential thermal analysis*) e DSC - (*differential scanning calorimetry*), sendo as maiores aplicações destas técnicas as de caracterização física de materiais, coeficientes de dilatação e medidas de entalpias. O estabelecimento do ICTA (*Confederação Internacional de Análises Térmicas*) em 1965 paralelo ao desenvolvimento do equipamento de análise tornou a térmica um campo extremamente ativo, com aplicações em diversas áreas tecnológicas<sup>(69)</sup>.

Segundo o comitê de nomenclatura ICTA, análise térmica é definida como “*um conjunto de técnicas na qual uma propriedade física de uma determinada substância é*

*determinada em função da temperatura enquanto esta é submetida a um programa controlado de temperatura*<sup>(70)</sup>.

### **2.8.1. Instrumentação para Análise térmica**

O principal equipamento para a análise térmica é um forno, onde a amostra é submetida a aquecimento ou resfriamento, com uma dada velocidade de aquecimento ou resfriamento ( $^{\circ}C/min$ ), em uma atmosfera controlada. Um detetor seletivo, para monitoramento das transformações na substância gera um impulso elétrico, que por sua vez é amplificado, armazenado e registrado em um banco de dados ou enviado para a impressora<sup>(71)</sup>. O equipamento utilizado possui interface computadorizada que permite o total controle dos parâmetros de operação, coleta e armazenamento de dados, análises e tratamento de dados. A figura 5. apresenta um esquema básico de um equipamento de análise térmica.

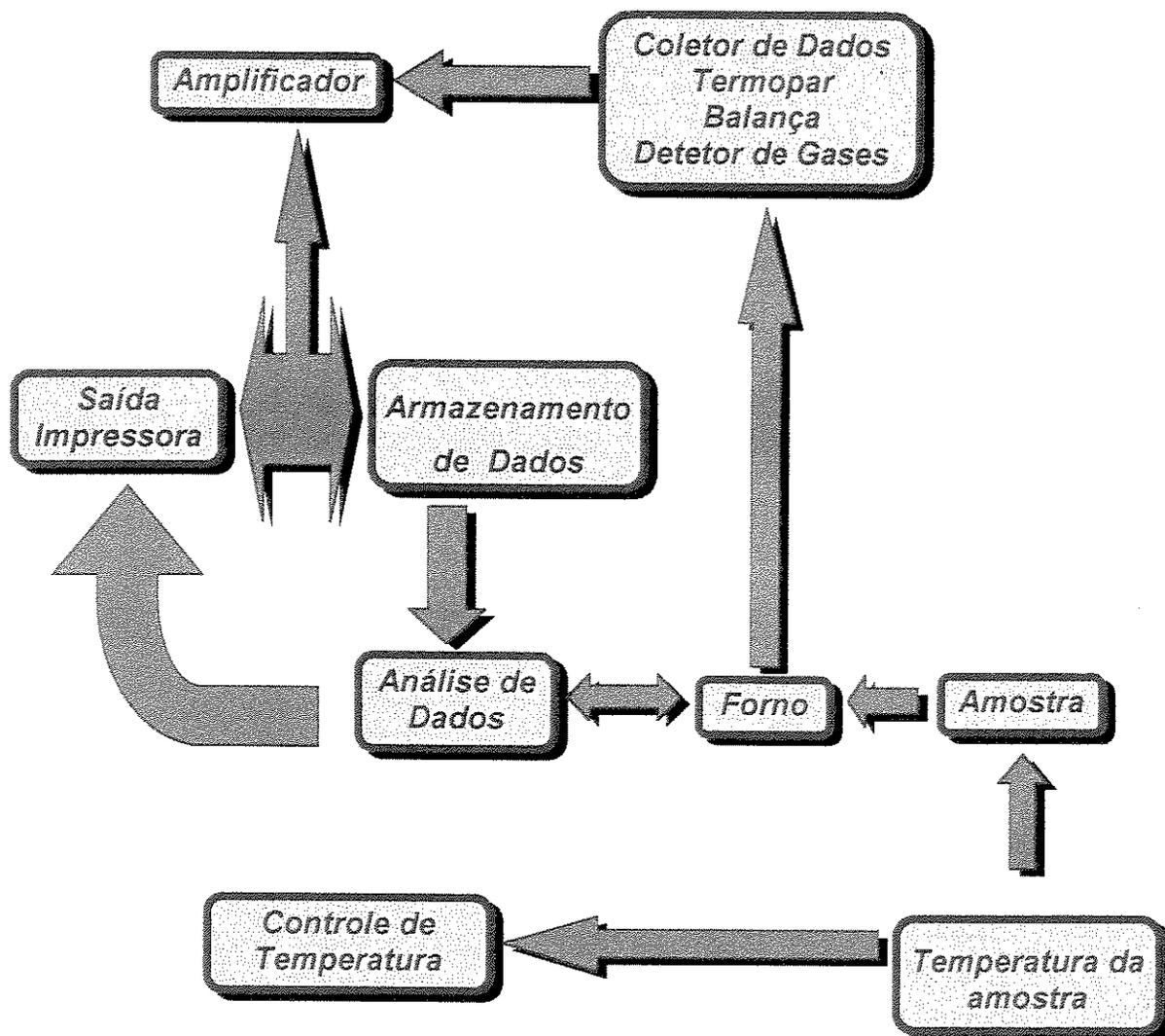


Figura 5. Esquema de equipamento para análises térmica.

## **2.8.2. Técnicas para Análise Térmica**

O aquecimento de uma determinada substância modifica várias de suas propriedades físicas. As mudanças físicas são determinadas segundo técnicas específicas de análise térmica. As principais técnicas utilizadas em análise térmica estão listadas na tabela 4.

Tabela 4. principais técnicas de análise térmica (Fonte: BROWN, 1988)<sup>(62)</sup>.

<i>Propriedade</i>	<i>Técnica</i>	<i>Nomenclatura</i>
Massa	Termogravimétrica	TG
Temperatura	Análise Térmica Diferencial	DTA
Entalpia	Calorimetria de Varredura Diferencial	DSC
Dimensão	Termodilatometria	-
Mecânica	Análise Termomecânica/Análise Termomecânica Dinâmica	TMA/DMA
Óptica	Termomicroscopia	
Magnética	Termomagnetometria	TM
Acústica	Termoacustometria	TS
Desprendimento de gases	Deteção de Gases Liberados/ Análises de Gases Liberados	EGD/EGA

### **2.8.3. Aplicações da Análise Térmica**

As técnicas de análises térmicas são utilizadas para a determinação de dados térmicos, tais como: capacidade calorífica, variação de entalpias e temperaturas em mudanças de estado, análise de estabilidade e decomposição térmica, caracterização de materiais, pureza de substância, entre outras, em materiais como: cerâmicas, vidros, alimentos, combustíveis, cristais líquidos, fibras, polímeros, metais, cimento, concreto, escórias, entre outros<sup>(71)</sup>.

### **2.8.4. Fenômenos Térmicos**

Quando uma substância pura é aquecida sob atmosfera inerte, ocorre um aumento nos movimentos moleculares, atômicos ou iônicos que podem levar a fusão, sublimação ou mudanças nas estruturas cristalinas. Se mais de uma substância está presente, há a possibilidade de haver interação no aquecimento e se formarem novas fases, tais como soluções sólidas e misturas eutéticas, podendo também surgir novos compostos provenientes da reação de adição e decomposição dupla. Estas mudanças são quase sempre acompanhadas por mudanças de entalpia e alteração de massa<sup>(69)</sup>.

As mudanças endotérmicas e exotérmicas são correspondentes as mudanças de energia térmica na amostra. Quando há a fusão de uma substância, é necessária uma energia em forma de calor para romper as interações que mantêm a amostra no estado sólido. Esta energia aplicada corresponde ao efeito endotérmico, tais como ebulição e vaporização. O congelamento é um efeito exotérmico, pois a energia térmica é liberada enquanto a substância se cristaliza<sup>(70)</sup>.

### **2.8.5. Sistema Térmico Diferencial: DSC**

Os sistemas térmicos diferenciais tem como função registrar as diferenças de entalpia que ocorrem entre a amostra e um padrão quando ambos são aquecidos sob as mesmas condições<sup>(72,73)</sup>. **DSC (Calorimetria de Varredura Diferencial)** e **DTA (análise Térmica Diferencial)** são técnicas que operam por este método. O **DSC** é a técnica analítica que mais se desenvolveu e vem sendo utilizada nos últimos anos, com ampla aplicação tecnológica<sup>(70,74,75)</sup>.

#### **2.8.5.1. Calorimetria de Varredura Diferencial – DSC**

O **DSC** utiliza-se da diferença de energia fornecida a uma substância e ao padrão em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a um programa controlado de temperatura<sup>(70,75)</sup>.

#### **2.8.5.2. Curvas de DSC**

As curvas de **DSC** registram a energia diferencial fornecida a amostra (*expressa como potência  $dH/dt$ , em  $MJ s^{-1}$ ,  $mW s$  ou  $mcal s^{-1}$* ) na ordenada, contra temperatura (**T**) ou tempo (**t**) na abcissa<sup>(71)</sup>.

Os fenômenos térmicos que ocorrem na amostra se apresentam na forma de desvios da linha base na direção exotérmica ou endotérmica. No “**Power compensation**” **DSC** as respostas endotérmicas são apresentadas como sendo positivas, isto é, acima da linha de base, correspondendo a um aumento de transferência de calor à amostra em relação ao padrão<sup>(69)</sup>.

Segundo Dodd & Tonge<sup>(64)</sup>, a seguinte terminologia é utilizada:

- *Temperatura “Onset” é a temperatura correspondente ao ponto onde a curva começa a se desviar da linha base. Quando ocorre mais de um pico, a temperatura “Onset” calculada corresponde ao pico de maior intensidade.*
- *Temperatura máxima de pico, corresponde a evolução máxima do pico, à velocidade utilizada. Esta temperatura não representa o máximo da reação nem o término do fenômeno térmico. A posição desta temperatura é fortemente influenciada pela velocidade de aquecimento/resfriamento, tornando este dado não muito relevante na análise geral da curva de DSC.*
- *Temperatura de conclusão do fenômeno térmico: é a temperatura onde a curva volta à linha de base após o fenômeno ter se concluído.*

O registro de *DSC* de uma substância apenas monitora as mudanças ocorridas nas propriedades térmicas, que por sua vez são associadas com fenômenos físicos não especificados. A natureza precisa destes fenômenos devem ser determinados por outras técnicas, tais como a difração e espectroscopia de fluorescência de raios X, microscópica, termogravimetria e *DMA/TMA*<sup>(64,69)</sup>. A fusão de uma substância pura pode ser determinada por *DSC* através do pico de adsorção (*endoterma*) que se supõe ter uma distribuição normal.

## **2.9. Método de Rietveld**

O método de **Rietveld**<sup>(78)</sup> é aplicado na determinação da concentração e no refinamento das fases de interesse em uma mistura polifásica. A determinação da concentração de fases é um dos aspectos pertinentes a descrição quantitativa da microestrutura de um material polifásico. No caso particular deste trabalho o Rietveld foi empregado para a determinação quantitativa da Fase presente **Mervinita** [ $Ca_3Mg(SiO_2)_4$ ]. Foi utilizado o programa **DBWS-9411**<sup>(89)</sup>, que determina a concentração relativa das fases, além do refinamento estrutural das mesmas.

Com uma única aquisição de dados pela difração de raios-X é possível identificar e quantificar os constituintes de uma mistura polifásica, onde o perfil de um difratograma, obtido de uma amostra policristalina é comparado ao perfil de uma amostra teórico, calculado segundo um modelo de estrutura assumido para o material. As diferenças entre os perfis são minimizados pelo métodos do mínimos quadrados. O *Método de Rietveld* foi originariamente desenvolvido para o refinamento de parâmetros de estruturas com uma única fase cristalina, em um difratograma obtido com nêutrons, posteriormente foi estendido para a análise de difratogramas com multifases cristalinas, obtidos tanto com nêutrons como com raios-X.

### 2.9.1. Algoritmo do Processamento de Dados do Método de Rietveld.

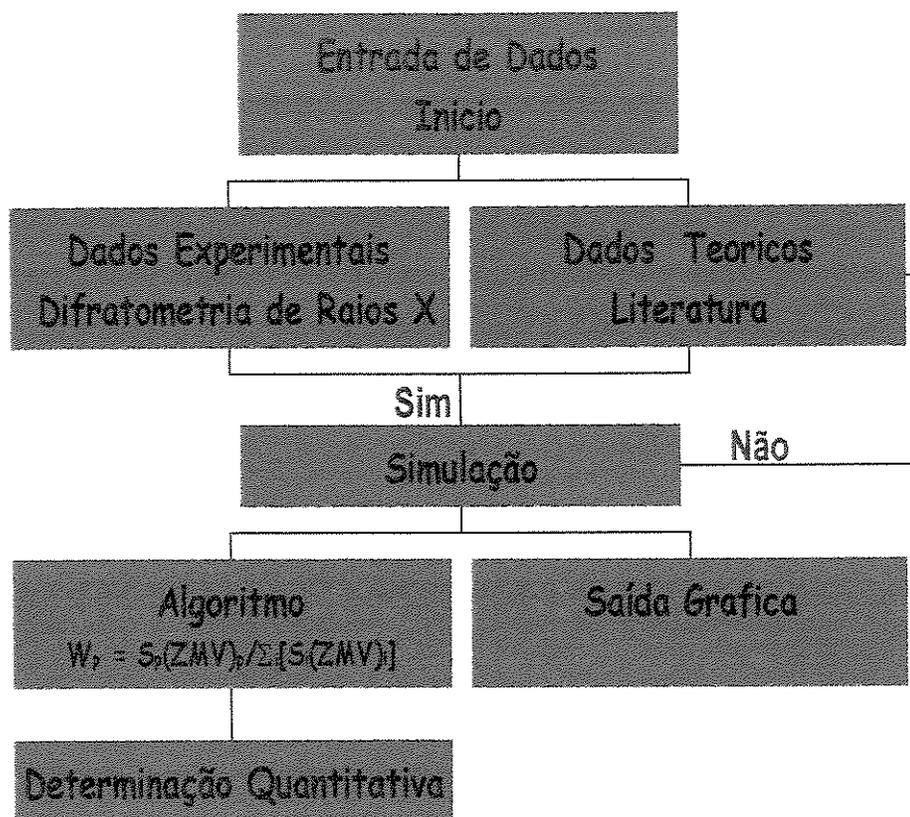


Figura 6. Algoritmo para o processamento de dados pelo método de Rietveld.

A figura 6 mostra o Fluxograma para análise de escórias pelo Método de Rietveld. O processo de análise se inicia com a obtenção e a entrada dos dados experimentais (*difratograma*) e os dados teóricos, obtidos na literatura, tais como: *dados cristalográficos; posições atômicas; fatores de estruturas; correção da matriz; parâmetros da amostra; índices de reflexões; parâmetros de simetria; background; fatores de temperatura, etc.* A seguir os dados passam pela simulação; estando corretos, os mesmos são enviados para a saída gráfica, plotagem gráfica ou para a determinação quantitativa, pelo seguinte algoritmo:

$$W_p = S_p(ZMV)_p / \sum [S_i(ZMV)_i].$$

Onde:

$W_p$ , *Fração volumétrica da fase p;*

$S$ , *Fator de escala;*

$Z$ , *Número de moléculas por célula unitária;*

$M$ , *Unidade de massa da molécula;*

$V$ , *Volume da célula unitária.*

A qual determina quantitativamente todos os elementos analisados na amostra. Não obtendo os resultados desejados há a necessidade de inserir mais dados teóricos dos elementos analisados.

O Método de Rietveld é basicamente uma técnica de refinamento, para estruturas desconhecidas e que precedem uma determinação envolvendo indexação e intensidades de reflexões individuais de Bragg, porém nem sempre o processo é direto por causa da sobreposição de picos.

## **2.10. Densidade**

A *densidade (d)* de um elemento ou uma substância é um número que indica a relação entre o seu peso e o de um volume de água a 4 °C. A densidade de uma substância cristalina depende de dois fatores:

- ***Do conjunto de átomos de que é formada;***
- ***Do tipo de arranjo estrutural.***

Nos compostos **Isoestruturais** em que o arranjo é constante, os átomos com peso atômico mais alto terão usualmente a densidade relativa mais elevada. Nos carbonatos ortorrômbicos a diferença reside nos cations; muitos pares de minerais isoestruturais formam uma série de soluções sólidas, em que a composição pode variar continuamente. Nestas séries, há uma mudança contínua na densidade relativa. Assim, pela determinação da densidade relativa, é possível determinar-se com uma boa aproximação a composição química.

A influência do empacotamento de átomos sobre a densidade pode ser verificada nos compostos polimorfos; nestes, a composição permanece constante, mas o empacotamento dos átomos varia. Um exemplo encontra-se no diamante e no grafite, ambos carbono elementar. O diamante com densidade relativa **3.5** possui uma estrutura compacta, dando a densidade elevada de átomos por unidade de volume, ao passo que no grafite, densidade relativa **2.2**, os átomos estão arranjados menos compactadamente.

## 2.10.1. Densidade relativa

### 2.10.1.1. Picnômetro

Quando da impossibilidade de se determinar um mineral em massa homogênea suficientemente grande para determinar o emprego de um outro método analítico que empregue balança, pode-se obter com exatidão a densidade relativa de um pó ou de uma mistura por meio do *picnômetro*.

## 2.11. Mervinita

A Mervinita é uma fase importante e persistente em sistemas geológicos de formação petrolíferas e nos fornos de indústrias siderúrgicas<sup>(69)</sup>.

Dados da célula cristalina : Estrutura do Grupo espacial  $P2_1/a$ ,  $a = 13.254(21)$ ,  $b = 5,293(9)$  e  $c = 9,328(17)$  Å,  $\beta = 91,90(15)^\circ$ ,  $Z = 4$ . Sua fórmula estrutural  $[Ca_3Mg(SiO_4)_2]$ , de constituição assimétrica e a estrutura do cristal com todos os átomos em posição geral,  $R(hkl) = 0,061$  com 2300 reflexões independentes. O arranjo atômico possui uma subestrutura de caráter pseudo-hexagonal, os eixos são paralelos a  $[0\ 1\ 0]$ ,  $[0\ 1\ 1]$  e  $\begin{bmatrix} 0 & 1 & \bar{1} \end{bmatrix}$ .

Os cristais são distorcidos e freqüentemente prismático ao longo de  $[0\ 1\ 1]$  e  $\begin{bmatrix} 0 & 1 & \bar{1} \end{bmatrix}$ .

A estrutura atômica é um exemplo de denso-empacotamento. Com base no arranjo atômico, a Mervinita é do tipo de estrutura importante de alta-pressão. Com base no arranjo atômico foi proposto que a Mervinita possui um tipo de estrutura de alta-pressão<sup>(69)</sup>.

**Bowen's<sup>(70)</sup>** colocou em ordem de produção ascendente, 10 minerais considerando a temperatura de formação: **Tremolita-Fosforita-Diopsídio-Periclase-Wollastonita-Monticellita-Akerminita-Spurrita-Mervinita-Larnita**.

A Mervinita foi descrito primeiro por **Larsen e Foshag (1921)**<sup>(72)</sup> como um componente principal de um grupo de rochas de metamórfica das pedreiras famosas de Crestmore, próxima a Riversidade, Califórnia onde ocorreu em grandes quantidades associadas a gehlenite, spurrite, monticellite e mais raramente a idocrase. Mervinita é de interesse considerável para as indústrias de cimento considerando que é um componente principal de escórias de alto forno desde que não se desintegre no estado sólido como faz o polimorfo em alta temperatura. **Phemister et al. (1942)**<sup>(71)</sup> esboçou uma volumosa literatura no assunto e apresentou dados da Mervinita sintética. A tabela 5 mostra os principais parâmetros da Mervinita.

**Tabela 5. Parâmetros da Mervinita.**

	1	2	3	4	5	6
A	13,254 Å	9,336	10,72	10,77	6,78	6,52
B	5,293	5,301	9,21	9,20	5,20	9,62
C	9,328	13,286	13,25	13,26	9,20	12,26
$\beta$	91,90	92 <sup>o</sup> 8'	~91 <sup>o</sup>	91	-	126 <sup>o</sup> 8'
Gravidade específica	3,150					
Densidade (gm/cm <sup>3</sup> )	3,33; 3,31	3,32				
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /a	P2 <sub>1</sub> /c				
Z	4					
Fórmula		Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			(Ca <sub>0,75</sub> Mg <sub>0,25</sub> ) <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]	Na <sub>3</sub> Li[BeF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>

1 A gravidade específica era determinada com um picnômetro por **Larsen e Foshag** (1921). A primeira densidade calculada é de uma cela cristalina, a segunda utiliza a densidade refrativa específica dos óxidos por Larsen e Berman (1934) usando o índices de refração determinado por Larsen e Foshag (1921)<sup>(72)</sup>.

2. **Tamaguchi, et al** (1967)<sup>(73)</sup>.

3. Calculado nesta ordem [011],  $\frac{1}{2}$ [031] e [100] baseado na ordem da cela 1.

4. **Nurse** (1952), de acordo com cálculos da cela 3<sup>(74)</sup>.

5. **Bredig** (1945), o grupo espacial está baseado no isótopos proposto por ele, com  $\beta$ -**K<sub>2</sub>[SO<sub>4</sub>]**. Como aproximada para cela, em nosso estudo<sup>(75)</sup>.

6. **John** (1954) modificação em baixa temperatura<sup>(80)</sup>.

## ***Capítulo 3***

Nunca diga as pessoas como fazer as coisas,  
Diga-lhes o que deve ser feito e  
Elas surpreenderão com sua engenhosidade.  
*George Patton*

## **3.0. Materiais e Métodos**

### **3.1. Metodologia de Análises das Escórias Siderúrgicas**

No presente trabalho escórias siderúrgicas de alto forno e de conversores LD (aciaria) foram analisadas por espectroscopia de fluorescência e difração de raios-X, além de outras técnicas empregadas. A metodologia empregada para a análise das escórias siderúrgicas é mostrada na figura 7.

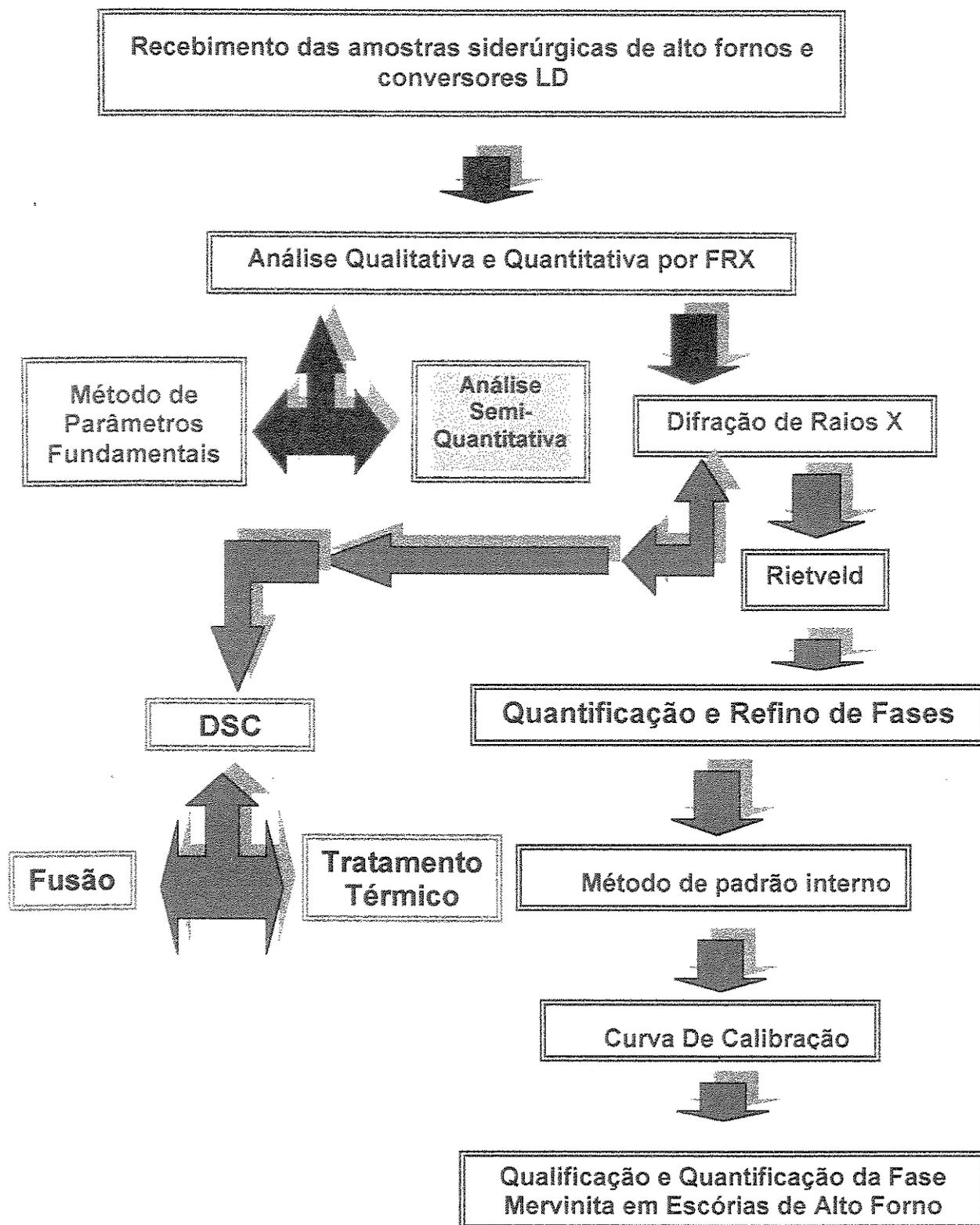


Figura 7. Fluxograma representativo da caracterização das escórias siderúrgicas realizadas no LIQC

### **3.2. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X**

O emprego de técnicas diversas de excitação possibilita aos elementos químicos em geral a emissão de fótons na região do espectro eletromagnético correspondendo aos raios-X ( $\lambda = 0.01 \text{ a } 100 \text{ \AA}$ )<sup>(47)</sup>. Em condições adequadas, as radiações produzidas podem ser utilizadas para fins de identificação (*Qualitativo*) e na determinação de concentração de elementos (*Quantitativo*). No caso particular da espectroscopia por fluorescência de raios-X, o processo de excitação está associado à irradiação da amostra por um feixe primário emanado do tubo de raios-X. Alternativamente, a excitação pode resultar da incidência direta da amostra de um feixe de elétrons<sup>(56)</sup>. Portanto a irradiação de uma dada substância por meio de um feixe de raios-X, emitido de um tubo operado em alta voltagem, resulta em uma radiação secundária (*fluorescente*)<sup>(57)</sup> característico dos elementos presentes na fase. Conhecendo-se os comprimentos de ondas e as intensidades dos raios-X fluorescentes, é possível apenas a identificação dos elementos componentes, e também a sua quantificação. Como a emissão dos raios-X é feita por todas as direções, é necessário o uso de colimadores para a selecionar a radiação, transformando-a em um feixe Paralelo, que irá incidir sobre a superfície do cristal analisador que selecionará o tipo de feixe. Estes raios serão difratados pelo cristal segundo a *Lei de Bragg*<sup>(47,60,61)</sup>.

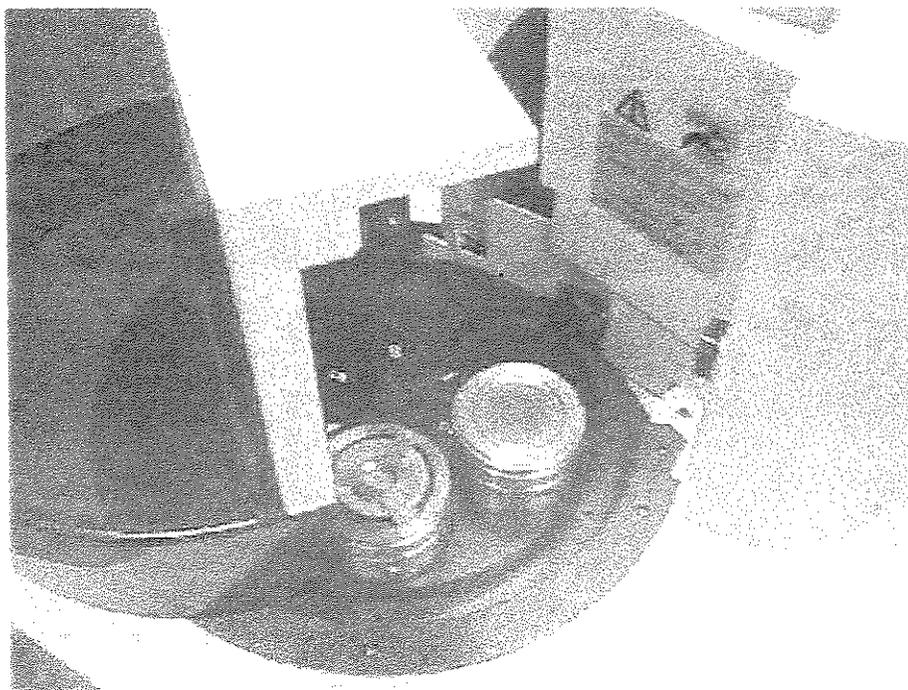
Os componentes principais do equipamento de espectroscopia de fluorescência de raios-X, são:

- ◆ ***Tubos de raios X (Ti, Cr, Mo, W, Pt, Au, Rh);***
- ◆ ***Colimadores;***
- ◆ ***Cristais Analisadores (LiF, Ge, SiO<sub>2</sub>, PET, ADP, entre outros);***
- ◆ ***Detetores;***
- ◆ ***Amplificadores;***
- ◆ ***Seletor de altura de pulso (PHA);***
- ◆ ***Software aplicativo para coleta e análise de dados e suas interfaces.***

As figuras 8 e 9, mostram o *Espectrômetro de Fluorescência RIX 3100 da Rigaku*, utilizado nos experimento. O RIX 3100 Foi operado com *Tubo de Raios X de Rh*, um *gerador de 4 kW*, e *interface computadorizada*, para controle das operações e análise dos resultados.



**Figura 8. Espectrômetro de fluorescência de raios X- RIX 3100.**



**Figura 9. Câmara para porta amostra com troca automática do RIX-3100.**

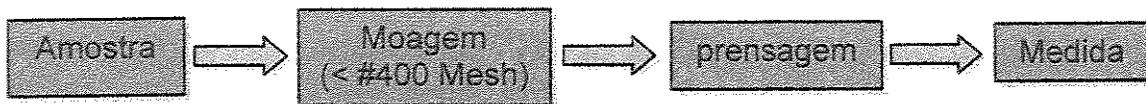
### **3.3. Métodos de Preparação de Amostras**

A coleta de dados no espectrômetro é relativamente rápida, a etapa que consome mais tempo mais de atenção é justamente a preparação de amostras. Para análises qualitativas, usualmente não se necessita um rigor extremo nos processos de preparação das amostras, como no caso de análises quantitativas, quando cuidados especiais devem ser tomados com relação à superfície, tamanho de grão e densidade da amostra principalmente devido à dependência da intensidade das linhas dos analitos. Vejamos primeiramente os efeitos da preparação das amostras na análise<sup>(85)</sup>. Uma substância que contamine uma amostra pode excitar fortemente os raios-X fluorescentes, ocasionando erros, por isso as mesmas devem ser preparadas com o máximo cuidado. A rugosidade e as ranhuras nas superfície das amostras são fortes causadores de erros. Amostras que apresentam segregações podem causar erros em análises quantitativas pela diferença de composição entre a superfície e o interior da amostra. Amostras de maior diâmetro são mais sensíveis, e por isso são desejáveis. A amostra a ser analisada deve ser "briquetada" na forma de disco, de superfície plana e área constante, pois será irradiada com um feixe de raios X, proveniente de uma fonte altamente estabilizada. As leituras das contagem de cada pico são

realizadas segundo um período de tempo prefixado, e o Background, registrado para os cálculos subsequentes. Na prática, porém os resultados sofrem a influência de vários fatores, tais como<sup>(47,87)</sup>: *granulometria da amostra, natureza da superfície, espessura da amostra e efeitos de absorção de massa*.

### **3.3.1. Granulometria da Amostra**

Este fator é minimizado pela moagem da amostra, a uma granulometria adequada (< #400 Mesh). A experiência demonstra que a intensidade da radiação emergente aumenta rapidamente com uma granulometria inferior a < # 325 Mesh<sup>(80)</sup>, ponto em que as emissões tendem a se estabilizar. A figura 10 mostra o fluxograma de preparo das amostras para fluorescência de raios-X.



**Figura 10. Fluxograma da seqüência das amostras para análise em FRX.**

### **3.3.2. Natureza da Superfície**

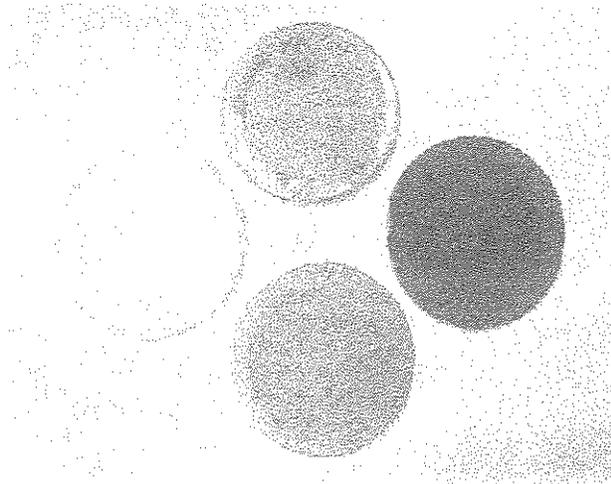
As amostras foram preparadas em um anel de PVC e comprimidas em uma prensa hidráulica, figura 11, com pressão entre 9.5 a 10 kgf/cm<sup>2</sup>, montadas em substratos de Ácido Bórico, o que proporciona uma estrutura rígida e plana, propícia a análise. Na figura 12, mostra as escórias de alto forno e aciaria, montadas em anel de PVC. A figura 13 mostra o porta amostra para análise de FRX.



**Figura 11. Prensa hidráulica utilizada para a preparação das amostras.**

### **3.3.3. Espessura da Amostra**

Uma vez prensada, a amostra não terá mais de alguns milímetros de altura, na estrutura onde foi montada, podendo ser usualmente tomada como uma amostra "*Infinitamente Espessa*", em relação à profundidade de penetração na amostra, para fins de absorção e emissão de raios-X.



**Figura 12. Amostras de escória siderúrgica de alto forno e conversor LD.**



**Figura 13. Porta amostra utilizados para FRX.**

### **3.3.4. Efeitos de Absorção de Massa**

Estes efeitos resultam das diferenças de Matriz e constituem um dos problemas mais complexos da espectroscopia de fluorescência.

A absorção da emissão primária dentro da amostra, aliada à absorção das radiações fluorescentes, conduz a efeitos antagônicos de emissão e absorção, que geram erros

analíticos significativos uma vez que a amostra e o padrão possuem composição diferentes. As principais medidas a serem adotadas são:

- ◆ **Diluição** - esta técnica é mais utilizada para análises em metais pesados, visto que altas diluições tendem a diminuir as intensidades dos elementos mais *leves* (*Mg, Al, P*, etc) e não reduzem as diferenças de amostras para amostras<sup>(81)</sup>. O método é empregado em conjunto com a correção matemática, tendo em vista que por si só não elimina todos os efeitos da absorção<sup>(82)</sup>.
- ◆ **Padrões** - o uso de padrões constitui uma solução paliativa, visto ser impossível possuir todos os padrões necessários, servindo apenas para alguns casos particulares.
- ◆ **Padrões internos** - o método requer o uso de elementos de controle que sejam absorvidos de maneira análoga aos procurados.
- ◆ **Correção matemáticas** - consiste na correção dos efeitos das absorção interelementar das linhas dos elementos procurados. Muitas das correções fazem uso de equações empíricas<sup>(83)</sup>.

### **3.4. Condições de Medidas**

A análise das amostras foi realizada, primeiramente, pelo Método de Análise Qualitativa e Semi-Quantitativa<sup>(50,51)</sup>. O processo se inicia com a determinação das condições de medidas para a amostra. No caso das escórias foi realizada uma análise em toda a faixa de espectro [análise de elementos leves e pesados - (*Lt* - "Light" e *Hv* - "Heavy") respectivamente]. A análise foi realizada utilizando-se condições pares para o tubo (*tensão e corrente*); no caso desta análise foi utilizado *50 kV e 50 mA*. Em se utilizando uma tensão muito alta ocorre um aumento proporcional do Background. Em se aumentando a corrente obtém-se uma maior sensibilidade para os elementos mais leves<sup>(51-53)</sup>. Portanto é interessante realizar um estudo prévio do que se pretende medir, e assim,

estabelecer condições convenientes para o tubo de raios-X, e assim preservar a vida útil do mesmo.

A seguir, alguns dos parâmetros a se considerar são as condições de varreduras, tais como:

- ◆ **Posição angular do Elemento (pico);**
- ◆ **Intervalo de varredura para o elemento (ou varredura geral);**
- ◆ **Tempo de contagem; e**
- ◆ **Passo.**

Normalmente, não se necessita mudar as posições angulares, quando se seleciona algum elemento específico, pois a interface gráfica é gerada em relação à intensidade medida neste pico.

### **3.4.1. Grupos de Medidas**

Deve-se estabelecer certas condições , para a criação de grupos, de elementos a serem analisados, determinado os métodos de análises a serem utilizados: *qualitativo* ou semi *quantitativo* (*SFP*) ou *semi quantitativo "bulk"* (*FP*) e *semi-quantitativo "Filme Fino"* (*FP*). Em cada caso, o Software promove maior ou menor número de operações de refinamentos nos cálculos. Deve-se fornecer ao sistema as seguintes informações, para as devidas análises:

- ◆ **Informações sobre o Grupo;**
- ◆ **Correções necessárias para a análise;**
- ◆ **Estabelecer as condições de medidas, que foram determinadas para a amostra;**
- ◆ **Listar as condições de medidas estabelecidas.**

O resultado da análise qualitativo são os elementos que podem ser identificados na amostra, determinados pelo software assim que conclua a varredura. Também pode-se realizar uma identificação manual, na suposta existência de algum elemento não detectado na varredura.

### **3.5. Procedimento Operacional para Análise pelo Método dos Parâmetros Fundamentais**

No método de Parâmetros Fundamentais, assume-se que a amostra a ser analisada é homogênea, de espessura infinita e superfície plana, além de que, ao invés de assumir que o espectro incidente primário seja descrito por valores médios do comprimento de onda efetivo, o método utiliza a distribuição espectral do feixe primário. Esta distribuição pode ser estudada teoricamente ou pode ser medida para um determinado tubo de raios-X com um determinado alvo, potencial e tipo de fonte de alimentação (*onda completa ou potencial constante*)<sup>(47,84)</sup>.

O procedimento básico de análise pelo Método de Parâmetros Fundamentais<sup>(48-50)</sup> consiste em supor inicialmente uma determinada composição da amostra. Usualmente se processa comparando a intensidade da linha do elemento analisado com a intensidade da linha dos outros elementos da amostra e ajustando esses valores relativos das concentrações até que a soma total de todas as concentrações sejam iguais a **100%**. A partir daí, o software instalado no equipamento determina as intensidades teóricas que estão associadas a essas concentrações e realiza a comparação com os valores das intensidades obtidas das amostras. O próprio programa ajusta os valores das concentrações, até que se obtenha um patamar em que as intensidades teóricas e as intensidades medidas sejam iguais. Obtendo esses dados o processo finaliza e o valor da concentração associado com a intensidade teórica será o correspondente à concentração do elemento analisado.

O equipamento utilizado nas análises (*RIX-3100 da Rigaku*), possui um software para realizar os cálculos pelo Método dos Parâmetros Fundamentais, o mesmo, dispõe de uma Biblioteca de Sensitividade<sup>(54)</sup> para cada elemento e a utiliza para realizar as comparações das intensidades medidas em uma escala de intensidade teórica, e determinar o valor da concentração a ser analisada.

O procedimento operacional na análise quantitativa pelo Método dos Parâmetros Fundamentais é o seguinte:

## **1. Seleção das condições de Análise**

Consiste em determinar a relação Voltagem-Corrente, óptica característica, PHA (*Pulse Height Analyser*), Background, etc. para cada elemento em uma medida.

## **2. Condições de Grupo**

Determinação dos elementos a serem analisados e formar os respectivos grupos. Para cada grupo a ser analisado deve-se especificar determinadas condições, tais como: Tipo de amostra, método de análise, diâmetro do diafragma, Biblioteca para a análise entre outras.

## **3. Amostras Padrão**

No método de Parâmetros Fundamentais<sup>(48-50)</sup> é necessária a utilização de uma ou mais amostras padrões para cada um dos elementos a serem analisados.

## **4. Análise da amostra padrão**

O procedimento para análise de uma amostra padrão segue o procedimento operacional especificado para amostras de teor desconhecido.

## **5. Determinação das constantes de sensibilidade**

As medidas com amostras padrões determinam as constantes dos elementos que estão sendo analisados. No Método de Parâmetros Fundamentais as constantes de sensibilidade correspondem aos coeficientes da Curva de Calibração<sup>(53)</sup> utilizadas no Método empírico.

## **6. Biblioteca de amostras para a análise quantitativa**

A principal característica do Método de Parâmetros Fundamentais é o uso de Bibliotecas de Sensibilidade<sup>(54)</sup> obtidas a partir de amostras padrões. Nessa Biblioteca é

registrada a sensibilidade de cada elemento. E quando da utilização de amostras padrões com concentrações similares a da amostra desconhecida é possível obter resultados adequados. O Software do RIX-3100 possui em sua Biblioteca o registro de sensibilidade de todos os elementos a serem analisados. Os mesmos são utilizados quando da não possibilidade de utilização de amostra padrão.

Os registros da biblioteca de análises quantitativas são criadas em grupos contendo todos os elementos a serem analisados, segundo o procedimento das condições do grupo. Com todos os dados de sensibilidade obtidos pode-se construir uma curva de sensibilidade característica para os elementos analisados. Finalmente os dados obtidos da biblioteca de sensibilidade são atualizados para serem utilizados na determinação quantitativa da composição da amostra desconhecida.

### **3.6. Difração de Raios X**

#### **3.6.1. Análise Qualitativa de Fases Cristalinas**

O tamanho do grão no pó é um fator que temos que considerar. Se o tamanho do grão é demasiado grande, dentro de certos limites, não há um número suficiente de partículas com orientações aleatórias; se é demasiado pequeno, a largura dos picos tendem a crescer. O método do pó é o mais empregado, a técnica é bastante simples e de grande rapidez e de ampla utilização. O método apresenta os melhores resultados quando a amostra contém elementos de dureza uniforme, tornando assim mais fácil a redução dos grãos. Quando uma amostra de pó apresenta apenas uma fase cristalina, espécie química pura, o procedimento de identificação é bastante simples. Toma-se as três reflexões de maior intensidade e comparando-os como os dados do Hanawalt Index e com os dados do *Joint Committee Powder Diffraction File (JC-PDF)*<sup>(85-87)</sup>. Quando as comparações feitas satisfazem as condições com as distâncias interplanares  $d_{hkl}$  e as intensidades relativas  $I_{hkl}$  para todas as reflexões da amostra, a identificação está completa.

O diagrama de pó de uma mistura polifásica mostra as reflexões de duas ou mais substâncias. Para esta amostra é necessário selecionar as três reflexões mais intensas para cada substância da mistura. O processo é mais complicado ainda se ocorrer a sobreposição de reflexões comuns a um ou mais componentes. O que pode facilitar a determinação dessas reflexões é o prévio conhecimento da composição da amostra, o que pode ser facilmente determinado pela espectroscopia de fluorescência de raios-X.

### **3.6.2. Análise Quantitativa de Fases Cristalinas Polifásicas**

Considerando-se que a intensidade do diagrama de difração de cada fase em uma mistura é proporcional à quantidade presente (*exceto por uma correção de absorção*), é possível desenvolver uma análise quantitativa para uma mistura, obtendo-se os percentuais em massa de cada fase presente. Um dos fatores que podem dificultar esta análise é uma superposição de reflexões de fases diferentes, ainda mais se há a necessidade de determinações quantitativas que requerem maior precisão. Os métodos usuais mais empregados são: *Método de Padrão Interno*<sup>(55,60,89)</sup>, *Método de Padrão Externo*<sup>(55,89)</sup> e *Método de Comparação Direta*<sup>(55,60,90)</sup>. O presente trabalho restringiu-se a utilização do método de padrão interno.

#### **3.6.2.1. Método de Padrão Interno**

A técnica consiste em somar a uma mistura de  $n$  componentes uma quantidade conhecida de uma substância não presente (*substância padrão  $p$* ), e determinar a percentagem em peso (*concentração*) de qualquer componente em termos de concentração da substância incluída. Sempre que possível a substância a ser utilizada como padrão interno deve ter as características similares a das fases a serem analisadas<sup>(55,60,89)</sup>.

### **3.6.3. Análise Quantitativa em Escórias Siderúrgicas de Alto Forno Pelo Método de Padrão Interno.**

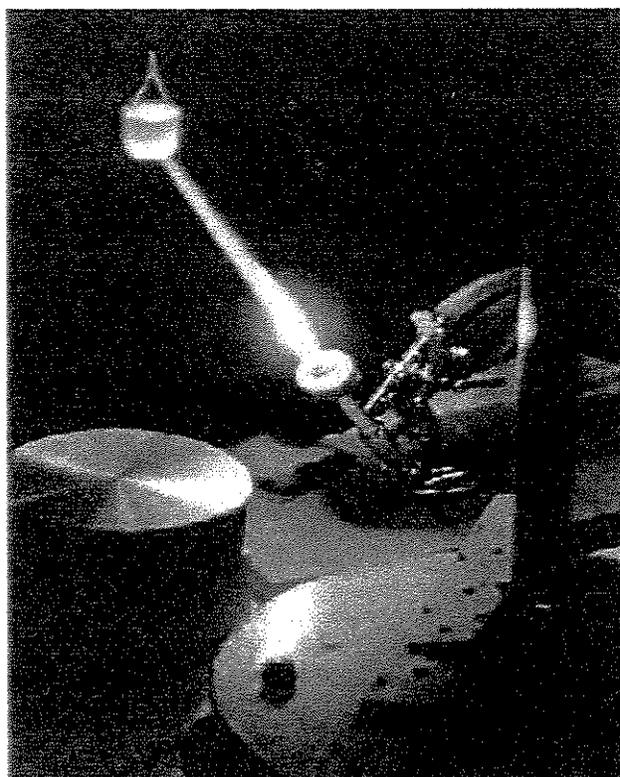
No presente trabalho, escórias de alto forno com diferentes grau de cristalização foram selecionados e submetidas à análise quantitativa da fase cristalina Mervinita através da técnica de Difração de raios-X, baseado no Método de Rietveld<sup>(77,78)</sup> e Método de Padrão Interno<sup>(55,60,89)</sup>.

A Mervinita foi escolhida para análise quantitativa pelo Método de Padrão Interno, devido ao fato de que em todas as amostras de escórias de alto forno, analisadas por Difração de raios-X, a fase se fez presente em maior ou menor grau de concentração. A Mervinita é obtida nos altos fornos, formada por uma mistura dos seguintes óxidos: Cálcio, magnésio e silício, aquecidos a 1500 °C.

Todos os métodos envolvendo pós, nos processos de obtenção de uma mistura homogênea pode apresentar problemas tais como os ocasionados pela orientação preferencial, tamanho de partículas, grau de cristalinidade, diferenças nas propriedades de absorção da substância e da mistura<sup>(90-92)</sup>. Para diminuir estes efeitos na mistura, e uma melhor construção da curva de calibração assim como na obtenção da razão  $I_a/I_s$ , as escórias foram cominuídas até atingirem um granulometria inferior a  $< \#400 \text{ Mesh}$  e para uma melhor homogeneização foi adicionado acetona, durante o processo.

A determinação do percentual em massa da mervinita nas amostras para a devida construção da curva de calibração foi realizada pelo Método de Rietveld, pelo fato da impossibilidade de obtenção da Mervinita pura, ou de padrões da mesma. A princípio foram feitas tentativas por fusão, utilizando-se de um cadinho de Platina e um maçarico "Pré-Mix" de bancada com chama de GLP-O<sub>2</sub>, com a temperatura de aproximadamente 1500 °C para a devida fusão, conforme figura 14. O processo gerou uma estrutura amorfa, submetida a um tratamento térmico, para a devida transformação de fase a 800 °C por 4 horas, utilizando-se do forno de indução elétrica EDG-MC2 e cabo de extensão termopares de Cromel-alumel (*Cromel - Ni90/Cr10 / Alumel - Ni95/Al+Mn+Si 5*), O termopar tipo

Cromel/Alumel (K) é usado para temperaturas até 1260 °C e pode ser usado em atmosferas inertes e oxidantes, porém tem uma vida útil limitada em atmosferas redutoras. Denomina-se cabos de extensão de termopares aqueles que, em ligação direta, transmitam o sinal contido pelo elemento termoeletrico. Sempre que se unem as pontas de dois condutores elétricos diferentes e selecionados, e submetendo-se esta união a uma temperatura qualquer, será gerada em suas pontas livres uma Força Eletromotriz (F.E.M.) que pode ser medida em milivolts. Chama-se ponto de medição ou junção quente, a conexão dos dois condutores e ponto de medição ou junção fria a conexão com o instrumento de medição. Para cada par de metais se conhece com precisão a relação entre a F.E.M. gerada e a diferença da Temperatura que ela produz; portanto, conhecendo-se o valor da F.E.M. e a Temperatura da junção fria, determina-se com precisão a Temperatura da junção quente.



**Figura 14. Processo de fusão de escórias utilizando-se maçarico de bancada "pré-mix", e chama com mistura GLP-O2.**

O DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) foi utilizado para determinar a temperatura de transformação da fase mervinita nas escórias (pois ela é a primeira a se formar), obtendo-se a uma temperatura de aproximadamente 800 °C.

A figura 15 mostra o equipamento utilizado para o DSC - *NETZSCH 409C*, nas amostras, de escórias siderúrgicas. O equipamento possui interface computadorizada para análise e controle dos experimentos.



**Figura 15. Equipamento de TG-DTA-DSC - NETZSCH 409C.**

### **3.6.3.1. Aplicação do Método de Rietveld nas Escórias de Alto fornos**

Utilizou-se do difratograma da amostra de escória siderúrgica com o maior grau de cristalização. Pelo método de Rietveld foi determinado duas fases distintas a akermanita e a Mervinita.

### **3.6.3.2. Equipamento de difração de raios X**

Os Difratoogramas experimentais das amostras de escórias siderúrgicas analisadas foram obtidas utilizando-se do *Sistema Dmax 2200 da Rigaku International Corporation*, com as seguintes características:

- ◆ **Goniômetro horizontal;**
- ◆ **Gerador estabilizado de alta tensão de 3 kW;**
- ◆ **Detetor de cintilação;**
- ◆ **Posicionamento de ângulo inicial de varredura;**
- ◆ **Função de varredura rápida que permite ajustar o goniômetro no ângulo desejado;**
- ◆ **Distância da janela do tubo de raios-X a amostra é 90 mm, mas é possível selecionar a distância de 80 a 120 mm.**

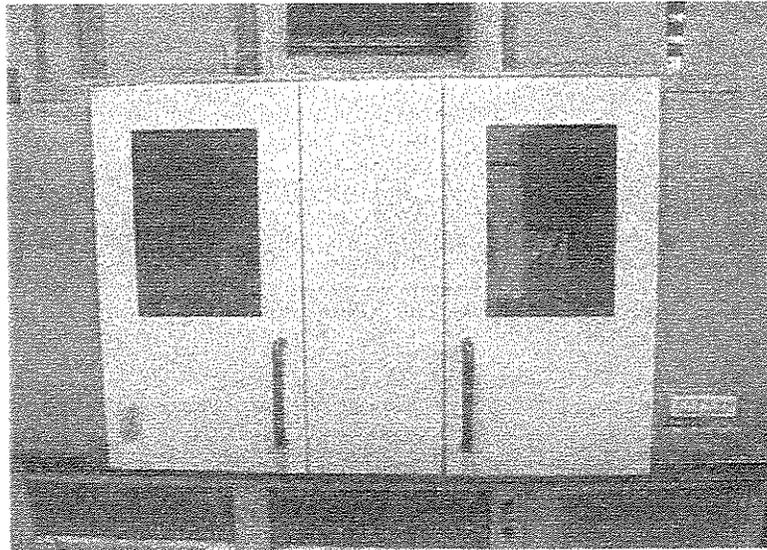
As especificações do Goniômetro:

- ◆ **Raio de 185 mm;**
- ◆ **Modo de varredura utilizado:  $\theta - 2\theta$ ;**
- ◆ **Faixa de medição  $2\theta$ :  $-60^\circ$  a  $158^\circ$ ;**
- ◆ **Precisão de  $1/1000^\circ$ , para as varreduras  $\theta - 2\theta$ , independentemente;**
- ◆ **Sistema de fendas com ângulo de saída da fenda "soller" de  $50^\circ$ ; substituição automática das fendas DS (1/20, 10 e 0,5mm), RS (0,15, 0,3 e 0,6 mm) e SS ( 1/20, 10 e 20);**
- ◆ **Velocidade de posicionamento  $\theta - 2\theta$ : 0,002 a 1000/min;**
- ◆ **Passo de varredura  $\theta - 2\theta$ : 0,002 a 900/min.**

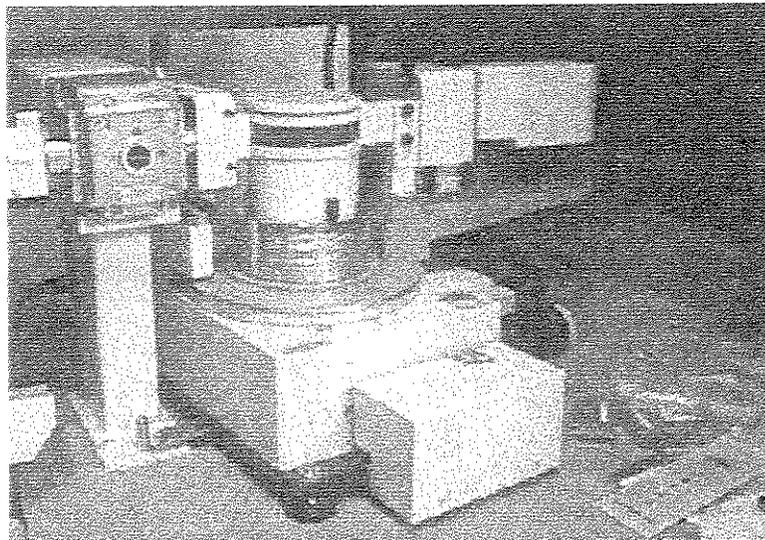
O equipamento possui interface computadorizada que permite o total controle dos parâmetros de operação, coleta e armazenamento de dados, análises e tratamento de dados, tais como:

- ◆ **Alinhamento automático;**
- ◆ **Controle dos movimentos do goniômetro;**
- ◆ **Controle de aquisição de dados;**
- ◆ **Correção das intensidades dos picos;**
- ◆ **Separação de linhas  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$ ;**
- ◆ **Subtração do "background";**
- ◆ **Conversão de dados binários para ASCII.**

As figuras 16 e 17 mostram o Difratorômetro Dmax 2200 da Rigaku, utilizado nos experimentos.



**Figura 16. Difratorômetro de raios-X - Dmax 2200 - da Rigaku.**



**Figura 17. Difratorômetro horizontal com detetor de cintilação.**

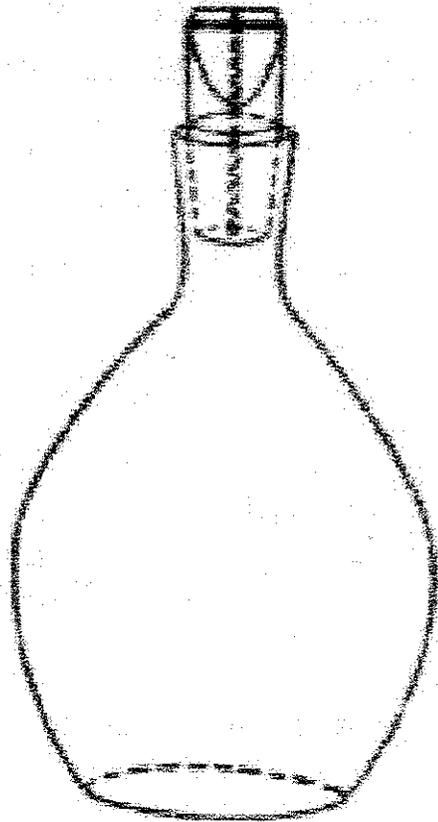
As amostras foram cominuídas numa granulometria adequada, montadas em porta amostra adequado e analisadas com radiação de  $CuK\alpha$  "monocromatizado" com filtro de Níquel ( $Ni$ ) e analisador de altura de pulsos ( $PHA$ ), tensão de  $40\text{ kV}$  e  $20\text{ mA}$ , geometria  $\theta$ -

$2\theta$  com uma varredura de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  com um passo de  $0,01^\circ$ , e tempo de exposição de 120 minutos por difratograma.

### **3.7. Densidade**

O picnômetro é um frasco adaptado com uma rolha de vidro<sup>(56)</sup>, conforme mostra a figura 18, através da qual se tem uma abertura capilar. Para se realizar a determinação da densidade relativa, pesa-se primeiramente o frasco vazio com sua rolha ( $P_p$ ). Introduzem-se então no frasco a amostra a ser determinada e faz-se uma segunda pesagem ( $P_{p+m}$ ). Em seguida, enche-se parcialmente o frasco com água destilada e ferve-se por alguns minutos para se eliminar a presença de qualquer bolha de ar que possa estar presente. Após o resfriamento do frasco completa-se o mesmo com água destilada e realiza-se uma nova pesagem ( $P_{p+m+a}$ ), tomando-se para que a água suba até a parte superior do capilar mas que nenhum excesso de água esteja presente. Faz-se uma última pesagem ( $P_{p+a}$ ) após esvaziar o frasco e torná-lo a enchê-lo somente com água destilada. Assim podemos determinar a densidade relativa da amostra, aplicando na seguinte expressão:

$$d = \frac{P_{p+m} - P_p}{P_{p+a} + P_{p+m} - P_p - P_{p+m+a}}$$



**Figura 18. Picnômetro**

## *Capítulo 4*

Há duas coisa infinitas: O Universo e a tolice dos homens.  
*Albert Einstein*

## **4.0. RESULTADOS**

### **4.1. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X**

#### **4.1.1 Análise Quantitativa**

O processo de análise quantitativa consta da excitação da amostra por uma fonte de radiação de raios-X, da medida da intensidade da linha da radiação características dos elementos procurados e do relacionamento dessas intensidades com suas concentrações por meios das curvas de sensibilidade. Contudo, a intensidade de uma linha analítica não depende apenas da concentração do elemento que a emitiu mas também da matriz onde se encontra<sup>(96)</sup>.

Foram analisadas 20 amostras de escórias siderúrgicas, sendo 11 amostras de alto forno e 09 amostras de Conversores LD (*aciaria*), provenientes de indústrias siderúrgicas de aço e os resultados comparados com as análises químicas provenientes da mesma.

As amostras foram separadas em 2 lotes distintos: alto forno e conversores LD, por possuírem composições químicas distintas, foram identificadas e cominuídas em um grau de ágata até se obter uma granulometria inferior a *<#400 Mesh*. As amostras foram então montadas em anel de PVC sob um substrato de Ácido Bórico [***B(OH)<sub>3</sub>*** {***Hidróxido de Boro***}] e prensado em prensa hidráulica.

As amostras foram analisadas pelo *Método de Análise Semi-Quantitativa* e de *Parâmetros Fundamentais*<sup>(47,84)</sup> e comparadas com os resultados de análise química provenientes da Cia. Siderúrgica de origem das amostras<sup>(97)</sup>.

A análise quantitativa foi realizada selecionando, dentro das condições gerais para elementos Leves – *Lt (Light)* e pesados – *Hv (Heavy)*, utilizando-se o índice da condição de medida “00” realizando-se uma verificação prévia das condições gerais das medidas *pré-selecionadas*.

A varredura (*Geral*) se deu na faixa dos elementos  $_{5}B$  a  $_{92}U$ , dentro da faixa de leitura do equipamento. Obtendo-se estes resultados, foram determinados os elementos contidos em cada amostra utilizando-se à análise pelos Métodos *Semi-Quantitativo (SQ)* e *Método de Parâmetros Fundamentais (FP)*, onde se verificou que a diferença nas concentrações de cada elemento é bastante significativa. Os valores de referência utilizados para dar entrada ao Método de Parâmetros Fundamentais foram os valores médios das amostras obtidos em indústrias siderúrgicas, os demais valores não fornecidos, dos elementos traços, o próprio equipamento realizou o balanço, para a devida leitura e interpretação dos dados. É importante ainda salientar que muitas impurezas que não foram determinadas via Análise SQ e não fornecidos pela fornecedora das amostras foram detectadas pelo Método FP. Os resultados das análises realizadas por espectroscopia de fluorescência de Raios X e a respectiva análise química das escórias, provenientes da indústria siderúrgica, que também se utilizou do método de análise por fluorescência de raios-X em suas análises, foram lançados nas tabelas 6 (*escórias de alto Forno*) e tabela 7 (*conversores LD – Aciaria*)

As figuras 19 e 20 mostram um gráfico comparativo entre as análises realizadas pela Cia. Siderúrgica e LIQC (*Métodos de Parâmetros Fundamentais e Análise Semi-Quantitativa*). A comparação é feita com os elementos mais representativos na análise. Nas tabelas podemos observar a presença de elementos pertencentes em um processamento e praticamente inexistente em outra, tais como  $Al_2O_3$ , *S*, *MgO* e  $Fe_2O_3$ , a presença deste elementos, se deve ao processo de fabricação, onde a maior parte delas reagem entre si ou com outros elementos não metálicos com o oxigênio e, eventualmente com o hidrogênio.

Os resultados completos da análise química se encontram nas tabelas 6 e 7. Basicamente as escórias são compostas pelo sistema quaternário  $FeO - CaO - MgO - SiO$ .

Observando a tabela 6 escórias de alto forno, podemos notar que os elementos mais representativos são **Ca, Si, Al e Mg**. A soma destes elementos representam, aproximadamente 97% do volume total das escórias de alto forno, os demais elementos são impurezas obtidas durante o processo de fabricação do gusa, tais como *Ni, S, Ti, Zr, Cr, K, Ba, Cl, Sr, Y*. Na tabela 7, escórias de conversores LD, os elementos majoritários **Ca, Fe, Si, Mg e Mn** representam 97% do total em massa das escórias. Os demais são elementos traços, originários do processo, tais como *P, S, Nb, Sr, Cr, V, Ti, K, Cl, Y*.

A composição das escórias dos conversores LD está diretamente relacionada a composição química do gusa, da quantidade de sucata empregada no processo e no pré-tratamento do gusa, onde entram vários métodos de dessulfuração nos quais utilizam-se como principais fundentes a soda cáustica (*NaOH*), o carbureto de cálcio e magnésio. A geração das escórias variam muito com o tipo de reagente utilizado. As escórias de conversores LD apresentam uma densidade maior que a de alto fornos e composição química adversa e CaO livre na sua composição. As diferenças encontradas comparando as amostras de alto forno e conversores LD se devem basicamente aos processos de fabricação e a composição química utilizada em cada processo.

As diferenças observadas nas medidas obtidas pelos Métodos de Análise Quantitativa pelos PF e o SQ, devem-se ao fato de que na análise Semi-Quantitativa as intensidades dos elementos são comparadas com intensidades teóricas e valores de sensibilidade obtidos previamente para se obter uma estimativa da concentração de cada elemento presente na amostra. O método de Parâmetros Fundamentais foi empregado pelo fato de se obter os resultados qualitativos e quantitativos, sem a necessidade de padrões para cada elemento. A característica principal deste método é a realização da análise da composição de uma amostra com um número mínimo de amostras padrões, ou até mesmo sem padrões, não dispondo-se dos mesmos.

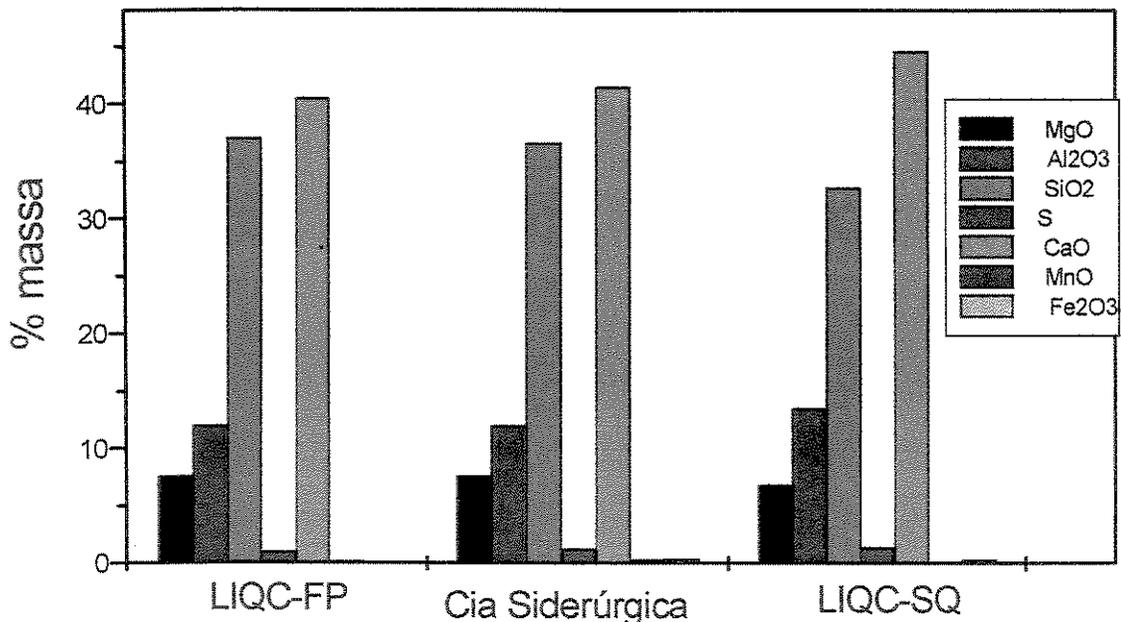


Figura 19. Gráfico comparativo dos principais elementos presentes nas escórias de alto forno e os métodos utilizados.

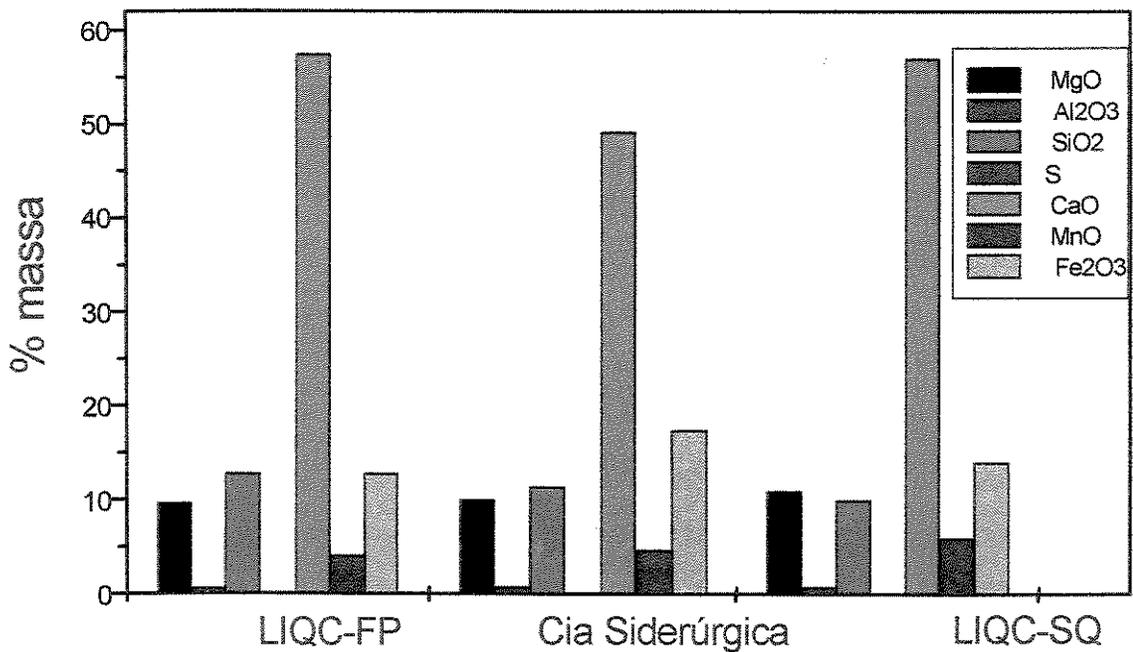


Figura 20. Gráfico comparativo dos principais elementos presentes nas escórias de conversores LD e os métodos utilizados.

Tabela 6. Resultados de Fluorescência para as amostras de Escória de Alto-Forno (% peso)

Amostra	Elementos															
	MgO	Al2O3	SiO2	NI0	S	CaO	MnO	Fe2O3	ZrO	Cr2O3	KO	BaO	ClO	SrO	TiO2	Y2O3
AF30570	LIQC-PP	7,60	12,00	37,00	0,10	1,00	40,50	0,20	0,10	0,10	0,10	0,06	0,04	0,10	0,20	0,10
	Cia. Sider.	7,56	12,01	36,56	n/d	1,21	41,44	0,26	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	0,36	N/d
	LIQC-SQ	6,78	13,522	32,70	0,005	1,34	44,61	0,09	0,27	0,05	n/d	0,02	0,01	0,14	0,06	0,17
AF30573	LIQC-PP	7,85	11,23	39,47	0,08	1,00	38,35	0,50	0,07	0,10	0,18	0,07	0,05	0,08	0,43	0,08
	Cia. Sider.	7,89	10,66	38,32	n/d	0,86	38,86	0,89	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	0,64	N/d
	LIQC-SQ	7,02	12,26	34,00	0,01	1,21	43,42	0,29	0,04	n/d	0,58	0,02	0,05	0,13	0,11	0,15
AF30576	LIQC-PP	7,90	12,20	37,10	0,09	1,18	39,83	0,30	0,08	0,10	0,12	0,09	0,05	0,08	0,40	0,08
	Cia. Sider.	7,45	11,38	35,92	n/d	1,09	40,97	0,44	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	0,44	N/d
	LIQC-SQ	7,14	13,40	32,41	0,01	1,52	43,93	0,16	0,04	n/d	0,36	0,02	0,04	0,13	0,1	0,15
AF30579	LIQC-PP	7,64	14,00	32,00	0,08	1,50	43,00	0,10	0,08	0,07	0,07	0,08	0,10	0,09	0,20	0,07
	Cia. Sider.	7,41	13,75	31,62	n/d	1,45	45,11	0,15	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	0,26	N/d
	LIQC-SQ	6,66	15,30	27,91	0,005	1,90	47,02	0,06	0,05	n/d	0,23	0,02	0,12	0,12	0,05	0,17
AF30580	LIQC-PP	7,40	14,00	30,64	0,10	1,40	44,00	0,10	0,10	0,10	0,10	0,88	0,10	0,10	0,26	0,10
	Cia. Sider.	7,47	14,43	30,97	n/d	1,41	45,33	0,11	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	0,25	N/d
	LIQC-SQ	6,54	14,88	26,44	0,01	1,77	48,48	0,06	0,06	n/d	0,29	0,02	0,14	0,15	0,06	0,19
AF37348	LIQC-PP	7,98	12,20	35,66	0,08	1,20	41,00	0,30	0,07	0,11	0,11	0,10	0,04	0,08	0,58	0,08
	Cia. Sider.	7,67	11,66	34,544	N/d	1,09	42,86	0,39	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	0,84	N/d
	LIQC-SQ	7,15	13,47	31,08	0,01	1,44	45,32	0,144	0,04	n/d	0,32	0,02	0,02	0,13	0,14	0,15

Amostra	MgO	Al2O3	SiO2	NiO	S	CaO	MnO	Fe2O3	ZrO	Cr2O3	KO	BaO	ClO	SO	TiO2	Y2O3
AF37351(AF1)	LIOQ-FP	7,70	11,33	36,50	0,08	1,00	41,35	0,62	0,10	0,07	0,10	0,06	0,04	0,08	0,40	0,10
	Ch. Sider.	7,66	11,34	34,91	n/d	0,98	42,49	0,68	0,25	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	1,03	N/d
AF37354(AF2)	LIOQ-SQ	6,88	12,85	34,35	0,05	1,34	45,46	0,29	0,27	0,05	n/d	0,25	0,02	0,01	0,14	0,43
	LIOQ-FP	7,65	11,23	36,47	0,08	1,00	40,35	0,50	0,36	0,07	0,10	0,18	0,07	0,05	0,08	0,43
AF37357(AF3)	Ch. Sider.	7,45	11,38	35,92	n/d	1,10	40,97	0,44	0,77	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	0,64	N/d
	LIOQ-SQ	7,02	12,26	31,00	0,01	1,21	43,42	0,29	0,71	0,04	n/d	0,58	0,02	0,05	0,13	0,11
AF30578(AF4)	LIOQ-FP	7,93	12,20	35,10	0,09	1,00	41,83	0,38	0,30	0,08	0,10	0,09	0,05	0,08	0,50	0,08
	Ch. Sider.	7,58	11,55	34,20	n/d	0,95	42,16	0,52	0,23	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	1,04	N/d
AF37353(AF5)	LIOQ-SQ	7,35	13,40	30,41	0,01	1,42	45,93	0,24	0,50	0,04	0,36	0,02	0,04	0,13	0,50	0,15
	LIOQ-FP	7,24	13,79	35,21	0,08	1,05	41,00	0,30	0,20	0,08	0,07	0,08	0,10	0,09	0,40	0,07
AF37352(AF5)	Ch. Sider.	7,90	13,75	37,60	n/d	0,95	40,73	0,49	0,46	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	0,46	N/d
	LIOQ-SQ	7,13	15,30	33,21	0,005	1,54	45,22	0,36	0,39	0,05	n/d	0,23	0,02	0,12	0,25	0,17
AF37351(AF1)	LIOQ-FP	7,33	14,00	34,84	0,10	1,03	40,43	0,28	0,50	0,10	0,10	0,08	0,10	0,10	0,46	0,10
	Ch. Sider.	7,70	14,43	33,57	n/d	0,97	42,21	0,58	0,50	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	1,02	N/d
AF37351(AF1)	LIOQ-SQ	7,04	14,88	32,44	0,01	1,45	46,58	0,25	0,90	0,06	n/d	0,29	0,02	0,14	0,45	0,19

Obs: - n/d e não determinado e/ou não fornecido

Tabela 7. Resultados de Fluorescência para as amostras de Escória de Conversores LD (aciaria) (% peso).

Amostras	MgO	Al2O3	SiO2	P	S	CaO	MnO	Fe2O3	NbO	SrO	Cr2O3	V2O5	TiO2	KO	ClO	Y2O3
AC23189	LIQC-PP	1,39	15,16	1,23	0,25	44,81	5,65	22,97	0,15	0,12	0,22	0,12	0,11	0,17	0,09	n/d
	Cia. Sider.	7,75	1,28	8,20	0,77	29,82	7,05	33,07	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
	LIQC-SQ	9,00	1,74	12,00	n/d	44,00	7,68	24,60	n/d	0,02	0,10	n/d	0,50	0,04	0,02	0,10
AC23191	LIQC-PP	7,58	1,06	14,74	1,75	55,44	4,94	13,33	0,15	0,15	0,15	0,17	0,13	0,12	0,09	n/d
	Cia. Sider.	9,79	1,06	11,59	1,43	45,5	5,65	18,41	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
	LIQC-SQ	8,70	2,30	14,00	n/d	53,50	6,50	13,80	n/d	0,03	0,07	n/d	0,75	0,04	0,03	0,08
AC43793	LIQC-PP	10,00	1,10	14,00	1,61	51,01	5,03	16,02	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	n/d
	Cia. Sider.	9,50	1,07	13,00	1,55	50,80	4,92	14,74	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
	LIQC-SQ	12,00	1,400	11,20	n/d	50,00	7,00	17,10	n/d	0,03	0,05	n/d	0,90	0,04	0,05	0,08
AC43794	LIQC-PP	6,34	0,63	13,18	1,56	58,87	4,26	14,06	0,15	0,14	0,17	0,14	0,14	0,12	0,09	n/d
	Cia. Sider.	8,53	0,75	11,02	1,34	49,02	4,66	18,20	4,45	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
	LIQC-SQ	7,50	1,48	11,70	n/d	57,60	5,70	14,70	n/d	0,03	0,06	n/d	0,90	0,04	0,02	0,07
AC21183(AC1)	LIQC-PP	9,61	0,64	12,75	1,44	57,42	4,12	12,78	0,12	0,10	0,38	0,14	0,12	0,17	0,08	n/d
	Cia. Sider.	10,02	0,76	11,44	1,25	49,17	4,73	17,40	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
	LIQC-SQ	11,00	0,79	10,00	n/d	57,00	6,00	14,00	n/d	0,02	0,16	n/d	0,75	0,05	0,03	0,03
AC65884(AC2)	LIQC-PP	7,03	0,87	14,25	1,75	60,26	4,46	10,30	0,12	0,15	0,12	0,17	0,15	0,12	0,08	n/d
	Cia. Sider.	11,40	1,36	10,84	1,35	39,30	6,51	21,72	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
	LIQC-SQ	8,60	1,10	12,00	n/d	60,00	6,00	11,00	n/d	0,03	0,05	n/d	0,90	0,02	0,05	0,05
AC55880(AC3)	LIQC-PP	10,68	0,98	14,78	1,93	50,12	5,39	14,99	0,19	0,10	0,18	0,15	0,10	0,12	0,06	n/d
	Cia. Sider.	11,50	1,16	10,97	1,43	40,09	6,47	21,13	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d
	LIQC-SQ	13,00	1,20	12,00	n/d	49,40	7,40	16,00	n/d	0,02	0,05	n/d	0,70	0,02	0,01	0,10

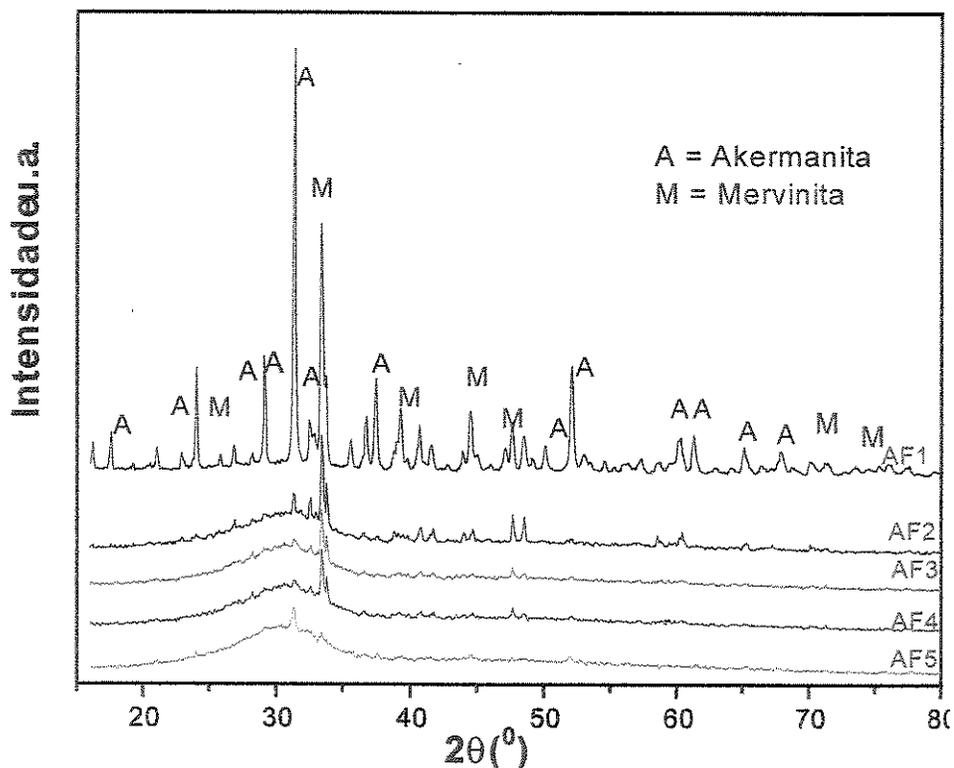
AC23184(AC4)	LIQC-FP	7,27	0,85	18,00	1,61	0,18	58,80	3,50	9,00	0,14	0,17	0,14	0,15	0,12	0,10	0,08	n/d
	Cia. Sider.	9,70	1,05	15,68	1,40	0,06	49,75	4,15	13,56	n/d							
AC55877(AC5)	LIQC-SQ	9,21	1,20	15,00	n/d	0,12	58,50	5,00	10,00	n/d	0,04	n/d	0,05	0,80	0,01	0,02	0,06
	LIQC-FP	8,64	1,16	15,12	1,76	0,23	49,61	5,08	17,24	0,19	0,19	0,18	0,17	0,16	0,14	0,16	n/d
	Cia. Sider.	10,20	1,31	19,12	1,40	0,03	41,12	5,07	19,31	n/d							
	LIQC-SQ	10,70	1,50	12,00	n/d	0,20	48,70	7,00	18,70	n/d	0,04	n/d	0,03	1,00	0,03	n/d	0,10

Obs: - n/d não determinado e/ou não fornecido

## 4.2. Difração de Raios-X

Realizada a análise química nas amostras de escórias de alto forno e conversores LD (*aciaria*) e identificados todos os componentes da mistura, por espectroscopia de fluorescência de raios-X, foram conduzidas as respectivas medidas de difração de raios-X.

A figura 21 mostra os difratogramas das escórias siderúrgicas de alto forno. Embora as composições químicas sejam similares, podemos verificar que o grau de cristalização varia significativamente de amostra para amostra. Em todas as amostras recebidas e analisadas por difração de raios-X, foi detectada a fase Mervinita [ $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ ]. Em amostras mais cristalizadas, foram detectadas ainda outras fases, tais como a Akermanita [ $Ca_2Mg(SiO_2)O_7$ ] e a Rankinita [ $Ca_3(SiO_2)O_7$ ]<sup>(97)</sup>.



**Figura 21. Difratograma das Escórias Siderúrgicas de Alto Forno mostrando os diferentes graus de cristalização.**

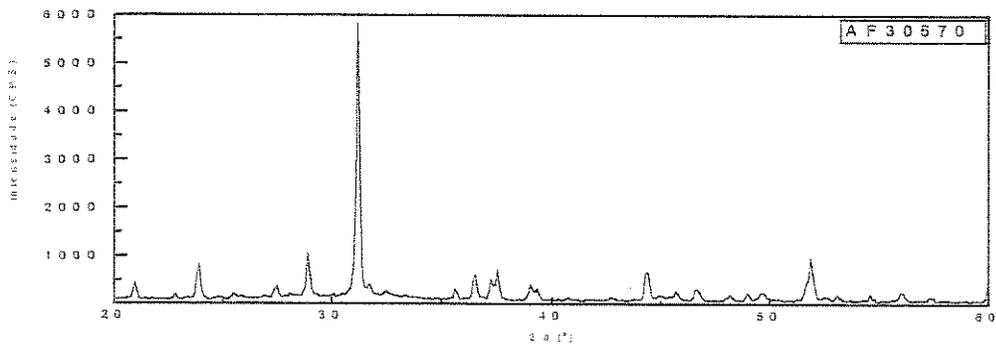


Figura 22-A

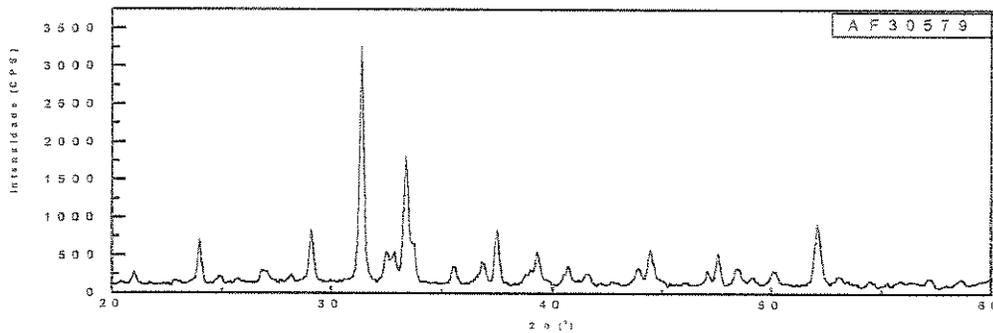


Figura 22-B

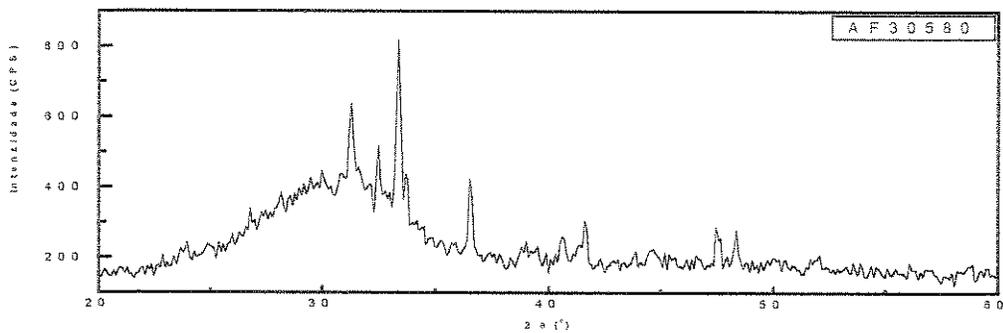


Figura 22-C

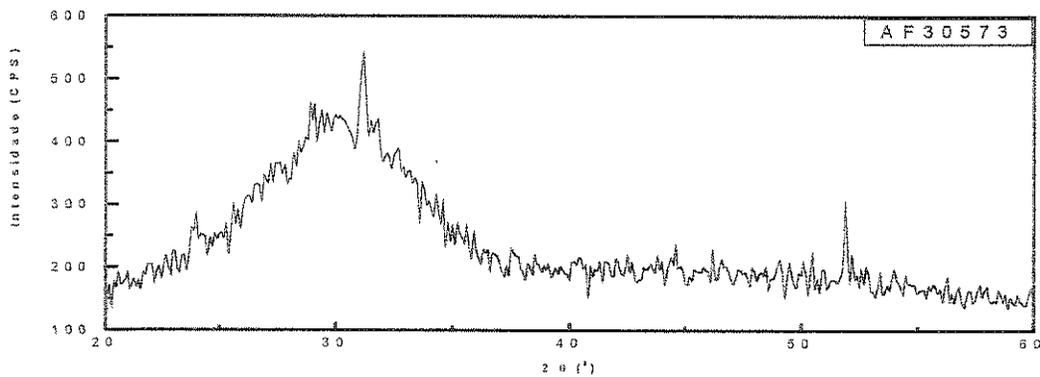
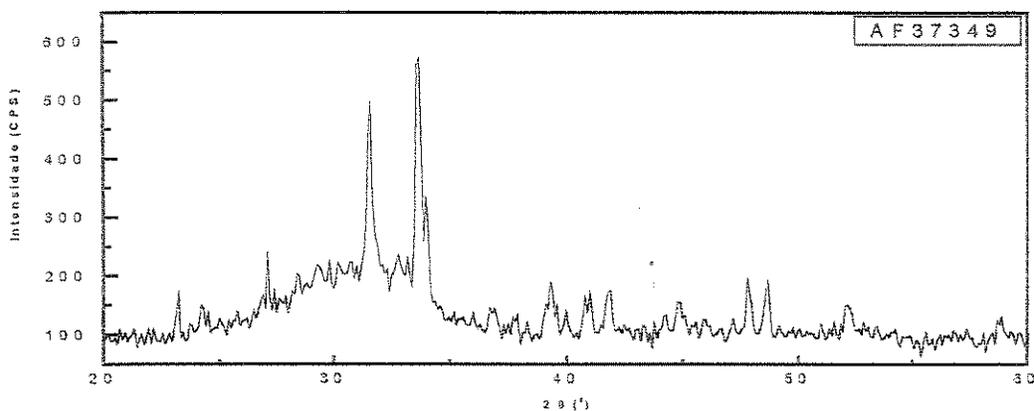
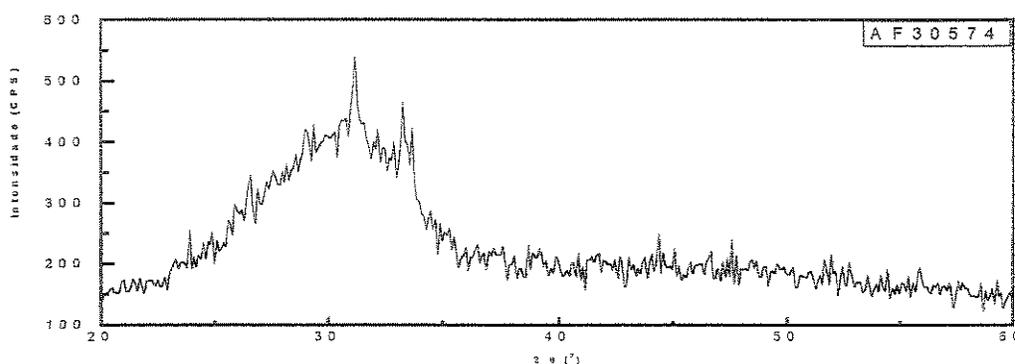


Figura 22-D



**Figura 22-E**

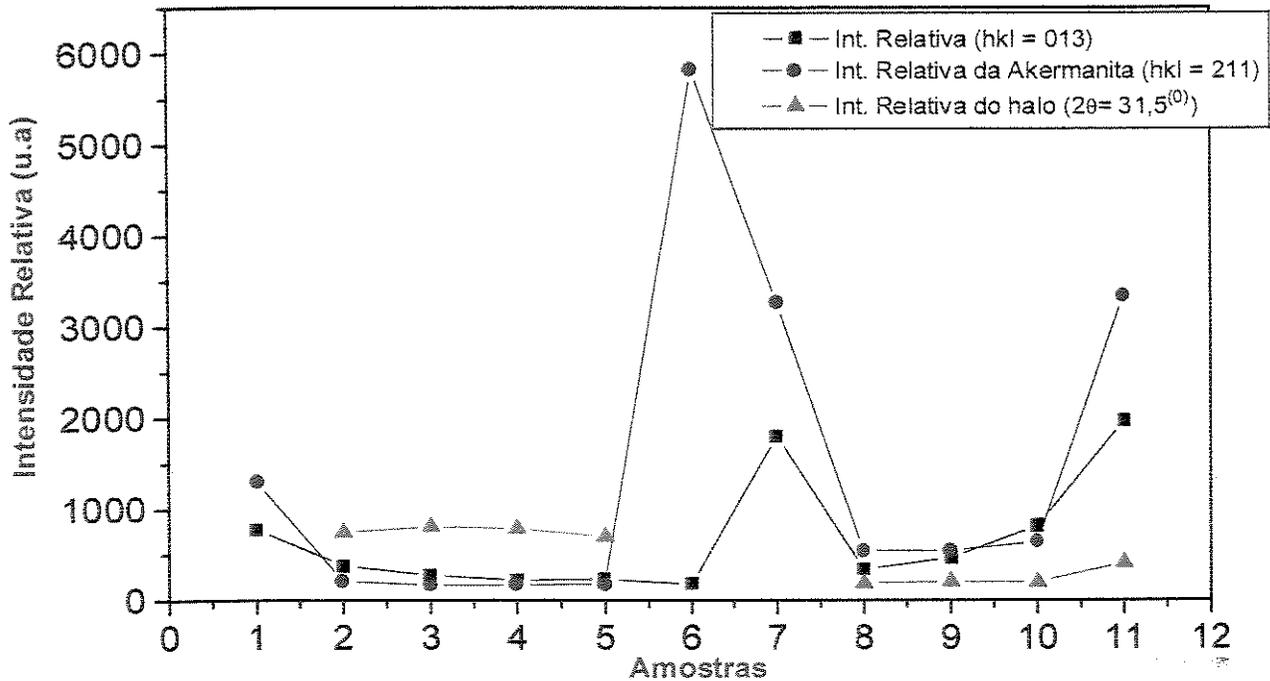


**Figura 22-F**

**Figura 22 (A-F). Difratogramas com diferentes graus de cristalização de escórias de alto forno**

Nas figuras 22 (A-F) podemos notar os diferentes graus de cristalização, observamos ainda que quanto maior a intensidade relativa das fases presentes maior a cristalização e menos a intensidade relativa do halo amorfo. Pela análise dos difratogramas obtidos das amostras de alto fornos, podemos notar diferentes graus de cristalização, apesar de apresentarem uma homogeneidade na sua composição; as diferenças se devem ao processo de coleta das amostras e das corridas, bem como de outros fatores que possam gerar estas estruturas, como dias diferentes de coletas, tempo de coleta entre uma amostra e outras, o fator temperatura, o (“*quenching*”) sofrido em cada amostra, entre outros fatores intercorrentes.

A estrutura das fases cristalinas, e sua granulação dependem de sua composição química, do gradiente de temperatura do “*quenching*” e do próprio processo de produção siderúrgico. A figura 23, apresenta as principais reflexões da difração de raios-X da mervinita, akermanita e do halo amorfo formado.



**Figura 23. principais reflexões das intensidades relativas de difração de raios-x da mervinita, akermanite e do halo amorfo nas amostras de alto forno.**

Quando do resfriamento lento, há um processo de cristalização e crescimentos das fases, com picos bem definidos e característicos. O processo de resfriamento sofrido pelas escórias e as estruturas geradas são mostrados no fluxograma da figura 24.

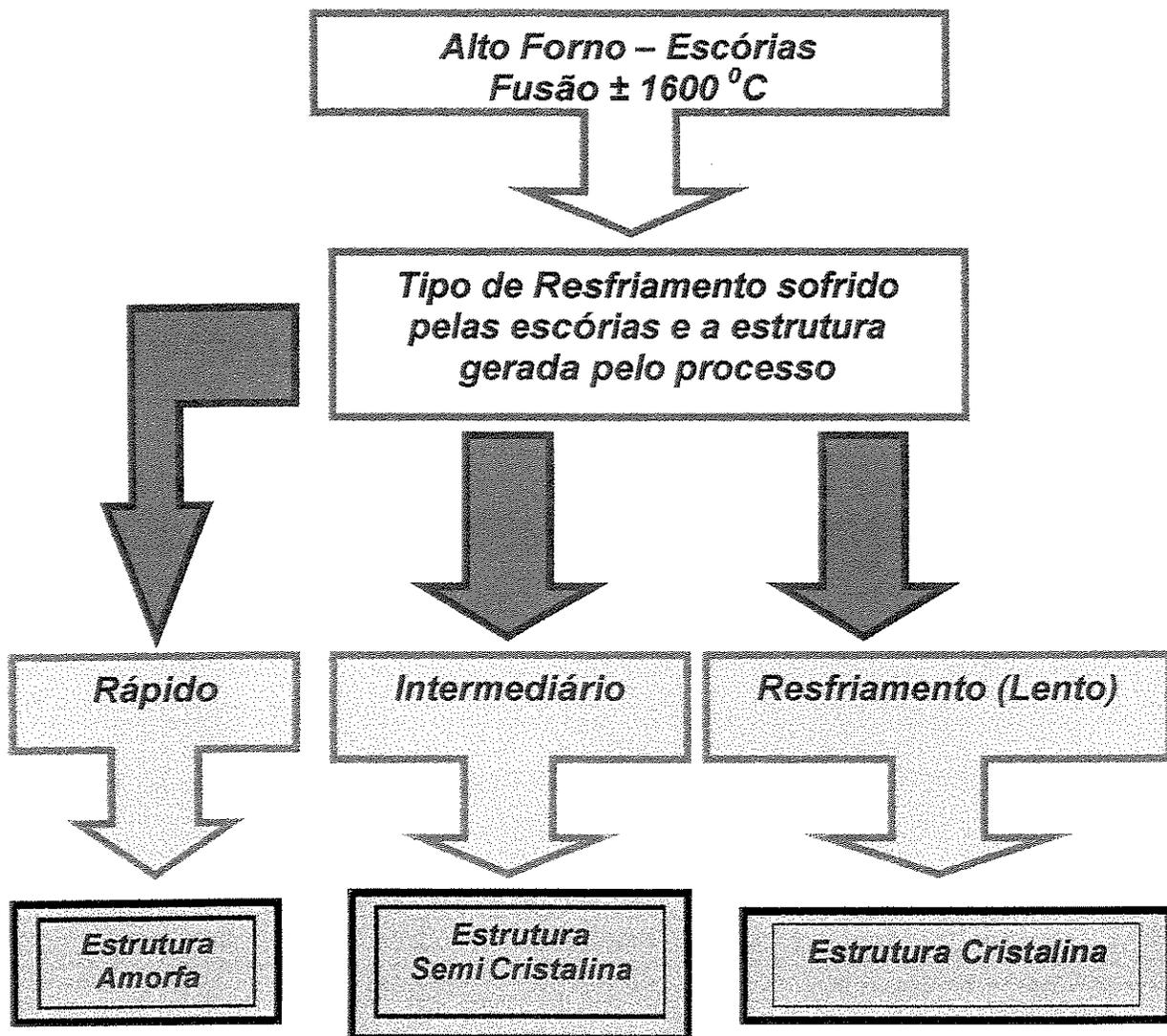


Figura 24. Fluxograma mostrando os tipos de resfriamento sofrido pelas escórias e as estruturas que são geradas.

A figura 25, mostra os difratogramas característicos de Conversores LD (aciaria). Nestas amostras foram detectadas as seguintes fases presentes: *Silicato de Cálcio, magnésio e alumínio* ( $Ca_{34}MgAl_2Si_{16}O_{90}$ ), *Óxido de Cálcio Ferro* ( $CaFe_3O_5$ ,  $Ca_2Fe_2O_5$ ), *Larnita* ( $Ca_2SiO_4$ ), *Óxido de fósforo* ( $P_2O_5$ ) e *Magnetita* ( $Fe_3O_4$ ). Os dados cristalográficos dessas estruturas estão listados na tabela 8.

Podemos também observar que todas as amostras provenientes dos conversores LD apresentam aproximadamente o mesmo grau de cristalinidade, embora não seja possível identificar todas as fases presentes em uma mesma amostra.

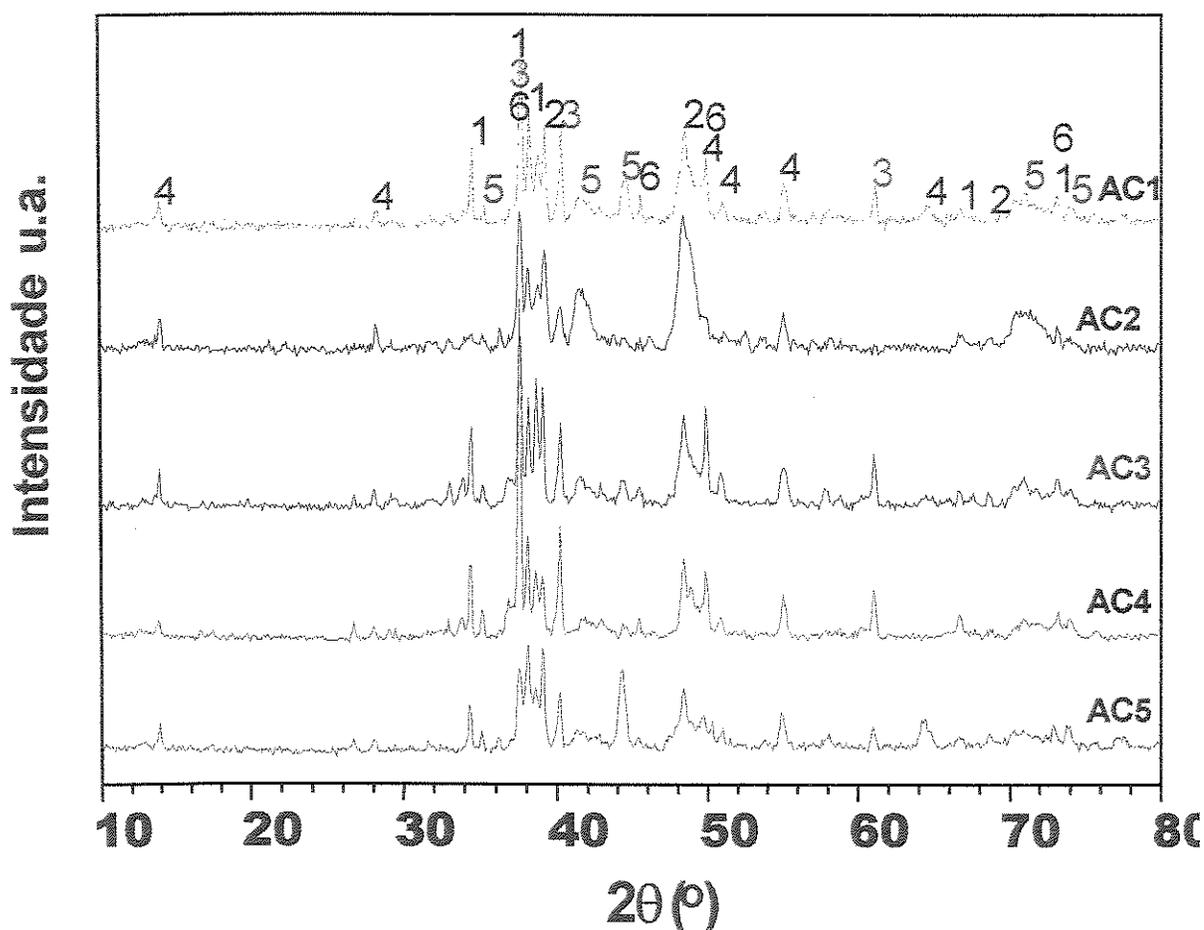


Figura 25. Difratograma das escórias siderúrgicas de conversores LD mostrando os diferentes graus de cristalização.

Onde:

- 1,  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ ;            4,  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ;  
 2,  $\text{CaFe}_3\text{O}_5$ ;                            5,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;  
 3,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ;                            6,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Tabela 8. Especificação dos elementos contidos nas escórias de conversores LD.

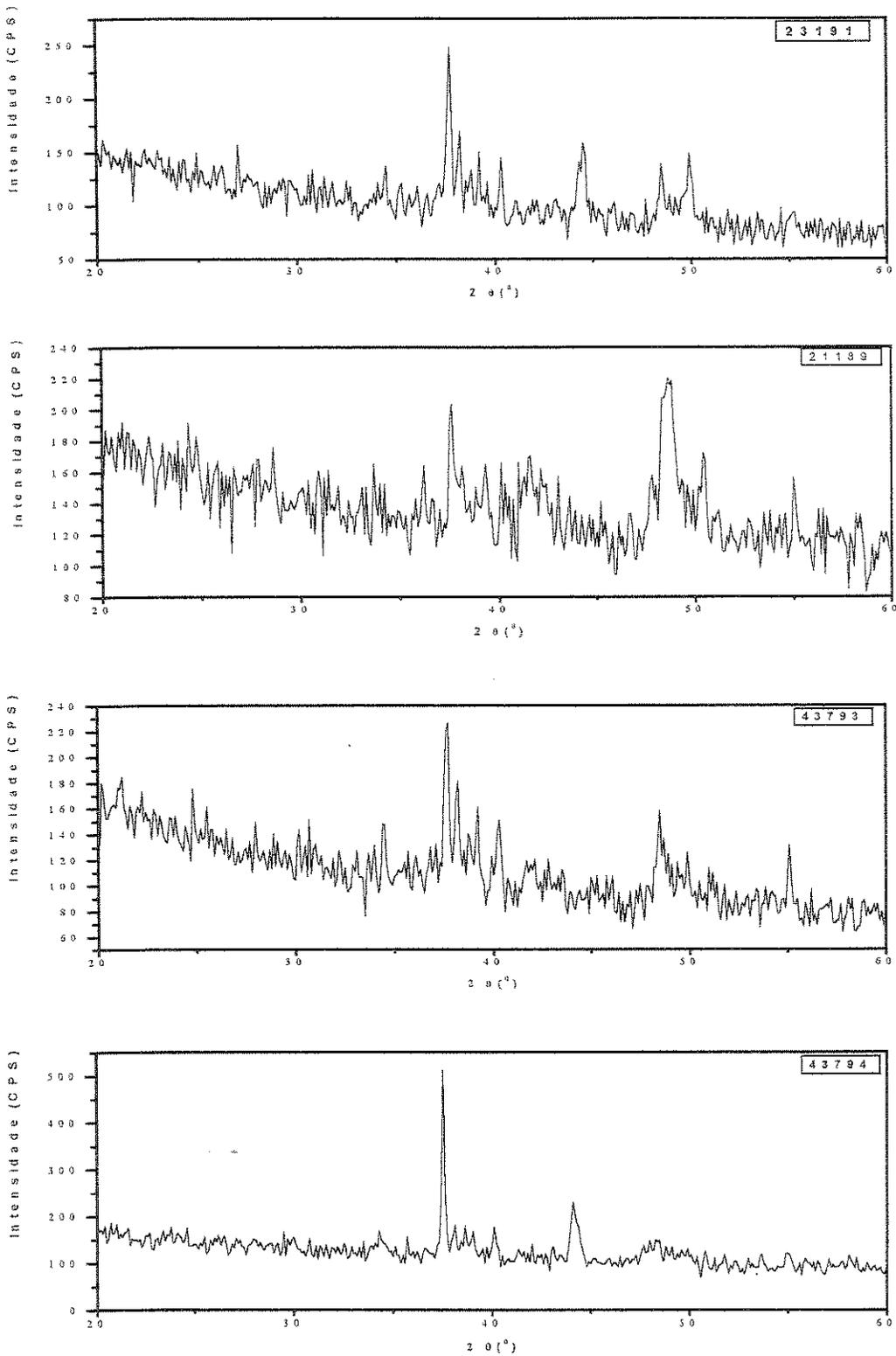
Formula	$\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$	$\text{CaFe}_3\text{O}_5$	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{CaFeO}_2$
Elemento	Óxido de Cálcio alumínio magnésio	Óxido de cálcio e ferro	Silicato de cálcio Larnita	Óxido de cálcio e ferro	Óxido de Fósforo	Óxido de ferro Magne- ti- te	Óxido de Cálcio e Ferro
Sistema	Monoclínico	Tetragonal	Monoclínico	Ortorrom- bico	Ortorrom- bico	Cúbico	Cúbico
Grupo Espacial	-	-	P21/n (14)	Pnam (62)	Pnam (62)	Fd3m (227)	Fm3M (225)
A (Å)	12.246	8.993	9.310 (10)	5.4242 (10)	9.23	8.396	4.762
B (Å)	7.045	-	6.7565 (10)	14.754 (3)	7.18	-	-
C (Å)	24.985	7.880	5.5059 (11)	5.5983 (13)	4.94	-	-
$\beta$	90.07		94.46(2)				
Z	1	6	4	4	4	8	-

Fonte. Tabelas JCPDS-ICDD<sup>(87)</sup>

Onde:

A, B e C são os Parâmetros Ópticos;

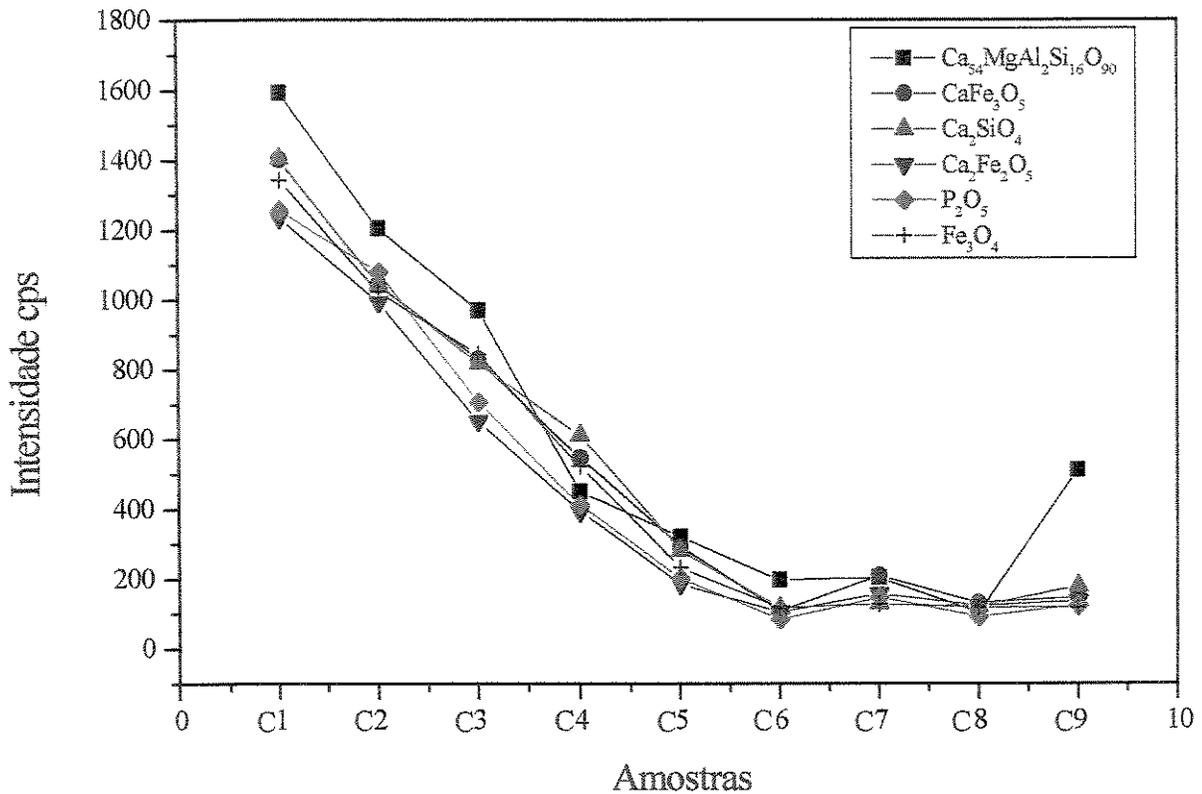
Z é o número de átomos por célula unitária.



**Figura 26. Difratoograma das escórias de Conversores LD (aciaria) com diferentes graus de cristalização**

A figura 26 mostra os difratogramas de escórias de conversores LD (aciaria) com diferentes graus de cristalização, e as diferentes intensidades das fases presentes, apesar de apresentarem uma homogeneidade entre os elementos presentes em cada amostra.

A figura 27 mostra as intensidades relativas do perfil (hkl) mais intenso para cada estrutura nas amostras.



**Figura 27. Intensidade integrada para cada estrutura presente nas amostras de escórias de conversores LD.**

Observando a figura 27 e comparando com os difratogramas da figura 26, podemos notar que quanto maior a intensidades das fases presentes maior a cristalinidade da amostra.

### 4.3. Análise Térmica - DSC

O DSC (*Calorimetria Diferencial de Varredura*) utiliza-se da diferença de energia fornecida a uma substância e ao padrão em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a um programa controlado de temperatura<sup>(67,74)</sup>. Os fenômenos térmicos que ocorrem na amostra se apresentam na forma de desvios de linhas de base na direção exotérmica ou endotérmica. No “*Power Compensation*” DSC as respostas apresentadas acima da linha de base, positivas, correspondendo a um aumento de transferência de calor à amostra em relação a referência.

A figura 28 apresenta uma curva típica de DSC com os principais fenômenos observáveis nesta análise.

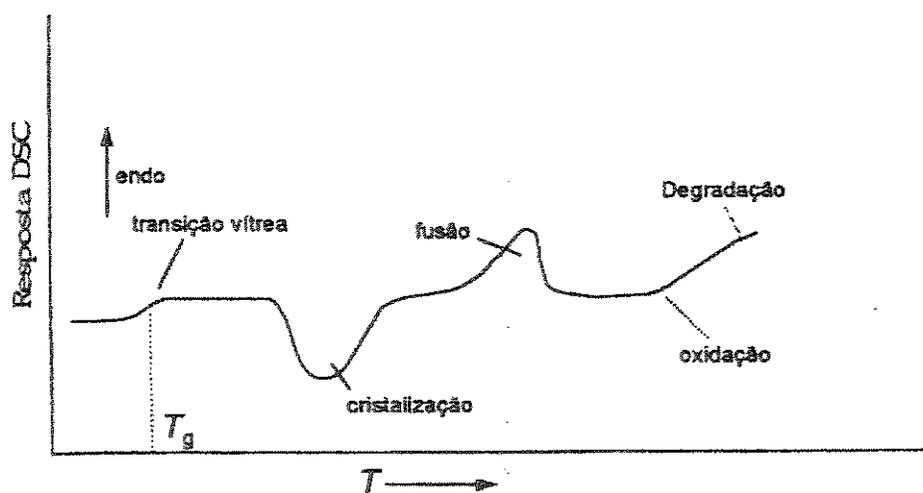


Figura 28 – curva do DSC

A linha de base de curvas DSC nem sempre é fácil de ser estabelecida. Um deslocamento inicial da própria linha zero é resultado da incompatibilidade entre propriedades térmicas da amostra e referência e da assimetria dos compartimentos de amostra e referência<sup>(37)</sup>.

Após a determinação da linha base, a identificação dos picos e outros elementos da curva do DSC, deve-se voltar a atenção à correlação entre os picos e fenômenos térmicos ocorridos na amostra

Um registro de DSC não é determinante no estudo de comportamento térmico de uma determinada substância, pois ele apenas monitora as mudanças ocorridas nas propriedades térmicas, que por sua vez são associadas com fenômenos físicos não especificados. A natureza precisa destes fenômenos deve ser estabelecida por outras técnicas, tais como *difração de raios-X*, *microscopia*, *termogravimetria*, entre outras. O DSC foi aplicado em uma amostra de escória para determinar a temperatura de transformação da fase mervinita nas escórias. A análise mostrou uma reação endotérmica a 780 °C que é atribuída à fase mervinita, pois esta é a primeira fase a se formar no processo de fusão<sup>(94,95)</sup>, como podemos verificar na figura 29. A partir da formação da fase mervinita ocorrem outras reações exotérmicas, e aparecimento de outras fases. A figura 30 mostra o DSC de escória sem tratamento térmico prévio, mostrando uma transformação inicial, endotérmica a 781,5 °C.

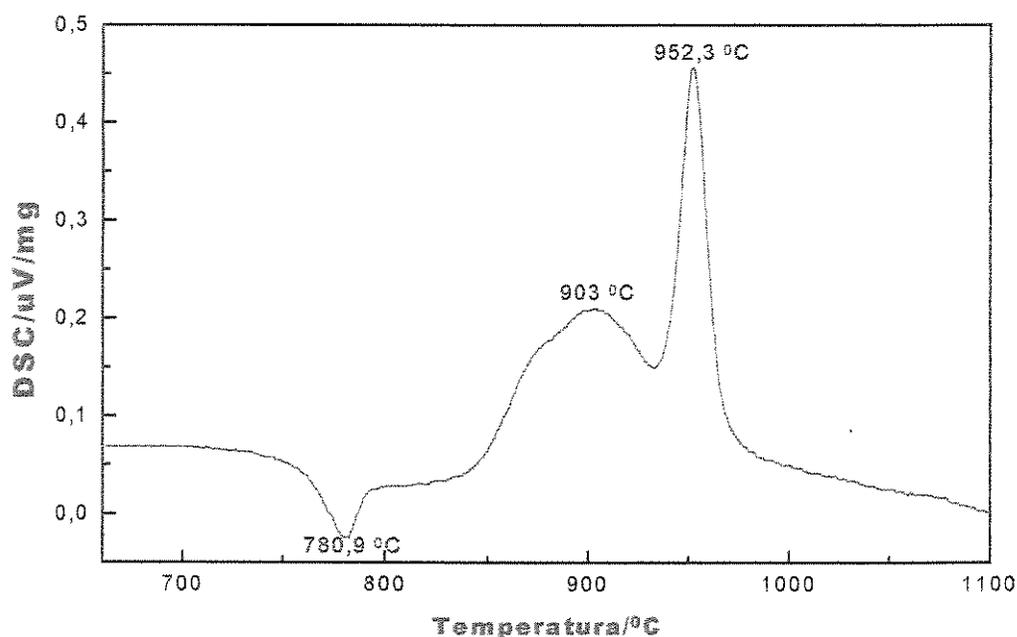


Figura 29. Curva de DSC da amostra de escória siderúrgica de alto forno, submetida a tratamento térmico prévio, com taxa de aquecimento de 20 K/min, de 20 a 1200 °C, em atmosfera de hélio.

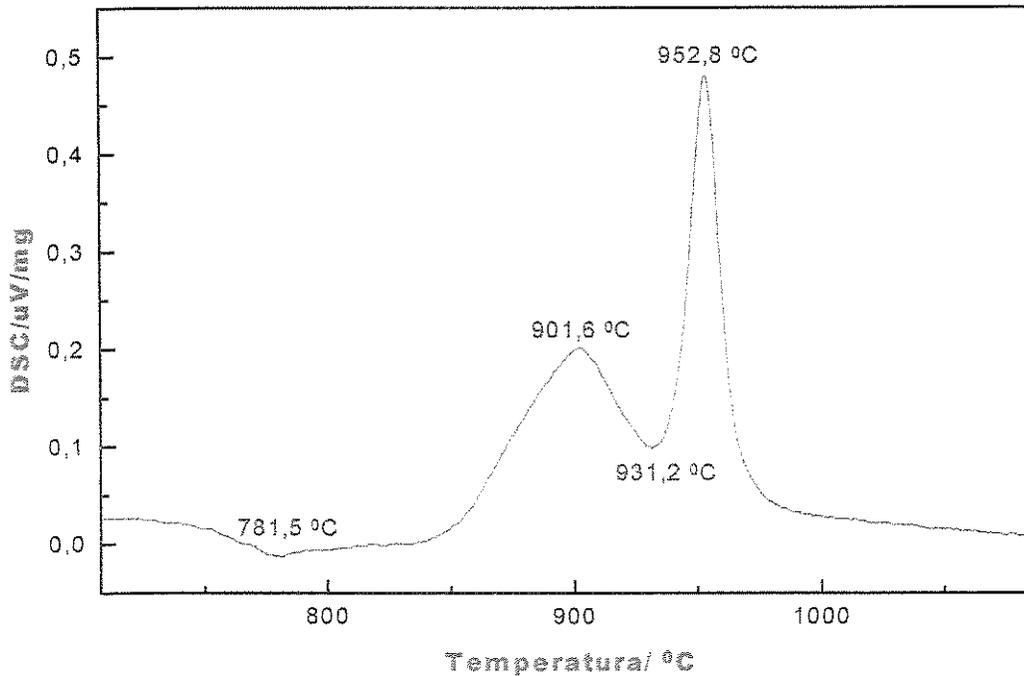


Figura 29. Curva de DSC de escória de alto forno sem tratamento prévio.

#### 4.4. Densidade

A densidade foi determinada pelo método do picnômetro para se obter a densidade relativa aproximada das escórias<sup>(56)</sup>.

A densidade relativa de um mineral ( $d$ ) é um número que exprime a relação entre a sua massa e o de um volume igual de água a 4 °C. Se um mineral tem densidade 2, isto significa que a sua massa é duas vezes o mesmo volume de água. A densidade de uma substância cristalina depende de dois fatores:

1 – *A espécie de átomos de que é composto;*

2 – *O arranjo atômico da estrutura.*

Para determinação acurada da densidade de um mineral devem ser observadas algumas condições:

- a) *o mineral deve ser puro (exigência difícil de ser preenchida);*
- b) *devem ser compactos;*
- c) *deve ter um volume adequado para a análise  $\sim 2 \text{ cm}^3$ .*

Não podendo obter estas condições, tem pouca significação uma determinação da densidade por qualquer método rápido e simples. Quando não se pode obter um mineral com massa homogênea suficientemente grande para permitir o emprego de um método de balança, pode se conseguir com exatidão a densidade relativa de um pó ou de uma mistura de fragmentos minerais, por meio do *picnômetro*.

O método foi aplicado para determinar a densidade média das escórias. Para tanto foi utilizada uma amostra de escória de alto forno e uma de conversores LD da seguinte forma: foram realizadas cinco medidas para cada amostra e obtivemos o seguinte resultado, lançados na tabela 10.

Tabela 10. Dados obtidos de escórias siderúrgicas de alto forno e conversores LD, para cálculo da densidade.

<i>Amostra</i>	<i>Alto Forno</i>	<i>Conversor LD</i>
Volume do Frasco [cm <sup>3</sup> ]	25,241	25,241
Massa do frasco (P <sub>p</sub> ) [g]	20,196	20,196
Massa do frasco + amostra (P <sub>p+m</sub> ) [g]	31,612	50,350
Massa do frasco + escória + água destilada (P <sub>p+m+a</sub> )[g]	60,303	73,075
Temperatura ambiente [°C]	24	24

Após aplicamos na seguinte expressão:

$$d = \frac{P_{p+m} - P_p}{P_{p+m} + (P_{p+m} - P_p) - P_{p+m+a}}$$

Obtivemos o seguinte resultado para a densidade das escórias, com seu desvio padrão médio.

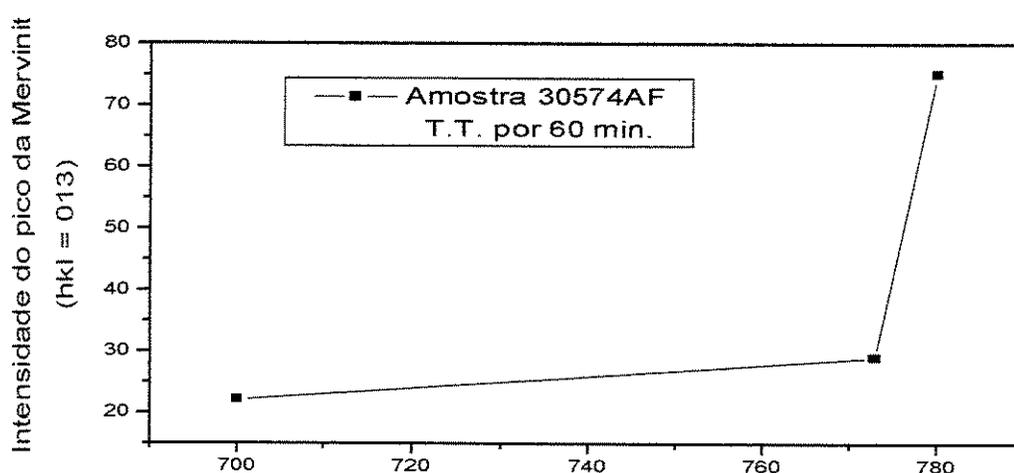
<i>Amostra</i>	<i>Alto Forno</i>	<i>Conversor LD</i>
Densidade ( <i>d</i> ) <i>g/cm<sup>3</sup></i>	3,280 ± 0,028	4,060 ± 0,047

A densidade foi calculada para se ter uma referência com a mervinita, sendo a densidade da Mervinita, segundo Tanaguchi, et al. (1967), objeto deste estudo,  $d = 3,32 \text{ g/cm}^3$  <sup>(56)</sup>.

## 4.5. Tratamento Térmico em Forno Elétrico

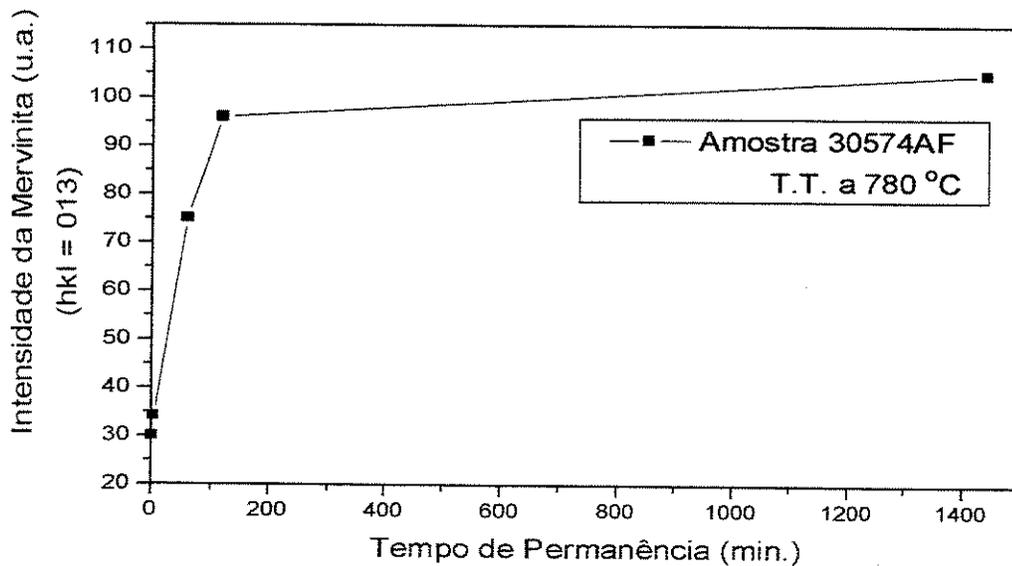
A princípio foi realizado experimento de fusão de escória, utilizando de maçarico de bancada Pré-Mix, e chama GLP-O<sub>2</sub>, e resfriamento rápido ao ar com a finalidade de se produzir uma estrutura amorfa que pudesse ser tratada termicamente em temperatura controlada em forno elétrico, com taxa de aquecimento monitorada com auxílio de termopar (Alumel-cromel). As amostras foram cominuídas e colocadas em cadinhos preparados com vidro de quartzo, que possui ponto de fusão em torno de 1500 °C. Foram feitas várias tentativas, utilizando-se das escórias de alto forno e variando-se os parâmetros de temperatura e tempo de permanência, a fim de se obter uma estrutura cristalina e a presença da fase mervinita sem a presença de contaminantes.

Foram selecionada amostras de escórias de alto forno, com diferentes graus de cristalização, variando-se os parâmetros, temperatura e tempo de permanência. A figura 31 mostra os resultados obtidos em uma amostra de escória de alto forno, sem tratamento térmico prévio, e a intensidades da mervinita obtidas variando-se o temperatura do forno elétrico, com permanência de 60 minutos.



**Figura 31. Diagrama da intensidade relativa do perfil (hkl = 013) da Mervinita x temperatura**

A figura 32 mostra o gráfico de intensidade do perfil da mervinita em  $2\theta = 33,3$  (hkl 013) variando-se o tempo de permanência no forno elétrico.



**Figura 32. Diagrama da intensidade relativa do perfil (hkl = 013) da mervinita X tempo de permanência.**

Podemos observar que quanto maior o tempo de permanência maior a intensidade do pico da mervinita. Podemos observar na tabela 11, que quanto maior o tempo de permanência no forno maior a intensidade obtida do pico, correspondente a mervinita.

A figura 33 apresenta o difratograma de uma amostra de escória de alto forno sem tratamento térmico. Observa-se a existência da fase amorfa (halo interno centrado em  $2\theta \cong 31,5^\circ$ ) e quantidades reduzidas da fase cristalina mervinita, akermanita e melilita. As figuras 34 e 35, mostram difratogramas da mesma escória tratadas em forno elétrico, com tempos de permanência de 1 hora e 5 horas respectivamente a uma temperatura de  $800^\circ\text{C}$ . Observou-se que houve um crescimento acentuado da fase Mervinita e da Akermanita. Houve também um decréscimo acentuado da fase amorfa, observado através da diminuição do halo ( $31,5^\circ$ ) e da linha de base (“background”).

observado através da diminuição do halo (31,5°) e da linha de base (“background”).

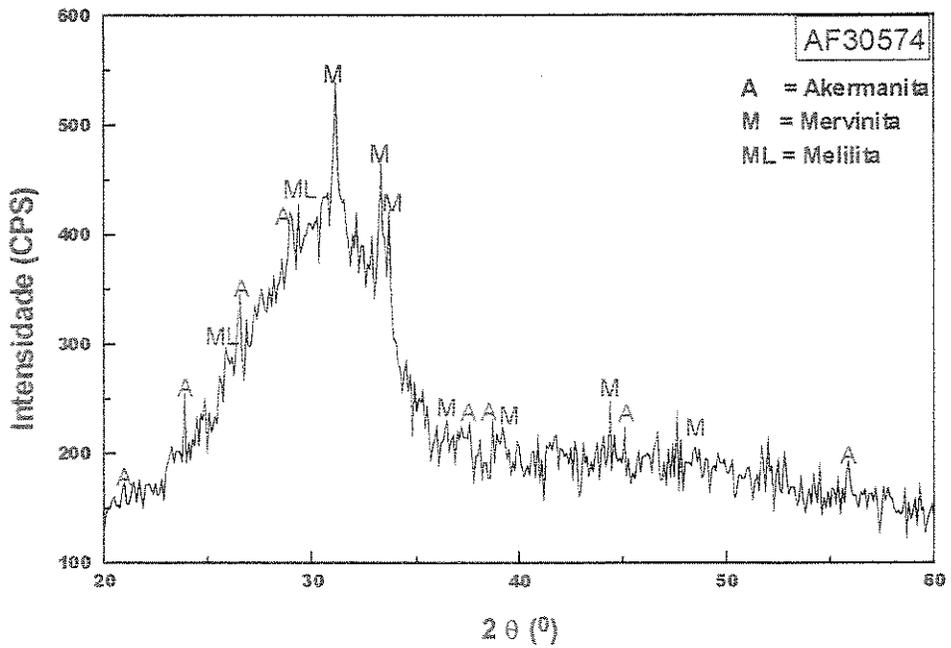


Figura 32. Difratoograma de escória de alto forno sem tratamento térmico

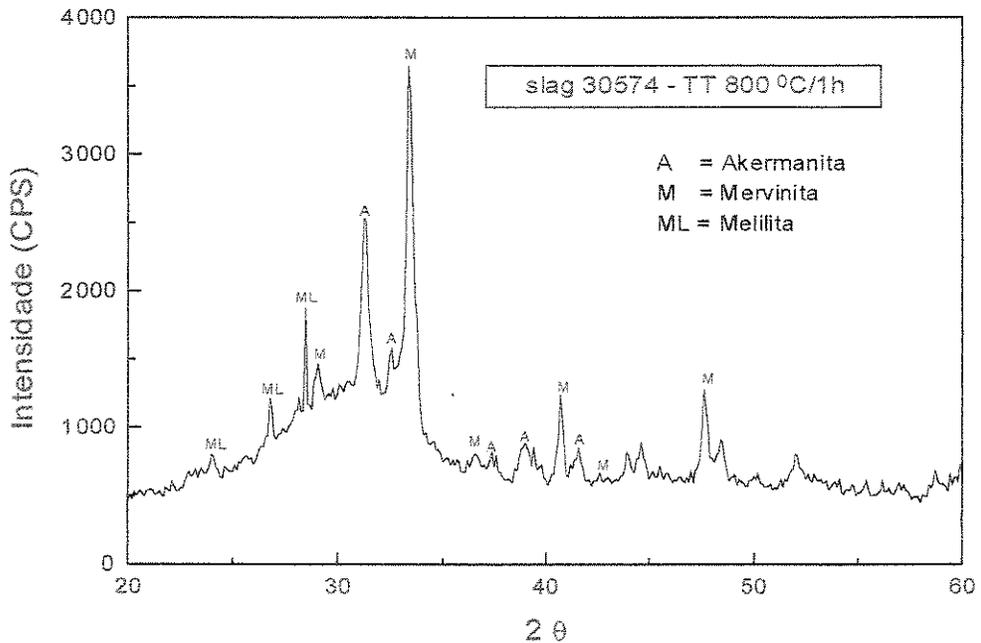


Figura 33. Difratoograma de Escória siderúrgica de alto forno tratada a 800 °C por 1 hora

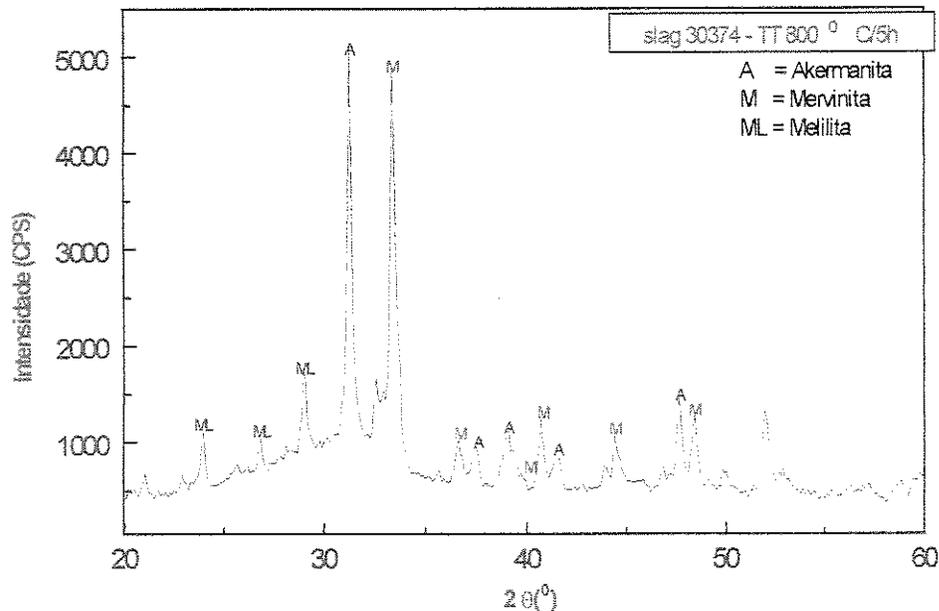


Figura 35. Escória siderúrgica tratada a 800 °C por 5 horas

A possibilidade de obtenção da fase mervinita pura através de tratamento térmico não obteve sucesso, partimos então para a aplicação de outra metodologia, o método de Rietveld. Dubraski (1997)<sup>(94)</sup> em estudo realizado em diferentes escórias de alto forno, mostrou que a transformação da Mervinita era inibida pela presença de  $Al_2O_3$  (*alumina*).

#### 4.6. Método de Rietveld

O Método de Rietveld foi utilizado para a quantificação das fases presentes na escória e principalmente da mervinita, pelo fato de não obtermos padrões para a construção da curva de calibração através do método de padrão interno. O Método de Rietveld foi aplicado com a finalidade de refinamento das fases presentes na mistura e a quantificação das mesmas, principalmente a da fase Mervinita.

O processo de análise da escória tem início com a obtenção dos dados do difratograma de uma amostra previamente selecionada e com alto grau de cristalização. A seguir damos entrada no programa os dados teóricos, obtidos na literatura, tais como: *posições atômicas, grupo espacial, fatores de estrutura e temperatura, parâmetros de simetria, background, índices de reflexões, largura de pico relativa ao tamanho de grão, orientação preferencial*, entre outros. Observando a seqüência de entrada no programa, com dados inseridos e feitos as primeiras simulações e interações numéricas; se estiver correta toda a inserção de dados, o programa realiza o refinamento e a quantificação das fases presentes, no caso de nossa amostra foram determinadas duas fases predominantes, a Mervinita  $Ca_3Mg(SiO_4)_2$  e a Akermanita  $Ca_2MgSi_2O_7$ . Se a simulação preliminar determinar que os dados não estão corretos, há a necessidade da entrada de novos dados. Com os dados corretos, e feitas as simulações e as interações numéricas, o resultado é enviado à saída gráfica ou para a determinação quantitativa. A aplicação mais importante é a determinação das concentrações das fases numa mistura: *O programa refina simultaneamente todas as fases e gera os fatores de escala para cada fase. A análise comparativa destes fatores de escala proporciona os valores das concentrações.*

Os valores teóricos que foram inseridos no programa *DBWS-9411* para análise das fase (Mervinita e Akermanita) pelo método de Rietveld, são mostrado abaixo:

**Fase 1 : Mervinita  $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ :**

**Grupo espacial:  $P2_1/a$**

**Parâmetro de Rede: a = 13.3082 Å**

**b = 5.3143 Å**

**c = 9.3480 Å**

**A**

**$\alpha = 90^\circ$**

**$\beta = 92.03^\circ$**

**$\gamma = 90^\circ$**

### Posições atômicas

Átomo	X	Y	Z
Ca <sub>1</sub>	0,25447	0,18639	0,22589
Ca <sub>2</sub>	0,08783	0,22969	-0,07742
Ca <sub>3</sub>	0,10108	0,72211	0,41338
Mg <sub>1</sub>	0,00683	0,25324	0,25067
Si <sub>1</sub>	0,13057	0,23313	0,59260
Si <sub>2</sub>	0,14257	0,72678	0,09409
O <sub>1</sub>	0,07252	0,20860	0,45129
O <sub>2</sub>	0,05575	0,42210	0,70062
O <sub>3</sub>	0,12339	-0,05481	0,68562
O <sub>4</sub>	0,25164	0,35116	0,59184
O <sub>5</sub>	0,06610	0,70990	-0,06644
O <sub>6</sub>	0,25807	0,80853	0,07755
O <sub>7</sub>	0,12036	0,47095	0,19608
O <sub>8</sub>	0,08326	-0,04240	0,17510

## Fase 2: Akermanita $\text{Ca}_2\text{MgSiO}_7$

Grupo espacial:  $P4 2_1 m$

Parâmetro de rede:  $a = 7,7349 \text{ \AA}$

$b = 7.7349 \text{ \AA}$

$c = 5.0476 \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

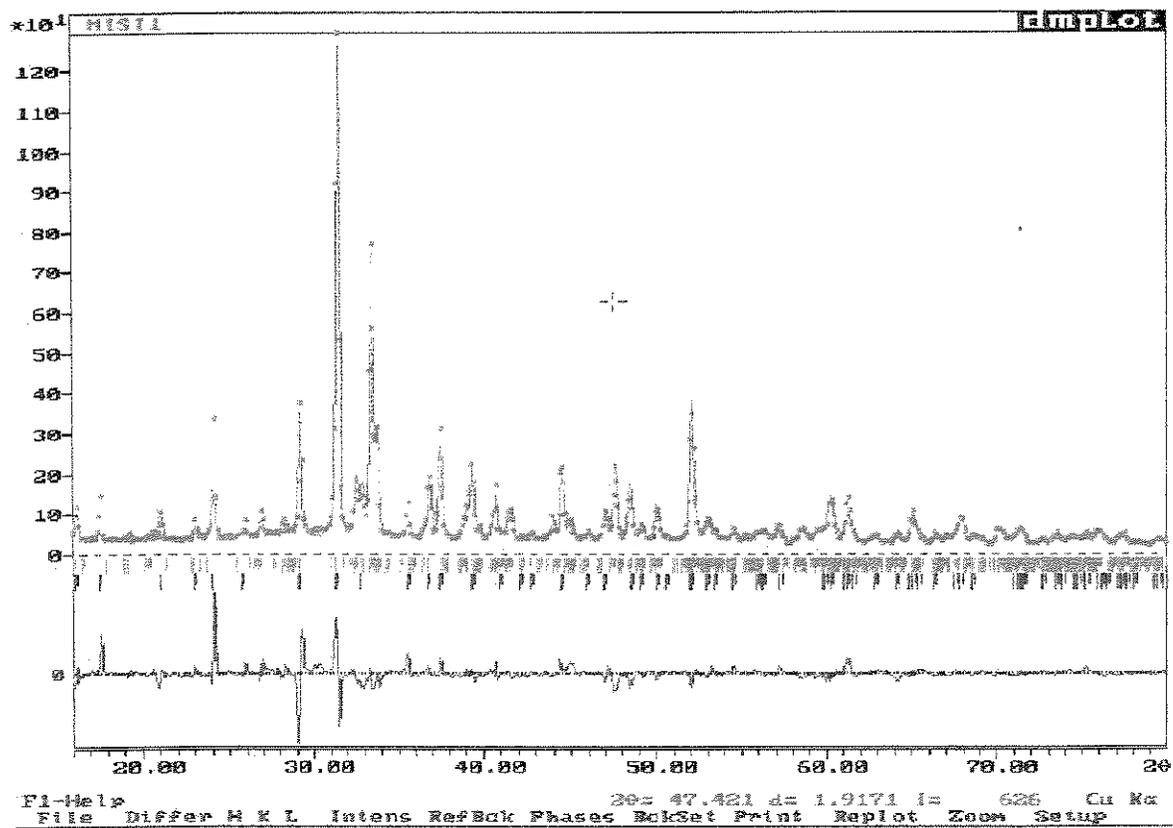
$\beta = 90^\circ$

$\gamma = 90^\circ$

### Posições atômicas

Átomo	X	Y	Z
Ca <sub>1</sub>	0,34122	0,17864	0,49927
Mg <sub>1</sub>	0,0000	0,0000	0,0000
Si <sub>1</sub>	0,14428	0,37034	0,94731
O <sub>1</sub>	0,50000	0,0000	0,17225
O <sub>2</sub>	0,13501	0,35199	0,26495
O <sub>3</sub>	0,09192	0,17421	0,79706

A figura 35 mostra a interface gráfica da simulação do método de Rietveld, realizado na amostra de escória de alto forno. Podemos observar que no gráfico a linha contínua representa a parte experimental e a parte azul a simulação e o refinamento de fases realizada, onde o perfil de difração é calculado e comparado com o difratograma experimental. Na simulação juntamente com a mervinita foi detectada a fase akermanita.



**Figura 36 Simulação do perfil de difração para a fase mervinita e akermanita**

Utilizando do Difratoograma da amostra AF37351 (S1), por apresentar o maior grau de cristalização e sem áreas amorfas; pelo Método de Rietveld foram determinadas duas fases distintas a akermanita e a Mervinita, os valores das concentrações obtidas com o refinamento Rietveld são apresentadas, na tabela 11.

**Tabela 11. Valores obtidos com o refinamento Rietveld, para a mervinita e a akermanita.**

Fase	% Massa
Akermanita	59,69
Mervinita	40,31

## **4.6. Método de padrão Interno e Curva de Calibração**

As relações entre as intensidades das reflexões observadas e a composição percentual de uma mistura de minerais são, via de regra, complexas. Muitas vezes é necessário utilizar-se de métodos semi-empíricos.

O método de análise quantitativo baseia-se na comparação da intensidade de uma determinada reflexão da amostra com a intensidade de reflexão do padrão interno<sup>(55,57,90)</sup>, adequadamente selecionado e preparado e calculando a intensidade integrada (área dos respectivos perfis).

Como a intensidade de uma amostra medida depende de variáveis, tais como o *volume do componente* a ser determinado na amostra e o *coeficiente de absorção de massa da mistura* ( $\mu/s$ )<sup>(91)</sup>, a relação entre a intensidade e a porcentagem em volume não é linear. Por isso, a necessidade da utilização de padrões, utilizando-se de curvas de calibração que relacionem intensidades integradas das reflexões selecionadas e porcentagem em volume. Para superar a dependência da intensidade do coeficiente de absorção  $\mu$ , Alexander e Klug (1948)<sup>(90,91)</sup> introduziram o método de Padrão Interno, adicionando-se uma substância, não presente na mistura, em uma quantidade conhecida, determinando-se em seguida a porcentagem em volume de qualquer componente selecionado de uma substância ou mistura, em termos do volume da substância adicionada.

A intensidade de um feixe difratado depende de vários fatores, tais como:

- 1- intensidade e comprimento de onda do feixe incidente;**
- 2- da estrutura do cristal, ou seja, do arranjo dos átomos na célula unitária;**
- 3- do volume dos cristais que difratam;**
- 4- do ângulo de difração;**
- 5- da absorção dos raios X pelos cristais; e**
- 6- do arranjo experimental utilizado.**

Com os dados obtidos da Mervinita da amostra *SI*, pelo Método de Rietveld, foram realizadas medidas utilizando como padrão interno o Silício, fixando a sua proporção em 1g e variando-se a quantidade de escória para 5%, 10%, 20%, 30% e 40%, respectivamente. Para se determinar a concentração da Mervinita nas amostras selecionadas<sup>(96)</sup>.

A **Mervinita** é uma fase cristalina que usualmente se forma nas escórias de alto forno assim como a solução sólida denominada de **Melilita**<sup>(95,96)</sup>  $Ca_2Mg(SiO_3)O_7$ . A fase Mervinita foi selecionada e analisada pelo método de padrão interno, utilizando-se do silício (*Si*) como padrão. Realizado as análises por difração de Raios-X, foi feita a comparação com os picos de difração correspondentes aos planos (-402) da Mervinita ( $d = 2,7562 \text{ \AA}$ ) e do plano (111) do Silício ( $d = 3.1355 \text{ \AA}$ ), e utilizando-se de aproximação Gaussiana, para a integração dos picos, os valores foram lançados na tabela 13, e com os dados obtidos gerou-se a curva de calibração para as escórias siderúrgicas de alto forno, com o cálculo das intensidades.

**Tabela 12.** Intensidades integradas da Mervinita e do Silício e da calculada  $I_{\text{merv}}/I_{\text{si}}$ .

% massa	<i>Intensidade Integrada da Merv. No plano (-402)</i>	<i>Intensified integrada do Si Plano (111)</i>	$I_{\text{Merv}}/I_{\text{Si}}$
5	179,86	18096,4	0,0099
10	292,04	4901,23	0,0596
20	556,32	3363,48	0,1654
30	657,11	2004,61	0,3278
40	722,21	1813,68	0,3982

Mervinita nas escórias siderúrgicas de alto forno, conforme mostra a figura 37.

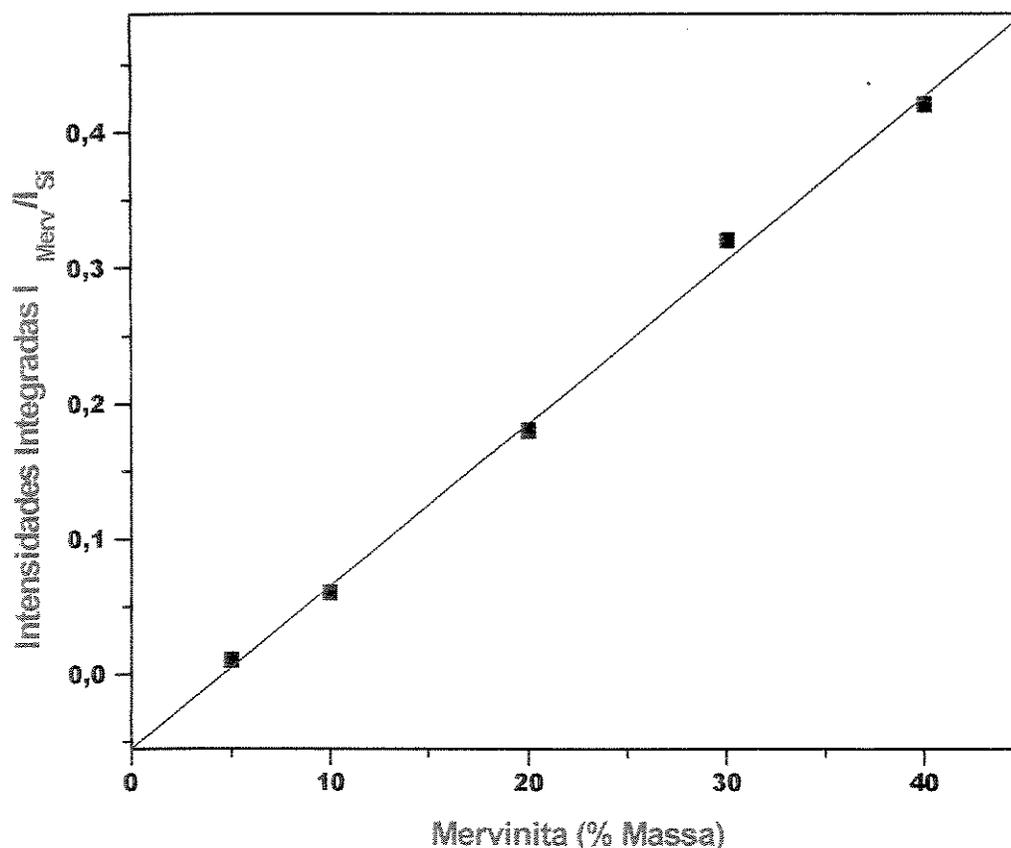


Figura 37. Curva de calibração para análise quantitativa da mervinita em escórias siderúrgicas, utilizando-se do Si como padrão interno.

Uma das grandes limitações do uso do Método de Padrão interno é a escolha da substância a ser adotada como padrão. A substância selecionada deve ter composição química, a cristalinidade e granulometria similar ao da amostra.

Neste trabalho, foi adotando o Silício como padrão interno<sup>(96,97)</sup>, mantendo a sua concentração constante para todas as amostras. As concentrações da Mervinita nas amostras de escórias siderúrgicas foi determinada utilizando-se das Intensidades integradas ( $I_{Merv}/I_{Si}$ ) da Mervinita e do Silício, utilizando-se dos perfis (*III*) do Silício e

(103) da Mervinita, utilizando-se de aproximação Gaussiana. Os valores obtidos da razão da intensidade e a respectivas concentrações das diversas amostras obtidas na curva de calibração foram lançados na Tabela 13.

**Tabela 13. Análise quantitativa da Mervinita utilizando-se da curva de calibração**

<b>Amostra</b>	<b><math>I_{Merv}</math></b>	<b><math>I_{Si}</math></b>	<b><math>I_{Merv}/I_{Si}</math></b>	<b>% Merv</b>
<b>S2</b>	<b>17,9</b>	<b>239,15</b>	<b>0,07</b>	<b>11</b>
<b>S3</b>	<b>8,6</b>	<b>136,9</b>	<b>0,06</b>	<b>10</b>
<b>S4</b>	<b>282,07</b>	<b>9265</b>	<b>0,03</b>	<b>8,3</b>
<b>S5</b>	<b>188,5</b>	<b>9339,5</b>	<b>0,02</b>	<b>7,1</b>

## *Capítulo 5*

A grandeza não consiste em receber honras, mas em merecê-las.  
*Aristóteles*

## **5.0. Conclusões**

É importante observar que todas as amostras de escórias de alto forno e conversores LD foram analisadas por dois métodos, o FP (*Parâmetros Fundamentais*) e SQ (*Semi-Quantitativo*), onde a diferença na concentração de um mesmo elemento em alguns casos é bastante significativa. Os valores de referência para entrada ao método de Parâmetros Fundamentais, foram os dados nominais fornecidos pela *Cia Siderúrgica*. Entretanto, para efeito de comparação destes resultados. Também é interessante mencionar que várias impurezas que não foram detectadas via *SQ* foram observadas via *FP* e muitas delas não fornecidas ou detectadas pela empresa fornecedora. Podemos também salientar a precisão, rapidez tanto na preparação das amostras bem como nas análises e acuracidade nos dados obtidos nas análises realizadas no RIX 3100, principalmente no método de Parâmetros fundamentais.

As diferenças verificadas nas amostras de Alto Forno e Conversores LD, verificadas pela espectroscopia de fluorescência de raios-X, podem ser explicadas pela diferença de matérias-primas, a metodologia de coleta das amostras, bem como ao processo de resfriamento (“*quenching*”) sofridos pelas escórias, o que pode ocasionar diferentes graus de cristalização, em cada partida de ferro gusa e aço. As escórias de Conversores LD estão diretamente relacionadas à composição química do gusa, quantidade de sucata empregada no processo e o pré-tratamento de gusa. Estas escórias apresentam uma densidade maior que a do alto forno.

Para o pré-tratamento do gusa existem vários métodos de dessulfuração nos quais

utilizam-se como principais fundentes a soda cáustica, o carbureto de cálcio e magnésio. A geração varia muito com o tipo de reagente utilizado.

Com a utilização do método de Rietveld tornou possível a determinação quantitativa da fase mervinita na escória de alto forno. Deve-se salientar que o Método de Rietveld constitui-se em uma técnica alternativa e complementar em determinados casos particulares, além de que o refinamento das fases presentes fornece informações adicionais, importante para uma correta caracterização cristalográfica.

O método de padrão interno é uma técnica viável e rápida para a quantificação das fases de compósitos sendo válido para misturas, pois pode ser usado quando nosso interesse está referido a apenas uma ou mais fases da mistura. É importante ainda salientar que a cristalinidade, composição química e granulometria das substâncias usadas como matérias de referências (*Padrão Interno*) devem se aproximar dos minerais da amostra. A partir dos resultados obtidos com o método de padrão interno da fase cristalina da Mervinita, verificou-se que a precisão nas medidas das intensidades é fundamental na análise quantitativa, como foi verificado. Por tal razão é preciso levar em conta os fatores que provocam erros sistemáticos nas Medidas.

As técnicas utilizadas para a caracterização das escórias siderúrgicas de alto fornos e de conversores LD, espectroscopia de fluorescência de raios-X pelos métodos qualitativo e quantitativo e pelos parâmetros fundamentais; difração de raios-X, com o método de padrão interno, se mostraram de grande eficiência, mesmo diante de dificuldades para a obtenção de padrões para a quantificação da mervinita.

Do ponto de vista ambiental, visando a reciclagem e reutilização das escórias siderúrgicas, a caracterização das fases cristalinas e amorfas, por análise quantitativas e qualitativas utilizando a difração e espectroscopia de fluorescência de raios-X é de grande interesse, tendo em vista que as suas propriedades físicas e químicas estão intimamente relacionadas com a sua composição e as suas propriedades estruturais.

## **Trabalhos Futuros**

- ◆ Através das análises e resultados obtidos determinar novas aplicações para as escórias siderúrgicas de alto forno e conversores LD;
- ◆ Aplicação de novas tecnologias para caracterização de escórias siderúrgicas;
- ◆ Análises quantitativa das demais fases presentes nas escórias de alto forno, empregando o método de padrão interno;
- ◆ Estudo de aplicabilidade da tecnologia Zeri Na industria Siderúrgica.

## **Referencias Bibliográficas**

1. **Environmental Protection Agency (EPA)**- Application Slags , Buy-Recycled Series: Construction Products, p.3 , 1997.
2. **Pereira. E. A. C.**, Aspectos Técnicos da Gestão de Resíduos nas siderúrgicas integradas a coque. *In: XXV Seminário de Redução de matérias-primas – Resíduos na Siderurgia.* ABM. pp. 7-199. Novembro-dezembro 1994.
3. **Agopyan, V., Silva, M. G., John, V. M., Oliveira, C. T. A.**, Projeto Cooperativo: exemplo de desenvolvimento de novo mercado para a escória, *In: Encontro Regional sobre o meio Ambiente na Indústria Siderúrgica. Anais.* Vitória, 1995.
4. **Leripio, A, Juliato, D. L., Scherer, R., Possomar. O, Selig, P. M.** A Emissão Zero - A Busca da Geração de Novas Oportunidades de Negócios a Partir de Resíduos Industriais. Seminário de Reciclagem de Resíduos, Anais, pp.1- 12, Vitória, maio - 1997.
5. **Callembach, E., Capra. F., Goldman, L., Lutz, R & Marburg, S.** Gerenciamento Ecológico - (Eco Management) - Guia do Instituto Elmwood de Auditoria Ecológica e Negócios Sustentáveis. São Paulo, Ed. Cultrix, 1993.
6. **John, V. M.**, Pesquisa e desenvolvimento de mercado para resíduos. *In: Workshop Reciclagem e reutilização de resíduos como materiais de construção civil. Anais.* São Paulo, SP, novembro/1996.
7. **ZERI Homepage** - ([www.zeri.org](http://www.zeri.org)), março, 1999.
8. **Capra, F. & Pauli, G.** Steering Business Toward Sustainability. United Nations University Press, 1995.
9. **John, V. M. Cincotto, M. A, Agopyan, V.**, Novos mercados para as escórias de alto forno. *In: Encontro Regional sobre o meio ambiente na indústria siderúrgica. Anais.* Vitória, Novembro, 1995.
10. **Silva, M. G., Silva, V. G., John, V. M., Oliveira, C. T., Agopyan, V.** Painéis de cimentos de escórias reforçados com fibra de vidro E (E-GRS). *In:*

- Workshop Reciclagem e Reutilização de Resíduos como Materiais de Construção Civil. **Anais**. pp 96 - 101, São Paulo, Novembro, 1996.
11. **Silva, M. G., Silva, V. G., Oliveira, C. T. A., Jolin, V. M., Agopyan, V.** Reciclagem das Escórias Siderúrgicas: A Importância da Parceria Tecnológica. Contribuição Técnica apresentada no Seminário de Reciclagem de Resíduos, Vitória, 1997.
  12. **Dubrawski, J. V.**, Thermal Characteristics Of Aged Granulated Blast Furnace Slags, *Journal of Thermal Analysis*, vol. 48, pp. 63 - 72, 1997.
  13. **Relatório sobre resíduos Metalúrgicos**, Universidade Federal da Bahia - UFBA, 1997.
  14. Inventário do uso de subprodutos (resíduos) do setor de Siderurgia na construção de rodovias, OECD, 1974. Internet ([www.dctm.eng.ufba.br/residuos/relatorios/metalurgia](http://www.dctm.eng.ufba.br/residuos/relatorios/metalurgia)).
  15. **Chehebe, J. R. B., Yuan, M. C., Caselato L. M. T.**, Gestão Ambiental na Siderurgia Brasileira. *Revista Metalurgia & Materiais. ABM.* Vol. 50. N°433. pp. 868-882. Setembro, 1994.
  16. **Assis, R. M., Nepomuceno, S., Vieira, C. B., Krüger, P. V., Assis, P. S.**, Algumas Questões Ligadas ao Controle Ambiental na Siderurgia e suas Soluções. Seminário de Reciclagem de Resíduos, Vitória, maio - 1997.
  17. **Pereira, E. A C.**, Aspectos Técnicos da Gestão de Resíduos nas Siderúrgicas Integradas a Coque. *In: XXV Seminário de Redução de Matérias-primas - Resíduos nas Siderurgia.* ABM. pp. 187-199. Nov./dez., 1994.
  18. **Cantini, V. L. & Souza, L. F.**, Aplicações e mercado de rejeitos siderúrgicos da CSN. *In: Recuperação de Rejeitos da industria Metalúrgicas.* ABM. pp.131-144. Agosto, 1989.
  19. **Fonte Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS)**, referente a produção de janeiro à dezembro de 1998, Internet ([www.mme.gov.br](http://www.mme.gov.br)), março, 1999.

20. **Environmental Protection Agency (EPA)** and New Technologies in The Iron and Steel Industry, *In: International Seminal. EEUFMG – EMUFOP – RWTH.* November, 1995.
21. XXV Seminário de Redução de matérias-primas na Siderurgia. ABM, Novembro-Dezembro/1994.
22. **Verma, R.**, *Seaisi Quarterly*, V. 24, n. 4, pp.77-83, 1995.
23. **Sun, S., Wang, J., Zhu, G., Li, Y.**, McMaster Symposium, n. 21, pp. 253-259, may, 1993.
24. **Murphy, J. N., Meadowcroft, T. R., Barr, P. V.**, Conference: Waster Processing and Recycling in Mineral and Metallurgical Industries, Canadá, pp.187-203, august, 1995.
25. **Montgomery, D. G., Wang, G.**, *Materials Forum*, V. 15, N. 4, pp. 374-382, 1991.
26. **Ali, N. A., Chan, J. S. S., Papagiannakis, T., Theriault, E. G., Bergan, A. T.**, ASTM – Special Technical Plublications, p. 3-18, December, 1991.
27. **Farrad, B., Emery, J.**, *Transportation. Research Record*, n. 1486, pp. 137-141, 1991.
28. **Coomarasamy, A., Walzak, T. L.**, *Transportation. Research Record*, n. 1492, pp. 85-95, 1995.
29. **Geiseler, J.**, Procceding of the International Symposium on Resource Conservation and Environmental Techonologies in Metallurgical Industries. Canadian Institute of Mining, Mettallurgy and Petroleum, Montreal, Canadá, pp. 87-97, 1994.
30. **Steverson, J.**, *Langston University*, Langston, OK 73050. Internet
31. **Chern, Jenn-Chuan, Chan, Yin-Wen.**, Deformations of Concretes Made With Blast-Furnace Slag Cement and Ordinary Portland Cement. *ACI Materials Journal*, pp. 372-382, July-August, 1989.
32. **Foerster, M.**, *Materiales de Construcción. Tradução de R. Campalans.* Barcelona, Ed. Labor, 1928.

33. **López, F. A., Sáinz, A., López-Delgado, Pascual, L., Navarro, J. M. F.**, The Use of Blast Furnace Slag and Derived Materials in The Vitrification of Electric arc Furnace Dust. *Metallurgical and Materials Transactions B*. Vol 27B, pp. 379–384, jun, 1996.
34. **McDaniel, R. S. and Noureldin, A, S.**, Evaluation of Surface Mixtures of Steel Slag and Asphalt. *In: Transportation Research Record 1269, TRB*, pp. 133 - 147, 1989.
35. **Assis, R. M.; Nepomuceno, S.; Vieira, C.B.; Krüger, P.V.; Assis, P.S.**, Seminários de Reciclagem de Resíduos, Vitória – ES, pp.15 - 26, maio, 1997.
36. **Klug, H. P., Alexander, L. E.** X Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, New York., John Wiley & Sons, 1979.
37. **Brown, M. E.**, Introduction to Thermal Analysis. London, Chapman and Hall, 1988, pp. 1-6, 23-49.
38. **Rietveld, H. M.**, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl Cryst.* V. 2, pp. 65-71, 1969.
39. **Moore, P. B. and Araki, T.**, Atomic Arrangement of Merwinite,  $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ , na Unusual Dense-Packed Structure of Geophysical Interest., *American Mineralogist*, vol. 57, pp. 1355 - 1374, 1972.
40. **Silva, F. D., De Paulo, M. M., Pereira Filho, J. M.**, Estágio Atual de Reaproveitamento de Escórias Siderúrgicas da CST. *In: Seminário IPT/UFES Resíduos Industriais para a Redução de Custos na Construção Habitacionais. Anais. IPT*, pp. 60, São Paulo, 1994.
41. **John, V. M.; Agopyan, V.**, Materiais Reforçados com Fibras Vegetais. *In: Simpósio Internacional de Materiais Reforçados com Fibras para a Construção Civil. Anais. EPUSP*, pp. 29 - 37, São Paulo, 1993.
42. **Camarini, G.**, Desempenho de Misturas Cimento Portland e Escórias de Alto Forno Submetidos à Cura Térmica. EPUSP, 1995. 252p.
43. **Kiel, F.**, Slags Cements. *In: International Symposium on the Chemistry of Cement, 3 Proceedings.* Cement Concrete association, pp. 530 - 581, London, 1952.

44. **Marques, J. C.**, Escória de Alto Forno: Estudo Visando seu Emprego no Preparo de Argamassa e Concreto. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia de Construção Civil, EPUSP, São Paulo, 1994, 175p.
45. **Alonso, M., Sáinz, E. and López, F. A.**, Preparation of Glass-Forming Materials from Granulated Blast Furnace Slag., Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 27B, pp. 801 - 809, october, 1996.
46. **Rawson, H.**, Glasses and Their Applications, The Institute of Metals, London, 1991.
47. **Análises Químicas por Espectrometria de Fluorescência de Raios X**, Rigaku Industrial Corporation, Application Laboratory, Osaka, Japão.
48. **Shiraiwa, T., Fujino, N.**, Jpn. J. Appl. Phys. **5**, 886(1996).
49. **Ohno, K., Fujiwara, J., Morimoto, I.**, X-Ray Spectrometry. **9**, 138(1980).
50. **Kataoka, Y.**, Standardless X-Ray Fluorescentes Spectrometry (Fundamental Parameter Method Using Sensitivity Library). The Rigaku Journal, Vol. 6, 1(1989).
51. **Kataoka, Y.** The Rigaku Journal , Vol. 20, 28(1989).
52. **Kohno, H., Murata, M., Kataoka, Y., Arai, T.** Jpn. Adv. X-Ray Anal., **19**, 307(1988).
53. **Wheeler, B. D.** Chemical Analysis of Ferrous Base Alloys Utilizaing The Fundamental Parameters Technique Assisted by Standards of Similar and Dissimilar Materials. The Rigaku Journal, Vol. 15, 1(1988).
54. **Trail, R. J., and Lachange, G. R.**, A New Approach to X-Ray Spectrochemical Analysis. Geological Survey of Canada, pp. 57 - 64, Ottawa, 1967.
55. **Cullits, B. D.** Elements of X-Ray Diffraction, ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, INC., 1978.
56. **Dana, J. D., Hurlbut, C. S.**, Manual de Mineralogia, Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 1984.
57. **Formoso, M. L. L., Trescases, J. J., Dutra, C. V., Gomes, C. B.**, Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia, Ed. Edgard Blücher Ltda, 1984.

58. **Blum, J. M.**, Science et Industries Photographiques, (2)29, 211 (1958).
59. **Ting, Lu-chia, Stevens, R. And Cullity, B.D.**, Metal Progress, March 1977.
60. **Klug, H. P., Alexander, L. E.** X Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, New York., John wiley & Sons, 1979.
61. **Brown, M. E.** Introduction to Thermal Analysis. London, Chapman and Hall, 1988, pp. 1-6, 23-49.
62. **MA, C. Y.; Harwalkar, V. R.; Maurice, Y. J.** Instrumentation and Technique of Thermal Analyses in Food Research. In: Harwalkar, V. R. & MA, C. Y., Ed Thermal Analysis of foods. London, Elsevier, 1990. Cap. 1, pp. 1-15.
63. **Dodd, J. W. & Tonge, K. H.** Thermal Methods. London, John Wiley & Sons, 1987.
64. **Lund, D. B.**; Applications of Differential Scanning Calorimetry in foods. In: PELEG, M. & Bagley, E. B., Ed. Physical Properties of Foods. Westport, AVI, 1983. Cap. 4, pp. 125-143.
65. **Differential Scanning Calorimetry.** In: Skinner, H. A. Ed. International Reviews in Science: Physical Chemistry Society 46(7): 341-343, 1969.
66. **Fyans, R. L.** The evolution of Differential Scanning Calorimetry: a Review. Thermochemica Acta 92. pp. 385-389, 1985.
67. **Bish, D. L.; Post, J. E.** Reviews in Mineralogy Vol. 20 - Modern powder diffraction, Mineralogical Society of American, 1989.
68. **Moore, P. B., and Araki, T.**, Atomic Arrangement of Merwinite,  $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ , and Unusual Dense-Packed Structure of Geophysical Interest. American Mineralogist, 57, pp. 1355-1374, 1972.
69. **Bowen, N. L.** Progressive metamorphism of siliceous limestone and dolomite. Journal geological. 48, pp. 225-274, 1940.
70. **Phemister, J. R., Nurse, R. W. And Bannister F. A.**, Merwinite as an artificial mineral. *Mineral Mag.* 26, pp.225-231, 1942.
71. **Larsen, E. S., And Berman, H.** The microscopic determination of non-opaque minerals. U.S. geol. Surv, Bull. 848, pp.30-31, 1934.

72. **Yamaguchi, G., and Suzuki, K.**, structural analysis of Merwinite. *Yogyo Kyokaiishi, J. Ceram. Assoc. Jap.* 75, pp. 220-229, 1967.
73. **Nurse, R. W.** The decalcium silicate phase. *Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Symp. Chemycal Cement*, pp. 56-90, 1952.
74. **Bredig, M. A.** High temperature crystal chemistry of  $A_mBX_n$  compounds with particular reference to calcium orthosilicate. *J. Phys. Chem.*, 49, pp. 537-553, 1945.
75. **Skoog, D. A. & Leary, J. J.** Thermal Methods. In: *Principles of Instrumental Analyses*. Fortworth, Saunders College Publishing, Cap. 23, pp. 568-577. 1992.
76. **Wright, D. J.** Application of DSC to the study of food behaviour. *Analytical Proceedings* 23(11): pp. 389-390, 1986.
77. **Rietveld, H. M.** A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl Cryst.* V. 2, pp. 65-71, 1969.
78. **Young, R. A.; Sakthivel, A; Moss, T. S.; Paiva-Santos, C. O.** Rietveld Analysis of X-Ray and neutron powder diffraction patterns. User's Guide to Program DBWS-9411. Georgia Institute of Thechnology, Atlanta, 1995.
79. **John, W.** Untersuchungen an silicatmodellen. VI.  $Na_3Li[BeF_4]_2$ , eine neue verbindung in ternaren system NaF-LiF-BeF<sub>2</sub> und ihre beziehungen zum mervinit  $Ca_3Mg[SiO_4]_2$ . *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 277, pp. 274-286, 1954.
80. **Peiser, H. S., Rooksby, H. P., Wilson, A J. C.**, X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials. Reinhold Pub. Corp. N.Y. 399(1960).
81. **Andermann, G.** Improvements in the X-ray analysis of cement raw mix. *Anal. Chem.*, 33, pp. 1689-1695, 1961.
82. **Murta, C.** Aplicações da Espectometria por Fluorescência de Raios X à Dosagem de Urânio e Elementos Associados. Tese de mestrado, EEUMG, 1970.
83. **Jenkins, R., DE Vries, J.** Pratical X-Ray spectrometry. Phillips Technical Library. Springer-verlag, Nova York inc., 1969.

84. **Suzuki, C. K.**, Caracterização de Materiais por Espectrometria de Fluorescência de Raios X., Relatório Científico, Fapesp, Março, 1999.
85. **Hubbard, C. R. And Evans E. H.**, J. Appl. Cryst., 9, 169, 1976.
86. **Hanawalt, J. D., Rinn, H. and Frevel, L. K.**, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 457 (1938).
87. **Powder Diffraction File-Inorganic.** Ed. JCPDS. Swarthmore, USA (1973).
88. **Velasquez, E. L. Z.**, Métodos de Análise de Fases Cristalinas por Difração de Raios X. Dissertação de Mestrado, Unicamp, Dezembro, 1990.
89. **Carter, J. R. Hatcher, M. T. and Carlo, L. D.** Quantitative Analysis of Quartz and Cristobalite in Bestonite Clay Based by X-Ray Diffraction. Anal. Chem., 59, pp. 513-519, 1987.
90. **Klug, H. P. And Alexander, L. E.** X- Ray Diffraction Procedures 2<sup>a</sup>. Ed, John Wiley & Sons, Inc. 1974.
91. **Alexander L. A. and Kulg, H. P.**, Basic Aspects of X-Ray absorption in Quantitative Diffraction Analysis of Powder Mixtures, Anal. Chem., 20, pp. 886-889, 1948.
92. **Copeland L. E. and Bragg, R. H.** Preparation of Samples for the Geiger Counter Diffractometer, ASTM Bull. 228, pp.1-5, 1958.
93. **Pietroluongo L. R. V. and Veiga, M. M.**, Quantitative Analyses of Quartz and Cristobalite in Bentonite Clay Based Products by X-Ray Diffraction, Cerâmica 28, 153 pp. 377-383, 1982.
94. **Dubrawski, J. V.**, Thermal Characteristics of Aged Granulated Blast Furnace Slags. Journal of Thermal Analysis, Vol. 48, pp. 63-72, 1997.
95. **Fredericci, C. Zanotto, E. D. And Ziemath, E. C.** Crystallization of Mervinite and Mellilite in a Blast Furnace Slags glass. *Anais* III Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais – SBCC 98, São Carlos, Abril/1998.
96. **Sugiyama, K.; Waseda, Y.** On the determination of crystalline components in slags produced by water quenching, Bulletin of Institute of Advanced materials Processing, Tohoku University, Vol. 44, pp. 246-252, 1988.

97. **Mendes, W., Shinohara, A. H., Velásquez, E. L. Z., Suzuki, C. K.,** Determinação Quantitativa de Mervinita na escória de Alto Forno por Técnica de Difração de Raios X, 42<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, Poços de Caldas, MG, Junho/1998, a ser publicado na Revista Cerâmica.
98. **Beserra, F. A. A., Mendes W., Shinohara, A. H. e Suzuki, C. K.,** Identificação de fases cristalinas em escórias de conversores LD por difração e fluorescência de raios X. *Anais* Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Curitiba – PR, Dezembro/98
99. **Pauli, Gunter.** A busca de novos paradigma, EDIPUCRS, 1996..
100. **Leripio, A., Juliato, D. L., Scherer, R., Possamar, O., Selig, P. M. A** Emissão Zero – A busca da geração de a Busca de Novas Oportunidades de Negócios a Partir de Resíduos Industriais. Seminário de Reciclagem de Resíduos, Vitória – ES, pp.1-12, Maio, 1997.
101. **Bello, C. V. V., Zeri –** Uma proposta para o desenvolvimento sustentável, com enfoque na qualidade ambiental voltada ao setor industrial. Dissertação de Mestrado, UFSC, maio, 1998
102. **Assis, R. M.; Nepomuceno, S.; Vieira, C.B.; Krüger, P.V.; Assis, P.S.,** Seminários de Reciclagem de Resíduos, Vitória – ES, pp.15-26, maio, 1997.
103. **Pereira, E. A. C.,** Análise histórico do impacto da Siderúrgia a carvão vegetal, revista Metalurgia & Materiais, pp. 704 – 707, janeiro, 1998.
104. **Carvalho, B. M., Frosini, L. H., Frazão, R., Brasil, B. V.,** Sistema de Gestão Ambiental, revista Controle da Qualidade, pp. 30 – 46. Fevereiro, 1996.
105. **Ayres, R. U., Simonis, U. E.,** Industrial Metabolism: Restructuring for sustainable development. Tokyo , United Nations University, 1994.
106. **Valle, C. E.,** Qualidade ambiental – O desafio do ser competitivo protegendo o meio ambiente. São Paulo, ed. Pioneira, 1995.
107. **Bellia, V.,** Introdução à economia do meio ambiente, Brasília, IBAMA, 1996.
108. **Donnaire, D.,** A questão ambiental na Empresa, São Paulo, ed. Atlas, 1995.

109. **Héden, C. G.**, Feasibility Study on the Zero Emission Research Initiative:  
Zeri. Stockholm: feasibility group, 1994.

# **Anexo**

## 1. A Questão do Meio Ambiente

Entre as mudanças e avanços tecnológicos ocorridos neste século, o que mais chama a atenção é a conscientização da necessidade de preservação do meio ambiente, conjuntamente com o desenvolvimento econômico. A questão ambiental assume cada vez mais destaque na sociedade moderna, repercutindo em políticas governamentais bem como no setor produtivo do país e do mundo. As agressões ao meio ambiente, se não foram evitadas ou minimizadas, em breve tornarão o processo de degradação irreversível, acarretando o comprometimento da qualidade de vida das próximas gerações<sup>(99,100)</sup>.

As indústrias são as principais responsáveis pela degradação e destruição dos ecossistemas, devido a rápida e crescente expansão das atividades econômicas, que seguem modelos industriais e agrícolas onde prevalecem a intensa mecanização, uso abusivo dos recursos naturais, levando a insustentabilidade dos ecossistemas a longo prazo<sup>(101)</sup>.

Cada vez mais o modelo econômico e de consumo vigentes exige o aumento da produção de bens naturais e industrializados, explorando e esgotando de forma desigual os diversos recursos disponíveis, causando desequilíbrios importantes em locais específicos, com conseqüências periféricas numa progressão geométrica de destruição ou danos graves ao ambiente. As forças produtivas da sociedade, que expressam a apropriação e domínio da natureza pelo homem, se desenvolvem progressivamente à medida que se aperfeiçoam os métodos de produção, numa corrida a níveis sempre mais elevados e variados de bens disponíveis, que se de um lado representam um aumento de conhecimento sobre o meio, de outro significa que mais tecnologia e recursos são desenvolvidos buscando o incremento da produção<sup>(102)</sup>.

A questão ambiental vem assumindo um destaque cada vez maior na sociedade moderna, com grande repercussão nos meios governamentais bem como no setor produtivo do país, principalmente após a **ECO-92** e a criação da **Agenda 21** e o despertar

do recente e abrangente conceito de desenvolvimento sustentável e a necessidade de vincular o desenvolvimento econômico às questões ambientais<sup>(101)</sup>.

A relação do homem com a natureza necessita ser repensada e a indústria está no foco desta questão por representar o principal elo desta sensível ligação. A humanidade caminha para uma mudança de paradigmas migrando de processos mecanicistas para ecológicos, de um sistema de valores enfatizados pela expansão, competição e denominação para outro gerenciado pela conservação, cooperação e parcerização sob o ponto de vista mundial.

A necessidade de preservar o meio ambiente e os nossos recursos naturais tem estimulado a reciclagem, neutralização e reaproveitamento de resíduos e o melhor aproveitamento das matérias primas, como os únicos meios para a continuidade dos processos tecnológicos já utilizados. Ao mesmo tempo, a reciclagem permite o reaproveitamento de recursos e contribui para diminuir as agressões ao meio ambiente<sup>(99,100)</sup>.

A visão de Sustentabilidade não é nova, mas apenas há alguns anos passou a ser utilizada como uma alternativa coerente contra a degradação do meio ambiente. A realidade começa a se alterar com a conscientização de empresas, juntamente com a implantação das ISO's (principalmente as das série 14000) e dos selos Verdes em seus produtos, que provaram ser possível conciliar a excelência produtiva com proteção ambiental. Os setores de produção e energia, papel/celulose, siderúrgica e têxtil são pioneiros nesse desenvolvimento, no que se refere ao Brasil<sup>(103)</sup>.

A produção industrial que teve início no século passado tinha características bastante rudimentares e uma preocupação em produzir mais e melhor o mais rapidamente possível, sem considerar as questões sobre exploração exagerada (tanto do trabalho humano quanto dos recursos disponíveis) e conseqüências ecológicas (*no aspecto de agressão ao meio ambiente e aos danos ao ser humano*). A natureza era vista como fonte inesgotável de recursos e capacidade infinita de recuperação. Como atualmente,

próximos que estamos do século XXI, nossos conhecimentos sobre a quantidade e vulnerabilidade dos recursos naturais do planeta são mais amplos, é de bom senso que se tenha este discernimento para utilizar e administrar com prudência tais recursos<sup>(99,101,103)</sup>.

De maneira geral, um sistema de gerenciamento ambiental necessita gerar condições para a definição e realização dinâmica de uma política ambiental que deve: ser adequada a natureza, escala e impactos ambientais de atividades e produtos de serviços de organização; conter um compromisso com o melhoramento contínuo e com a prevenção da poluição; ter um compromisso de legislação e regulamentos conectados. O controle operacional deve manter as melhorias obtidas a fim de evitar a deterioração dos níveis de desempenho já praticados e a formalização documental do sistema, o controle das informações obtidas, as ações corretivas e preventivas e as análises críticas devem ter mecanismos para garantir a adequação e efetividade do sistema de prevenção ambiental através do ciclo de planejamento, verificação e otimização<sup>(105)</sup>.

## **1.1. Impactos Ambientais**

Impactos ambientais são toda e qualquer consequência adversa ou benéfica que resulte ou que possa resultar da interação dos aspectos ambientais ou elementos de processos, operações, serviços e produtos de uma empresa com o meio ambiente através de todo o ciclo de atividades desta organização e sobre as quais ela tenha condições de exercer um controle direto ou possua a capacidade de influenciar.

Na análise dos impactos ambientais deve-se proceder da seguinte maneira:

- *Identificação dos aspectos ambientais que de certa forma geraram este impacto;*
- *Caracterização e exame dos impactos ambientais gerados;*
- *Avaliação da importância de cada impacto ambiental.*

Um impacto ambiental adverso significativo é aquele para a qual a combinação dos riscos (*potencial de perigo ou gravidade Versus probabilidade*) de sua ocorrência e de magnitude, de suas conseqüências e tal que se encaixam com significação, de acordo com uma classificação de criticidade predefinida ou cuja ocorrência infringe legislação ou regulamentação, inclusive licenças, normas estatutárias, códigos subscritos e políticas internas, particularmente com relação a poluição ambiental. Como grau de comprometimento da empresa com o meio ambiente deve-se observar que um impacto ambiental também deve ser considerado como significativo caso: *infrinjam ação judicial ou processo de partes interessadas e/ou interligar-se com assuntos globais acerca da destruição do meio ambiente* tais como: efeito estufa, destruição da camada de ozônio, aterros químicos e de resíduos radioativos, contaminação da água e do ar, erosão do solo, escassez da biodiversidade, devastação das florestas e até mesmo o declínio da qualidade de vida<sup>(105)</sup>.

## **1.2. Desenvolvimento Sustentável**

O termo desenvolvimento sustentável é usado para definir a busca pelo atendimento das necessidades da geração atual sem comprometer o futuro das próximas gerações<sup>(7)</sup>. Dois aspectos compõem o conceito de desenvolvimento sustentável e são de vital importância para a compreensão do tema, as necessidades, que são variáveis mas devem ser satisfeitas para assegurar as condições essenciais de vida e as limitações, que reconhecem a necessidade da tecnologia desenvolver soluções para preservar os limitados recursos atualmente disponíveis e que permitam renová-los<sup>(107)</sup>

*O termo desenvolvimento sustentável foi pela primeira vez utilizado por Robert Allen, no artigo “How to Save the World”, na qual sumariza o livro “The world Conservation Strategy: Living Resource Conservation for Sustainable Development” (1980). Allen define o termo como sendo “O desenvolvimento requerido para obter a satisfação duradoura das*

*necessidades humanas e o crescimento (Melhoria) da qualidade de vida”*  
[Allen *apud* Bellia, 1996]<sup>(107)</sup>.

Os elementos que compõem o conceito de desenvolvimento sustentável já foram colocados, ou seja, a preservação da qualidade dos sistemas ecológicos, a necessidade de um crescimento econômico para satisfazer as necessidades sociais e a igualdade entre gerações presentes e futuras<sup>(101)</sup>. Desta forma percebe-se que a idéia de desenvolvimento sustentável é mais ampla que as preocupações específicas, como a racionalização do uso da energia ou o desenvolvimento de técnicas substituindo o uso de produtos não-renováveis ou, ainda, o devido manejo dos resíduos. Porém, nenhum destes problemas fundamentais podem ser tratados ou resolvidos de forma isolada, na busca de parâmetros em níveis aceitáveis, visando a convivência do ser humano numa base mais adequada e equilibrada.

Dois aspectos que compõem o conceito de desenvolvimento sustentável são de vital importância para a compreensão do mesmo: as **necessidades**, que são variáveis mas devem satisfazer as condições essenciais de vida e as **limitações**, que reconhecem a importância da tecnologia para o desenvolvimento de soluções que visem a conservação dos recursos limitados atualmente disponíveis e que permitam renová-los.

Outro importante fator que contribui para a conscientização e desenvolvimento dos conceitos de Sustentabilidade vem do próprio governo, instituindo legislações mais rígidas e abrangente no aspecto ambiental.

Existe uma tendência de fixação dos conceitos de sustentabilidade, dentro da premissa de que o melhor produto ou o melhor processo produtivo é aquele que for melhor para o meio ambiente. Este conceito engloba aspectos, tais como rentabilidade econômico-financeiro, eficiência produtiva e qualidade de produtos e processos<sup>(109)</sup>.

### **1.3. Emissão Zero (ZERI)**

Uma outra proposta ainda pouco desenvolvida no Brasil, é o *Zero Emissions Research Initiative - ZERI*, que é uma evolução da filosofia da Qualidade Total, pois agrega-se, além das questões ambientais, antes não consideradas, as questões sociais, na linha do desenvolvimento sustentável. O ZERI foi lançado, ou melhor iniciado, em 1994, pela *Universidade das Nações Unidas – UNU*, e tem um compromisso com a estratégia do desenvolvimento sustentável. Integra os princípios e estratégias da qualidade total com os requisitos da qualidade ambiental<sup>(7,101)</sup>.

O *ZERI*, prega uma mudança de paradigma no conjunto das atividades econômicas, particularmente em se tratando dos processos industriais. O conceito do *ZERI*, ainda está em evolução e sua aplicabilidade para a gestão do desenvolvimento sustentável vem sendo demonstrada através do exemplos de empresas que adotaram as estratégias por ele proposto.

Segundo a Universidade das Nações Unidas:

*“O ZERI empreenderá pesquisa científica envolvendo centros de excelência de todo mundo com o objetivo de alcançar mudanças tecnológicas que facilitarão a produção sem nenhuma forma de desperdício, ou seja, nenhuma contaminação ou resíduo sólido ao meio ambiente. Todos os “inputs” deverão se incorporar no produto final ou, quando houver resíduos, estes devem ser convertidos em “inputs” (de valor agregado) para outras indústrias. O ZERI auxiliará os governos, em todos os níveis, na elaboração de opções políticas para o crescimento sócio-econômico sustentável.” [Héden, 1994; UNU (Feasibility Study), 1995]<sup>(109)</sup>.*

É importante mencionar que o ZERI não impõe nenhuma ação ou medida, mas sugere algumas possibilidades em setores importantes da economia mundial. A partir da idéia de que a poluição é sinônimo de ineficiência produtiva, não importando a fonte geradora do mesmo, podemos traçar um paralelo entre as questões ambientais e a questão econômico/financeira, que é a maior preocupação dos administradores de empresas.

Um dos méritos do *ZERI* está em reconhecer os vínculos do homem com o meio ambiente, assumindo o compromisso de formalizar os princípios de ecologia e de Sustentabilidade.

A realização de um ciclo completo de produção (*fabricação/uso/reciclagem/uso*), em conformidade com o meio ambiente e explorando por completo a sua potencialidade na questão de matérias primas, significaria uma redução completa no uso dos recursos naturais e esgotáveis, além da substituição de matérias primas esgotáveis por outras de fontes renováveis<sup>(8)</sup>.

Outra solução seria a criação de grandes distritos industriais, pelos princípios de emissão ZERO, que levaria a uma relação de dependência entre as diversas indústrias, uma vez que todos subprodutos ou rejeitos de uma poderiam ser a matéria prima de outra, de modo que a perda de materiais e a geração de resíduos sejam levados a patamares mínimos, ao mesmo tempo que a reciclagem seja levada ao máximo<sup>(8)</sup>.

Em uma outra possibilidade de reciclagem ou reutilização de matéria prima, a indústria forma uma relação de troca entre o consumidor ou usuário final, de modo que este, após o devido uso, retorna a matéria prima para a indústria, para que possam ser convertido em novos produtos. Isto ocorre sobremaneira na indústria de bebidas, automobilística, de embalagens, eletrodomésticos e outras de menor importância.

Em resumo, podemos afirmar que a economia da emissão *ZERI* está calçada na seguinte expressão:



#### **1.4. A Qualidade Total e o Meio Ambiente**

O conceito de emissão e defeito zero vem sendo incorporado ao longo de vinte anos, contudo as emissões zero estão longe de se tornarem uma realidade. A aplicação dos conceitos de emissão zero encontra três grandes obstáculos: a ausência de tecnologia disponível, a viabilidade econômica e a resistência a mudanças (hábitos gerenciais).

A aplicação de técnicas de Gestão de Qualidade em indústrias potencialmente poluidoras tende a reverter o quadro de poluição e desperdícios que permitam o máximo rendimento do produto acabado por unidade de matéria prima utilizada<sup>(101)</sup>.

Poluição industrial é na verdade uma forma de desperdícios e ineficiência dos processos de produção. Resíduos industriais representam, na maioria dos casos, perdas de matérias primas e insumos. A soma dos diferentes conceitos de poluição pode determinar que o problema ambiental gerado por um determinado processo pode ser evitado não só na expedição da indústria do produto como desde o recebimento da matéria prima, e estudando o próprio processo industrial, detectando ineficiência e falhas, de acordo com os métodos de Qualidade Total, enquanto procuram-se novas aplicações para os materiais residuais gerados no processo.

As ferramentas utilizadas para se alcançar a Qualidade Ambiental são em sua essência, idênticas aquelas utilizadas para as empresas assegurarem sua qualidade de produção, treinamento, plano de ação, controle de documentação, organização e análises periódicas do desenvolvimento.

Para garantir a Qualidade Ambiental, deve-se prever, já na fase de concepção, desenvolvimento e no respectivo processo produtivo de um produto, soluções para os resíduos que serão gerados. Isto necessita uma integração dos processos de desenvolvimento dos produtos e processos e gerenciamento da produção e dos resíduos. A Qualidade Ambiental engloba também a utilização de forma consciente tanto das matérias primas como da energia utilizada e dos insumos necessários ao processo. Os conceitos de Qualidade Total, em processos de adaptação pelas empresas, contribuem para uma melhor eficiência nos processos produtivos podendo-se levar a patamares mínimos a quantidade de resíduos gerados.

Portanto, a Gestão Ambiental é um conjunto de medidas e procedimentos bem definidos e adequadamente aplicados que visam reduzir e controlar os impactos introduzidos por um empreendimento sobre o meio ambiente<sup>(101)</sup>. O ciclo de atuação da Gestão Ambiental deve abranger desde a fase de concepção do projeto até a eliminação efetiva dos resíduos gerados pelo mesmo. A eco-eficiência de um produto está se tornando um aspecto importante da qualidade total, podendo em muitos casos ser uma fonte de vantagens competitivas.