

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**APLICAÇÃO DO RESÍDUO DE BAUXITA COMO FONTE DE Al_2O_3 E Fe_2O_3 NA
PREPARAÇÃO DE CLÍNQUERES DE CIMENTOS PORTLAND**

Rafaela Roberta Lourenço

São Carlos – SP

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

APLICAÇÃO DO RESÍDUO DE BAUXITA COMO FONTE DE Al_2O_3 E Fe_2O_3 NA
PREPARAÇÃO DE CLÍNQUERES DE CIMENTOS PORTLAND

Rafaela Roberta Lourenço

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. José de Anchieta Rodrigues

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

L892ar Lourenço, Rafaela Roberta.
Aplicação do resíduo de bauxita como fonte de Al_2O_3 e Fe_2O_3 na preparação de clínqueres de cimentos portland / Rafaela Roberta Lourenço. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
164 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Cimento Portland. 2. Resíduo de bauxita. 3. Rietveld, Método de. I. Título.

CDD: 666.94 (20^a)

DEDICATÓRIA

À minha mãe Maisa,
E aos amigos que fazem parte da minha vida.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais UFSCar (2008), Bacharel em Química, pela UFSCar (2005).


MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

Rafaela Roberta Lourenço

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 19 DE MARÇO DE 2013.

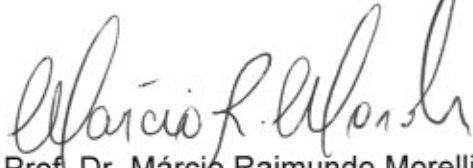
BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. José de Anchieta Rodrigues
Orientador
PPG-CEM/DEMa-UFSCar


Dr. Jorge Borges Gallo
Alcoa-Poços de Caldas/MG


Dr. Marcelo Dezena Cabrelon
Geodes Inteligência em Cerâmica


Prof. Dra. Ana Cândida M. Rodrigues
PPG-CEM/DEMa-UFSCar


Prof. Dr. Márcio Raimundo Morelli
PPG-CEM/DEMa-UFSCar

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer as pessoas e instituições que atuaram positivamente durante o desenvolvimento do trabalho:

Ao meu orientador professor Dr. José de Anchieta Rodrigues pela oportunidade e pelo exemplo de competência e dedicação.

A todos os colegas do Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais da UFSCar, em especial aos alunos de mestrado Gustavo Fortes e Thiago Balbino e aos técnicos Eric Oliveira e Mariana Dias.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e a todos os professores do DEMa que contribuíram para minha formação.

À agência de fomento CNPq pelo suporte financeiro.

À empresa Alcoa Alumínio S/A. Poços de Caldas-MG, em especial aos funcionários Marcelo Montini e Jorge Gallo, pelas contribuições intelectuais e realizações de ensaios.

Ao professor Dr. Rafael Pillegie ao pesquisador Cesar Romano do Departamento de Engenharia Civil (Poli-USP) pela realização dos ensaios de calorimetria.

Ao laboratório do Centro de Pesquisa da Votorantim-Curitiba, em especial ao Clair Ceron pelo ensaio de microscopia ótica.

Agradeço aos meus pais pelo apoio e paciência e aos meus irmãos Pamela e Douglas.

Às minhas queridas primas Drica e Déia pelo amor incondicional e aos meus amores João Gabriel, Matheus, Carolzinha e ao pequeno Zaki pelos dias de muita alegria.

Às minhas amigas de longe, mas perto em pensamento e saudade: Eda, Momo, Paty, Karina, Carol e Marcela Ferreira o carinho que tenho por vocês é algo que levarei para a vida inteira. À Marcela Messias, amiga de toda hora.

Jorge Camargo, obrigada pela amizade e companheirismo sempre.

Agradeço aos amigos que participaram e ainda participam da minha vida de maneira muito especial.

À Deus obrigada por iluminar meu caminho!

RESUMO

Durante muito tempo, o resíduo de bauxita (RB) gerado na produção de alumínio, foi considerado como um resíduo inutilizável. No entanto, as dificuldades e custos associados ao gerenciamento e armazenamento do RB têm motivado as empresas a investir em pesquisas inovadoras para encontrar aplicações econômicas e ambientalmente seguras reduzindo, assim, o volume de resíduo destinado para o armazenamento final. A indústria da construção oferece um cenário de uso promissor, pois, na produção de um dos materiais mais utilizados neste setor, o Cimento Portland, poderia ser empregado um considerável volume de RB. A parceria entre os produtores de alumínio e cimento beneficiaria ambas as empresas, bem como o meio ambiente, favorecendo o crescimento sustentável. Assim, este trabalho teve como objetivo preparar clínqueres de cimentos Portland empregando-se o RB como fonte alternativa de Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Foram preparadas 4 formulações: uma sem adição de RB, utilizada como referência (C1), e outras 3 com teores de resíduo de 3,6%-p (C2), 7,0%-p (C3) e 13,8%-p (C4). A adição de resíduo de bauxita não afetou a composição mineralógica do clínquer, pois as principais fases mineralógicas- C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF - foram formadas. Contudo, nos clínqueres C3 e C4, o uso de mais de 7%-p de RB levou a formação do C_3A dopado com sódio que possui estrutura ortorrômbica. Baseando-se nos resultados de difração de raios-X, morfologias e quantificações de fases, verificou-se que embora a adição de resíduo de bauxita altere a composição química do clínquer, a incorporação de até 13,8%-p de resíduo não prejudicou o comportamento mecânico do material. As argamassas preparadas com estes clínqueres apresentaram resistência a compressão satisfatória e o material C1 alcançou valores de 39 MPa após os 28 dias de cura. Finalmente, baseado nestes resultados, pode-se considerar que a presença do resíduo não afetou negativamente a qualidade do material produzido o que indica um interessante potencial de aplicação para o RB.

ABSTRACT

APPLICATION OF BAUXITE RESIDUE AS A SOURCE OF Al_2O_3 AND Fe_2O_3 IN THE PREPARATION OF PORTLAND CEMENT CLINKER

During the past decades, the bauxite residue (BR) generated in the aluminium production was considered unusable waste. However, the difficulties and the costs associated with the residue management and storage have motivated companies to invest in innovative research to find economical and environmentally safe applications for the BR in order to reduce the volume of waste stored. In this context, the building industry offers a promising application for BR. This sort of residue could be used in large quantities in the production of Portland cement, one of the most important materials in this sector. The partnership between the aluminium and cement producers might benefit both areas, opening a great opportunity to move towards sustainable development and to minimize environmental impacts. Therefore, the aim of this study was to evaluate the use of BR as an alternative source of Al_2O_3 and Fe_2O_3 in Portland cements clinker. Four formulations were developed: one without BR, which was used as a reference composition (C1), and three others containing 3 wt% (C2) 7 wt% (C3) and 13 wt% (C4) of BR. As the main phases- C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF - were detected in the produced clinker, it was clear that BR addition did not affect the mineralogical composition. Nevertheless, BR contents equal or greater than 7 wt% resulted in the formation of C_3A doped with Na, which has an orthorhombic structure. Based on the quantitative X ray diffraction results and on the phase's morphology it was found that although the presence of residue has altered the chemical composition of the clinker, the mechanical behavior of the material was not affected. The mortars prepared with these clinkers reached satisfactory compressive strength and C4 materials had values of 39 MPa. The results demonstrated that the presence of the BR did not affect negatively the quality of the produced material which indicates an interesting potential application for the BR.

PUBLICAÇÕES

LOURENÇO, R. R.; ANGÉLICA, R. S.; RODRIGUES, J. A. Preparation of refractory calcium aluminate cement using the sonochemical process **Materials Research**, 2013, v. 16, n.4, 731-739p.

LOURENÇO, R. R.; FORTES, G. M.; RODRIGUES, J. A.; MONTINI, M.; GALLO, J. B. Use of Bauxite Residue as a Source of Al_2O_3 and Fe_2O_3 in the Preparation of Portland Cement Clinker. In: XIII ICCC - XIII International Congress on the Chemistry of Cement, 2011, Madri. Proceedings of the XIII International Congress on the Chemistry of Cement. Madri- Espanha, 2011, 1-7p.

BALBINO, T. G. F., FORTES; G. M.; LOURENÇO, R. R.; MONTINI, M.; RODRIGUES, J. A. Resistência ao ataque ácido de argamassas de cimento Portland produzido com resíduo de bauxita como aditivo pozolânico. 55° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Anais do Congresso**. Porto de Galinhas-Ipojuca- PE, 2011, 1393-1404p.

FORTES; G. M.; BALBINO, T. G. F.; LOURENÇO, R. R.; MONTINI, M.; RODRIGUES, J. A. Avaliação do uso de resíduo de bauxita como aditivo pozolânico no cimento Portland. 55° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Anais do Congresso**. Porto de Galinhas-Ipojuca- PE, 2011, 1405-1416p.

MONTINI, M.; GALLO, J. B.; MARTINS, L. T.; Maia, E. L.; YAMAMOTO, C. F.; LOURENÇO, R. R.; RODRIGUES, J. A. Aplicações do resíduo de bauxita e da cinza pesada da indústria do alumínio na fabricação de cimento Portland. 53° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Anais do Congresso**. Guarujá-SP, 2009, 1-12p.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
PUBLICAÇÕES	vii
SUMÁRIO	ix
INDÍCE DE TABELAS	xiii
INDÍCE DE FIGURAS	xv
SIMBOLOS E ABREVIACÕES	xxi
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 Resíduo de Bauxita	7
2.1.1 Bauxita	7
2.1.2 Geração do Resíduo de Bauxita na Indústria do Alumínio	8
2.1.3 Características Gerais do Resíduo de Bauxita	9
2.1.4 Aplicações do Resíduo de Bauxita	13
2.2 Cimento Portland	18
2.2.1 Clínquer de Cimento Portland	19
2.2.2 Formação de Fases	23
2.2.3 Hidratação do Cimento Portland	34
2.3 Ecocimentos	39
3 MATERIAIS e MÉTODOS	47
3.1 Matérias Primas	48
3.1.1 Gerais	48
3.1.2 Específicas	50
3.2 Preparação do Clínquer	52
3.2.1 Formulação da Mistura	52
3.2.2 Processo de Clínquerização	54
3.2.3 Preparação do Cimento do Tipo CPI	56

3.3	Preparação e Caracterização das Argamassas	56
3.4	Preparação da Pasta de Cimentos de Resíduo	59
3.5	Caracterizações de Fase, Microestruturais, Térmicas e de Tamanho de Partículas	59
3.5.1	Fluorescência de Raios-X.	59
3.5.2	Difração de Raios-X.	59
3.5.3	Análise Quantitativa pelo Método de Rietveld	61
3.5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	62
3.5.5	Distribuição do Tamanho de Partícula	63
3.5.6	Análise Termogravimétrica (ATG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	63
3.5.7	Calor de Hidratação	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
4.1	Influência do Teor de RB Adicionado na Preparação do Clínquer Portland	67
4.1.1	Composição Química e de Fases	67
4.1.2	Características Morfológicas	78
4.1.3	Distribuição do Tamanho de Partículas	86
4.1.4	Avaliação do Desempenho Mecânico das Argamassas	88
4.1.5	Avaliação dos Produtos de Hidratação	91
4.1.6	Avaliação da Desidratação	98
4.2	Influência das Condições de Resfriamento do Clínquer	100
4.2.1	Avaliação de Fases e Morfológicas para os Clínqueres de Composição C4 com Diferentes Taxas de Resfriamento	100
4.2.2	Distribuição Granulométrica e Avaliação do Desempenho Mecânico dos Clínqueres de Composição C4 com Diferentes Taxas de Resfriamento	104
4.2.3	Avaliação dos Produtos de Hidratação dos Clínqueres de Composição C4 com Diferentes Taxas de Resfriamento	108
4.2.4	Desidratação dos Clínqueres de Composição C4	110
4.2.5	Avaliação de Fases para os Clínqueres de Composição C1, C2 e C3 com Diferentes Taxas de Resfriamento	111

4.2.6 Aspectos Morfológicos dos Produtos de Composição C1, C2 e C3 com Diferentes Taxas de Resfriamento	116
4.2.7 Avaliação do Desempenho Mecânico dos Clínqueres C1, C2 e C3 com Diferentes Taxas de Resfriamento	120
4.2.8 Avaliação dos Produtos de Hidratação dos Clínqueresde Composição C1 com Diferentes Taxas de Resfriamento	126
4.2.9 Desidratação das Pastas Preparadas com os Cimentos de Composição C1 com Diferentes Taxas de Resfriamento	129
4.3 Considerações Gerais	130
5 CONCLUSÕES	137
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	141
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	143
APÊNDICE 1	153
APÊNDICE 2	155
APÊNDICE 3	157
APÊNDICE 4	161
APÊNDICE 5	163

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Composição de fases do CP _{Ref} e do CP _{RB} [19].	15
Tabela 2.2 Principais parâmetros químicos e seus valores ideais para controle da composição e qualidade do clínquer.	20
Tabela 2.3 Principais reações do processo de clínquerização em função da temperatura.	22
Tabela 2.4 Dados cristalográficos de polimorfos dos cristais de C ₃ S.	25
Tabela 2.5 Modificações na estrutura do C ₃ A em função da adição de Na ₂ O de formula Na _{2x} Ca _{3-x} Al ₂ O ₆ .	30
Tabela 2.6 Dados cristalográficos para as ferritas pertencentes a fórmula geral Ca ₂ (Al _x Fe _{1-x}) ₂ O ₅ .	33
Tabela 3.1 Parâmetros experimentais mais relevantes envolvidos na preparação do cimento de RB.	48
Tabela 3.2 Composição química das matérias-primas segundo caracterizações feitas pela ABCP.	49
Tabela 3.3 Composição química do cimento CPI segundo caracterizações feitas na Alcoa Poços de Caldas.	50
Tabela 3.4 Composição química do resíduo de bauxita.	51
Tabela 3.5 Teores das matérias-primas (em %-p) para as formulações C1, C2, C3 e C4 de clínqueres de cimento Portland.	53
Tabela 3.6 Composição em termos de óxidos (em %-p) para as formulações C1, C2, C3 e C4 de clínqueres de cimento Portland e do clínquer-alvo.	53
Tabela 3.7 Condições instrumentais de coleta dos difratogramas de raios-X.	60
Tabela 3.8 Etapas de refinamento empregadas na análise por Rietveld.	62
Tabela 4.1 Composição em %-p dos óxidos dos clínqueres de formulações C3-1, C4-1 e de um cimento comercial tipo CPI.	68
Tabela 4.2 Cálculo do teor alcalino por m ³ de um típico concreto comercial feitos com os clínqueres desenvolvidos neste trabalho.	70

Tabela 4.3 Tempo de moagem dos clínqueres em horas.....	80
Tabela 4.4 Quantidade total de calor liberado após 24h de hidratação.....	95
Tabela 4.5 Perda de massa das pastas hidratadas por 7 e 28 dias.	100
Tabela 4.6 Composição química dos clínqueres utilizados na preparação das argamassas para a realização do ensaio de resistência mecânica e porosidade aparente.	121
Tabela 4.7 Valores dos D_{10} , D_{50} e D_{90} das curvas de distribuição granulométrica dos clínqueres C1, C2 e C3 com diferentes taxas de resfriamento.	121
Tabela 4.8 Estimativa do teor de RB em milhões de toneladas (Mton) que teria sido utilizado no Brasil na produção de cimento Portland em 2010.	131

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Produção mundial de cimento Portland e expectativa de crescimento para 2050 [2].	3
Figura 2.1 Produção de alumínio em função do tempo, de 1992 a 2012, nacional e mundial [21].	10
Figura 2.2 Área de disposição de lama vermelha da Alumar (Ilha de São Luís - Maranhão) [12].	12
Figura 2.3 Número de patentes por década no período de 1964 a 2008 segundo a classificação de aplicação. Legenda A : construção civil; B : suporte de catalisador ou adsorventes; C : cerâmicas, plásticos, tintas ou pigmentos; D : tratamento de água residual; E : recuperação de metais majoritários (Fe, Ti, Al, Na); F : aditivos para a produção de aço e escória; G : correções de solos; H : purificação de gases; I : recuperação dos elementos minoritários; J : outros; L : aditivo minoritário em vários processos.	14
Figura 2.4 Esquema da preparação a distribuição dos cimentos [42].	23
Figura 2.5 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema CaO-SiO ₂ [35].	24
Figura 2.6 Intervalos dos padrões difratométricos de: (A) modificação T1 de C ₃ S a 605°C; (B), (C) e (D) clínqueres contendo respectivamente, alitas M3, (M3+M1) e M1.	26
Figura 2.7 Intervalo dos padrões difratométricos característico dos polimorfos (A) α-C ₂ S a 1500°C, (B) α'L-C ₂ S a 1000°C e (C) β-C ₂ S.	28
Figura 2.8 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário CaO-Al ₂ O ₃ .	29
Figura 2.9 Perfil difratométricos do C ₃ A (A) cúbico, (B) ortorrômbica e (C) as modificações pseudotetragonal do aluminato fase. Picos marcados A e F são devidas a fases de aluminato e ferrita, respectivamente.	31
Figura 2.10 Parte do sistema CaO-Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ . Linhas marcadas com traços transversais indicam soluções sólidas.	32
Figura 2.11 Estágios da hidratação segundo a evolução do calor gerado na hidratação [51].	37

Figura 2.12 Ciclo de etapas da metodologia para o gerenciamento de resíduos [3].	41
Figura 2.13 Diagrama de equilíbrio de fases ternário CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ . Destaque para as regiões de composição dos grupos de cimentos comerciais e do resíduo de bauxita empregado [Modificado 35]......	43
Figura 3.1 Fotos das pelotas de clínquer (a) antes da clinquerização e (b) imediatamente após a retirada do forno no procedimento de resfriamento rápido. As pelotas ainda se encontravam irradiando pela alta temperatura.	54
Figura 3.2 Condições de resfriamento empregado na preparação dos clínqueres.	55
Figura 3.3 Molde e corpo de prova para o ensaio de resistência mecânica por compressão uniaxial.	57
Figura 3.4 Diagrama de blocos da preparação e caracterização das argamassas.	58
Figura 4.1 Difratogramas de raios-X dos clínqueres C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1, formulados com resíduo de bauxita na composição e resfriados rapidamente. Legenda: 1-C₃S; 2 -C₂S; 3- C₃A (C1-1 e C2-1) ou Na-C₃A (C3-1 e C4-1); 4-C₄AF.	71
Figura 4.2 Sobreposição dos difratogramas de raios-X dos clínqueres C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1, formulados com resíduo de bauxita e resfriados rapidamente, na faixa de 2θ de 28 a 42 graus. Legenda: 1-C₃S; 2 -C₂S; 3- C₃A (C1-1 e C2-1) ou Na-C₃A (C3-1 e C4-1); 4-C₄AF.	72
Figura 4.3 Gráfico e indicadores de refinamento pelo método de Rietveld para os clínqueres C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1.	74
Figura 4.4 Análise quantitativa de fases para os clínqueres C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1 resfriados rapidamente.	75
Figura 4.5 Variação no teor de óxidos e de fases para as composições C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1, tomando-se o C1-1 como referência. Legenda C: CaO; A:Al₂O₃; S: SiO₂; F:Fe₂O₃; N:Na₂O; T:TiO₂; K: K₂O; M: MgO; P: P₂O₅.	77

Figura 4.6 Fotos de MEV dos clínqueres C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1 (resfriados rapidamente) sob aumento de 50 vezes.	78
Figura 4.7 Fotos de MEV dos clínqueres C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1, resfriados rapidamente, sob aumento de 1000 vezes.	81
Figura 4.8 Mapeamento de diferentes elementos químicos na microestrutura do clínquer C4-1.	82
Figura 4.9 Micrografia e composição química semiquantitativa, feita por EDS, do clínquer C4-1.	83
Figura 4.10 Micrografia e composição química semiquantitativa, feita por EDS, das fases intersticiais do clínquer C4-1.	84
Figura 4.11 Microscopia ótica para os clínqueres (a) C3-1 e (b) C4-1.	85
Figura 4.12 Análise de distribuição do tamanho de partícula por difração a laser dos clínqueres sintetizados.	87
Figura 4.13 Resistência à compressão uniaxial e porosidade aparente das argamassas preparadas com o cimento formulado com resíduo de bauxita e com o CPI utilizado como referência.	89
Figura 4.14 Resistência à compressão uniaxial em função da porosidade aparente das argamassas preparadas com o cimento formulado com resíduo de bauxita e com CPI.	90
Figura 4.15 Curvas da taxa de calor liberado durante a hidratação dos clínqueres C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1 na presença e na ausência de gipsita.	92
Figura 4.16 Análise do calor liberado durante a hidratação dos clínqueres C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1, por calorimetria.	94
Figura 4.17 Difrátogramas de raios-X das pastas de C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1, após cura de 7 e 28 dias. Legenda: 1: Ca(OH)₂; 2: C₆AS₃H₃₂.	96
Figura 4.18 Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) das pastas de cimentos de composição C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1, resfriados rapidamente.	99
Figura 4.19 Difrátogramas de raios-X dos clínqueres C4-1, C4-2 e C4-3 com resíduo de bauxita na preparação e resfriados em três condições diferentes.	

Legenda: 1-C₃S; 2 -C₂S; 3- C₃A (C4-3) ou Na-C₃A (C4-1, C4-2 e C4-3); 4-C₄AF.....	101
Figura 4.20 Análise quantitativa e variação no teor de fases para os clínqueres C4-1, C4-2, C4-3, com diferentes taxas de resfriamento.	102
Figura 4.21 Fotos de MEV dos clínqueres C4-1 C4-2, C4-3, aumento de 1000 vezes.	104
Figura 4.22 Análise de distribuição do tamanho de partícula por difração a laser dos clínqueres sintetizados com diferentes taxas de resfriamento (-1:rápido; -2: 10°C/min; -3:5°C/min).	105
Figura 4.23 Resistência à compressão uniaxial e porosidade aparente das argamassas preparadas com cimentos formulados com resíduo de bauxita, C4, para diferentes taxas de resfriamento.	106
Figura 4.24 Curvas da taxa de calor liberado na hidratação dos clínqueres C4-1, C4-2 e C4-3 na ausência de gipsita.....	108
Figura 4.25 Difratogramas de raios-X das pastas de C4-1, C4-2 e C4-3, após cura de 7 e 28 dias. Legenda: 1: Ca(OH)₂; 2: C₆AS₃H₃₂.....	110
Figura 4.26 Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) das pastas de cimentos C4-1, C4-2 e C4-3, após 28 dias de cura.....	111
Figura 4.27 Análise quantitativa e variação no teor de fases para os materiais C1-1, C1-2, C1-3, segundo a velocidade de resfriamento do clínquer.	113
Figura 4.28 Análise quantitativa e variação no teor de fases para os materiais C2-1, C2-2, C2-3, segundo a velocidade de resfriamento do clínquer.	114
Figura 4.29 Análise quantitativa e variação no teor de fases para os materiais C3-1, C3-2, C3-3, segundo a velocidade de resfriamento do clínquer.	115
Figura 4.30 Fotos de MEV dos clínqueres C1-1, C1-2 e C1-3 e aumento de 1000 vezes.	117
Figura 4.31 Fotos de MEV dos clínqueres C2-1, C2-2 e C2-3 e aumento de 1000 vezes.	118
Figura 4.32 Fotos de MEV dos clínqueres C3-1, C3-2 e C3-3, aumento de 1000 vezes.	119

Figura 4.33 Resistência à compressão uniaxial e porosidade aparente das argamassas preparadas com os cimentos de composição C1-1, C1-2 e C1-3. ..	122
Figura 4.34 Resistência à compressão uniaxial e porosidade aparente das argamassas preparadas com os cimentos de composição C2-1, C2-2 e C2-3. ..	123
Figura 4.35 Resistência à compressão uniaxial e porosidade aparente das argamassas preparadas com os cimentos de composição C3-1, C3-2 e C3-3. ..	124
Figura 4.36 Curvas da taxa de calor liberado durante a hidratação dos clínqueres C1-1, C1-2 e C1-3 na ausência de gipsita.	126
Figura 4.37 Difractogramas de raios-X das pastas de C3-1, C3-2 e C3-3, após cura de 7 e 28 dias.....	127
Figura 4.38 Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) das pastas de cimentos C1-1, C1-2 e C1-3, após 28 dias de cura.	129
Figura 4.39 Teores dos óxidos incorporados à formulação de clínquer com a adição de 13.8% de RB.	133
Figura 4.40 Localização no Brasil das cimenteiras e das refinarias de alumina, onde o RB é gerado. [Modificada 66].....	136

SIMBOLOS E ABREVIACOES

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas.
ADS: Fenda divergente fixa.
ASTM: Splitting Tensile Strength of Cylindrical Concrete Specimens.
ATG: Análise termogravimétrica.
C: Cúbico.
CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente.
CP: Cimento Portland
DRX: Difroo de Raios X.
DSC: Calorimetria Exploratorria Diferencial.
FDS: Fenda divergente automática
FSC: Fator de saturação de cal
GoF: goodness-of-fit.
H: Hexagonal.
IAI Instituto Internacional do alumínio.
ICDD: The Internation Centre for Diffraction Data
ICSD: Inorganic Crystal Structure Database.
M: Monoclínico.
MA: Módulo de alumina.
Máx.: Máximo.
MEV: Microscopia eletrônica de Varredura.
Min.: Mínimo.
MS: módulo de sílica.
MTS: Material Test System.
O: Ortorrômbico.
PVC: Cloreto de Polivinila.
RB: Resíduo de Bauxita
Rwp: R-weighted pattern

SC: Sistema Cristalino.

T: Temperatura [°C].

T: Tetragonal.

%-p: Porcentagem em peso.

ρ : Densidade [g/cm³].

A	Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio (Alumina)
C	CaO	Óxido de cálcio
H	H ₂ O	Água
F	Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro (III)
S	SiO ₂	Óxido de silício (Sílica)
S	SO ₃	Óxido de enxofre
C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₆	Aluminato tricálcico(cúbico)
C ₄ AF	Ca ₂ FeAlO ₅	Ferroaluminato tetracálcico
C ₄ ASH ₁₆₋₁₉	Ca ₄ Al ₂ SO ₁₀ ·16H ₂ O	Monossulfoaluminato de cálcio
C ₆ AS ₃ H ₃₂	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O	Trissulfoaluminato de cálcio (Etringita)
CH	Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio (Portlandita)
C ₂ S	Ca ₂ SiO ₄	Silicato dicálcico (Belita)
C ₃ S	Ca ₃ SiO ₅	Silicato tricálcico (Alita)
C-S-H	xCaO·SiO ₂ ·yH ₂ O	Silicato de cálcio hidratado (Gel CSH)
CS ₂ H	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Sulfato de cálcio dihidratado (Gipsita)
Na-C ₃ A	Ca _{8.5} NaAl ₆ O ₁₈	Aluminato tricálcico (ortorrômbico)

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, um dos maiores desafios para a economia mundial é conciliar o desenvolvimento econômico, que se baseia na produção em grande escala, com a preservação ambiental. Na tentativa de minimizar os impactos negativos e multiplicar os benefícios gerados pela atividade industrial, as empresas estão adotando uma política de crescimento sustentável, atuando de maneira responsável nos aspectos econômico, social e ambiental.

A atividade industrial é responsável por uma parcela expressiva dos problemas globais relacionados ao meio ambiente. Os impactos gerados, na maioria das vezes, estão relacionados à extração de recursos naturais e geração de poluentes que podem afetar os ecossistemas atingidos, comprometendo a biodiversidade local. Diante desta situação, os órgãos ambientais têm demonstrado crescente preocupação em relação à quantidade de resíduos sólidos gerados nos processos industriais bem como a sua destinação. A legislação ambiental determina que a destinação adequada dos resíduos industriais seja de responsabilidade de seu gerador. Sendo assim, as empresas precisam ter cuidados específicos com os seus resíduos durante todo o tempo, ou seja, desde sua geração até a sua destinação final de forma que não se prejudique o meio ambiente.

O alumínio é um material que possui um mercado bastante expressivo devido ao seu grande número de aplicações. Durante a produção do alumínio metálico, podem ocorrer sérios impactos ambientais relacionados à emissão de gases, efluentes e geração de grandes quantidades de resíduos sólidos. Como exemplo, pode-se citar o resíduo sólido conhecido como resíduo de bauxita (RB) ou lama vermelha (red mud), que é gerado durante o processamento da bauxita. Durante muito tempo o resíduo de bauxita, gerado na produção do alumínio metálico, foi considerado pela indústria do alumínio como um material inaproveitável e estocado normalmente em aterros localizados ao redor das plantas de produção de alumínio. As operações de gerenciamento muitas vezes

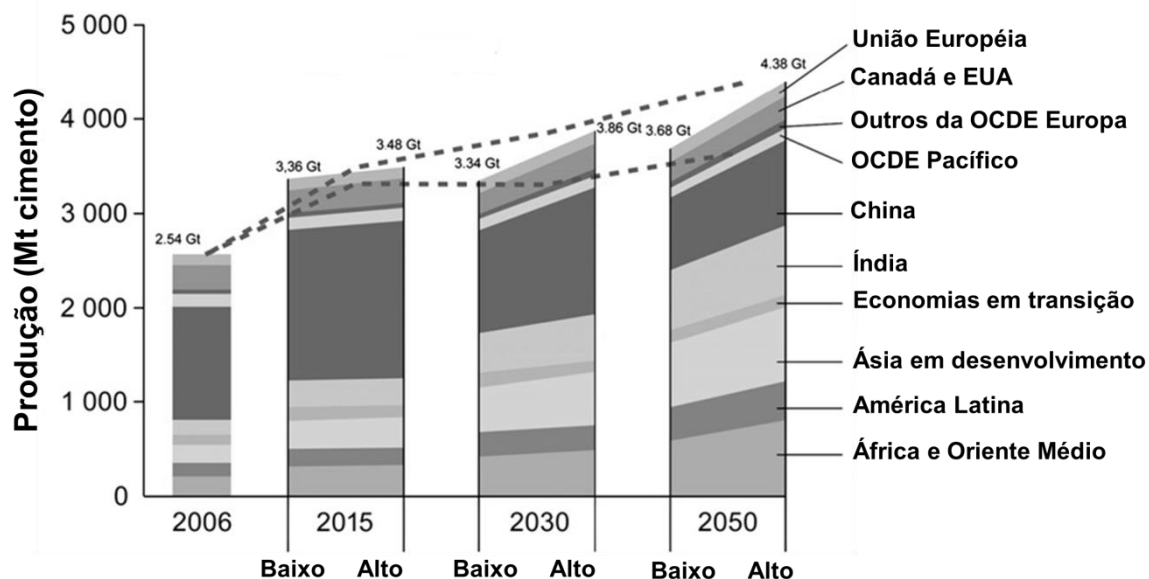
além de custosas não são definitivas, podendo até comprometer a continuidade das atividades da empresa se eventualmente ocorrer algum tipo de contaminação.

Contudo, atualmente este cenário está em processo de transformação, pois além das indústrias estarem adotando uma política de gestão econômico-ambiental relacionada a geração e destinação de resíduos, o Instituto Internacional do Alumínio (IAI), com o programa “*Aluminium for Future Generations*”(Alumínio para as Futuras Gerações), também estabelece metas economicamente viáveis e ambientalmente seguras de reutilização dos principais resíduos com a finalidade de se reduzir ou pelo menos diminuir o volume que é encaminhado para a disposição final [1].

Neste contexto, pesquisas que visem o aproveitamento dos resíduos da indústria do alumínio, principalmente em aplicações que possam consumir grandes toneladas, tornam-se cada vez mais necessárias. O emprego destes resíduos evitaria a degradação das áreas normalmente utilizadas como depósitos e contribuiria também para a redução do consumo de matérias-primas naturais. Apesar dos esforços, ainda não existe uma aplicação em que grandes quantidades de lama vermelha sejam consumidas, mas observa-se no ramo da construção civil uma possibilidade promissora para isso, uma vez que para a produção de um dos materiais mais utilizado neste setor, o cimento Portland, utiliza-se um considerado volume de recursos naturais.

Em 2010 a produção mundial de cimento atingiu 3,3 bilhões de toneladas, o Brasil ocupa o 5^a lugar como produtor com uma produção de aproximadamente 60 milhões de toneladas no mesmo ano. Conforme ilustrado na Figura 1.1 estima-se que em 2050 a produção de cimento poderá aumentar em até 40% em relação à produção de 2010, caso as demandas atuais forem mantidas. A previsão é que países como a China a Índia, assim como as regiões do Oriente Médio e Norte da África tenham o maior crescimento [2].

Este expressivo crescimento ao longo das próximas décadas está relacionado ao aumento populacional e a crescente industrialização dos países em desenvolvimento.



OCDE: Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico

Figura 1.1 Produção mundial de cimento Portland e expectativa de crescimento para 2050 [2].

Na produção desse grande volume de material há o consumo de grandes quantidades de recursos naturais não-renováveis e energia. Desta maneira, a finalidade de se utilizar resíduos minerais na preparação de cimento Portland é reduzir a extração de matérias-primas naturais e a emissão de gás carbônico, além de dar destino aos resíduos ou subprodutos que, normalmente, são descartados pelas indústrias. É bastante usual o aproveitamento de resíduos industriais, como as escórias metalúrgicas e petroquímicas, cinzas volantes, pneus e produtos de borracha, entre outros, na produção de cimento. Estes materiais alternativos podem substituir parcialmente os combustíveis, as matérias-primas convencionais ou mesmo parte do teor de clínquer na composição final do cimento.

Acrescentar resíduos como pneus e escórias, por exemplo, durante o processo de fabricação do cimento é um procedimento rotineiro para a indústria cimenteira. Sendo assim, uma possível aplicação para o resíduo de bauxita seria

incorporá-lo como matéria-prima alternativa para a produção de cimento Portland. Contudo, a utilização de resíduos constituídos por elementos considerados perigosos como metais e compostos orgânicos voláteis necessita de investigações criteriosas, pois a qualidade do novo material não pode ser alterada e a sua destinação precisa ser ambientalmente segura. Por isso, este novo produto, preparado em escala laboratorial, precisa passar por testes de desempenho técnico e ambiental, segundo critérios estabelecidos pelas normas vigentes (ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas, CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente etc.), pois para ser comercializado ele precisa atender as exigências de qualidade e segurança [3].

Portanto, o objetivo principal desse trabalho é avaliar, no caso do Brasil, o potencial de aplicação do RB no ramo dos cimentos para a construção civil. Segundo uma análise preliminar da composição química da lama vermelha, verificou-se a possibilidade de incluí-la como matéria-prima, como fonte dos óxidos de Fe e de Al, na produção de clínqueres de cimento do tipo Portland.

Em alguns países, o resíduo de bauxita já é empregado nesta aplicação. Cimenteiras localizadas na Índia e no Japão, por exemplo, já utilizam o resíduo produzido por indústrias locais e na Grécia testes pilotos estão em andamento [4]. Contudo, como a composição química do RB varia bastante, dependendo principalmente da natureza da bauxita e das condições do processo Bayer empregada em cada planta industrial, é necessário fazer um estudo detalhado com o RB gerado a partir do processamento de bauxitas brasileiras e por produtores brasileiros de alumínio.

A originalidade deste trabalho consiste em estudar a possibilidade de aplicação do RB gerado aqui no Brasil, mais precisamente em Poços de Caldas-MG, na preparação de clínqueres, em escala laboratorial e avaliar a influencia destas adições nas suas propriedades químicas, físicas e mecânicas. O estudo de novas aplicações que visem o aproveitamento da lama vermelha, representando alternativas capazes de pelo menos amenizarem o problema do acúmulo em

lagos, é de grande importância para o Brasil, pois ele é o terceiro maior produtor de alumina e, portanto, um dos maiores geradores deste resíduo no mundo.

Baseando-se nestas considerações, aprimorar o conhecimento em relação ao emprego deste resíduo na preparação de clínqueres de cimento Portland é importante para avaliar a viabilidade desta aplicação. Esta parceria, entre produtor de alumínio e cimenteira, traria benefícios para ambas às empresas e também para o ambiente, confirmando o compromisso delas com o crescimento sustentável.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resíduo de Bauxita

2.1.1 Bauxita

A bauxita é o minério utilizado em escala industrial para a obtenção do alumínio metálico e de muitos compostos de alumínio. A composição típica daquelas utilizadas industrialmente é: 40-60% de Al_2O_3 ; 12-30% de H_2O -combinado; 1-15% de SiO_2 livre e combinada; 1-30% de Fe_2O_3 ; 3-4% de TiO_2 ; 0,05-0,2% de impurezas [5]. Os óxidos presentes na bauxita geralmente são os mesmos variando-se apenas o teor com que cada mineral aparece nas diferentes jazidas. Contudo, uma pequena diversificação na sua composição pode provocar alterações tanto no aspecto químico como no físico do minério, este pode variar de um sólido marrom-escuro ferruginoso até um sólido de cor creme, duro e cristalino. Isso explica porque algumas jazidas de bauxita não são exploradas. Para que a produção de alumínio seja economicamente viável, a bauxita deve apresentar em sua composição no mínimo 30% de alumina aproveitável. A maior parte (cerca de 90%) da alumina mundial, obtida pela calcinação do $\text{Al}(\text{OH})_3$, é utilizada no processo eletrolítico, Hall-Hérault, para a obtenção do alumínio metálico. Os outros 10% são aplicados em diversos setores da indústria para a fabricação de materiais refratários, abrasivos, velas de ignição, cimentos de aluminatos de cálcio e cerâmicas em geral [6-8].

Como fonte de hidróxido de alumínio na Bauxita existe, comumente, três tipos diferentes de minerais em quantidades que variam com a região de origem, são eles: os polimorfos bohemita ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) e a diáspora ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) que ocorrem naturalmente na forma de mono-hidratos e a gibbsita ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) na forma de tri-hidrato. Os depósitos de bauxita foram formados por ação do intemperismo sobre aluminossilicatos de origem sedimentar e geralmente se localizam em países de clima Tropical, Subtropical e Mediterrâneo. As bauxitas

mais ricas em bohemita são encontradas na França e na Grécia, enquanto que aquelas ricas em diáspora aparecem na China, Hungria e Romênia. As bauxitas geologicamente mais novas possuem alto conteúdo de gibbsita, ocorrem em grandes depósitos em áreas de clima tropical como Jamaica, Brasil, Austrália, Guiné, Guiana, Suriname e Índia, e são as que apresentam maior interesse comercial. Na América do sul, por exemplo, o minério de bauxita é constituído principalmente por gibbsita, o que facilita e reduz os custos do processo de obtenção da alumina, pois a decomposição da gibbsita ocorre em temperaturas e pressões mais baixas [7-9].

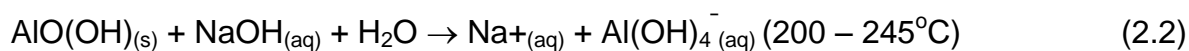
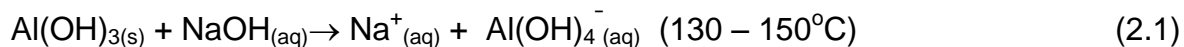
2.1.2 Geração do Resíduo de Bauxita na Indústria do Alumínio

O processo industrial de obtenção do alumínio metálico a partir do beneficiamento químico do minério de bauxita, usualmente, é dividido em duas etapas [6-8]:

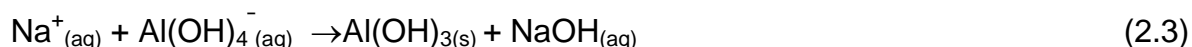
1) Processo Bayer: inicialmente o minério de bauxita é digerido quimicamente por uma solução cáustica. Em seguida, ocorrem às etapas de clarificação, precipitação e calcinação, obtendo-se como produto o óxido de alumínio.

2) Processo Hall-Hèroult: o óxido de alumínio é dissolvido em um banho de criolita (Na_3AlF_6) e reduzido em alumínio metálico entre 940 e 970°C. O alumínio fundido se deposita no fundo da cuba eletrolítica e por meio de sucção é transferido para cadinhos. Em seguida o metal líquido é utilizado para a obtenção de lingotes de alumínio primário que são enviados as indústrias de diversos setores.

As reações químicas envolvidas no Processo Bayer são mostradas a seguir [6,7]. A etapa de extração é descrita pelas reações 2.1 e 2.2:



A reação 2.3 descreve a cristalização do hidróxido de alumínio:



Por fim, a reação 2.4 descreve a etapa final do processo de obtenção da alumina:



O licor Bayer, solução de aluminato de sódio, formado na etapa de digestão segue para a clarificação, no qual ocorre a remoção do resíduo de bauxita que é a parte insolúvel da solução. A separação deste resíduo é uma etapa complicada do processo. Para reduzir a perda da soda contida no RB, o mesmo é lavado com água que retorna ao processo. Após a lavagem, acrescenta-se água ao RB, a fim de que o mesmo tenha a fluidez adequada para ser bombeado para a disposição final [6-10].

2.1.3 Características Gerais do Resíduo de Bauxita

A composição química do resíduo de bauxita é complexa e pode variar extensamente dependendo da natureza e qualidade da bauxita, bem como de parâmetros do processo industrial [11]. Normalmente, o resíduo de bauxita pode conter finas partículas de Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Na_2O e CaO como os componentes majoritários. Adicionalmente, óxidos de V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Th, Cr e Nb podem estar presentes como elementos-traço [11-19]. As fases minerais mais comuns são a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), a magnetita (Fe_3O_4), a boemita ($\gamma\text{-AlOOH}$), o quartzo (SiO_2), a sodalita ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$) e a gipsita

($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), além de calcita (CaCO_3) e gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) em menores quantidades [13, 14].

Em escala industrial, para se produzir aproximadamente 0,5 tonelada de alumínio metálico é necessário 1,0 tonelada de alumina e estima-se que para cada tonelada de alumina produzida seja gerado cerca de 1,0 a 1,6 tonelada de resíduo de bauxita, podendo ser geradas até 2,5 toneladas se a bauxita for de qualidade inferior [20]. A Figura 2.1 mostra a produção de alumínio metálico entre 1992 e 2012. O Brasil é o sexto maior produtor de alumínio com produção em 2012 estimada em 1,44 milhão de toneladas, o que significa 3% da produção mundial, que foi de 44 milhões de toneladas.

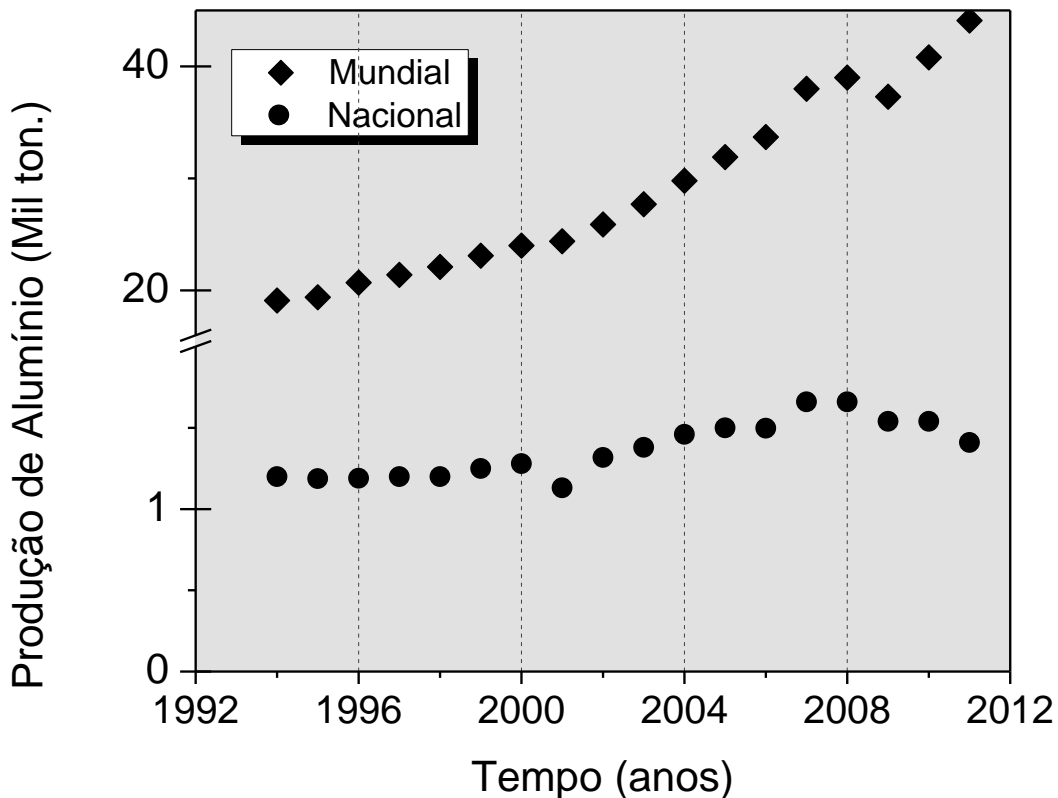


Figura 2.1 Produção de alumínio em função do tempo, de 1992 a 2012, nacional e mundial [21].

Acredita-se que a quantidade de resíduo de bauxita armazenado no mundo seja superior a 2,7 bilhões de toneladas e que a taxa de geração seja de aproximadamente 120 milhões de toneladas por ano [22]. Considerando que a produção nacional de alumina em 2010 foi de 8 milhões de toneladas [21,23] é possível estimar que a quantidade de resíduo gerado ficou entre 8 e 20 milhões de toneladas.

Este material é armazenado em lagos especiais localizados ao redor das fábricas de alumínio. Os métodos de disposição mais comuns são sucintamente descritos a seguir.

O método úmido de disposição (ou método convencional) consiste em bombear a suspensão de sólidos para um “lago”, este processo é facilitado pela adição de grandes volumes de água. No lago, naturalmente ocorre uma segregação da fase sólida que decanta e o líquido alcalino sobrenadante é bombeado de volta ao processo. O custo para este tipo de armazenamento é elevado, pois além do estudo geológico do terreno e procedimentos de terraplenagem também é necessária à impermeabilização da área que receberá o resíduo, evitando qualquer risco de contaminação do solo ou do lençol freático.

No método de disposição chamado de seco ou semi-seco, a quantidade de água utilizada para facilitar o fluxo de RB é menor que aquela utilizada nos métodos úmidos. O resíduo com consistência mais pastosa é transportado com maior segurança, além do mais, o volume do passivo estocado é menor solicitando uma área para disposição menor. Outra vantagem sobre o método úmido é que o lago possui uma vida útil maior e pode ser mais facilmente reabilitado.

A Figura 2.2 apresenta um lago preparado para a disposição do RB. Além dos custos com terraplenagem, impermeabilização do local de disposição, a vida útil destes lagos é curta, normalmente entre 4 e 7 anos, e a reabilitação da região é um processo lento.



Figura 2.2 Área de disposição de lama vermelha da Alumar (Ilha de São Luís - Maranhão) [12].

No método de disposição conhecido como “*dry-stacking*” o material com teor reduzido de água é bombeado para áreas divididas em leitos de secagem que são preenchidos em estágios cíclicos à medida que secam. Este método permite diminuir a umidade por evaporação e/ou drenagem, reduzindo o volume de ocupação do terreno. Uma variação deste método é aquele no qual se emprega a secagem solar. O material é disposto nos leitos de secagem com profundidades mais baixas para facilitar a evaporação desde que tenha alta incidência solar.

O RB também pode ser disposto no centro da área destinada para este fim, de modo a formar um monte cônico eliminando desta maneira a necessidade de contenções, como barragens ou diques. Também proporciona um aumento na estabilidade do depósito e facilita a reintegração da área ao ambiente. Países como Japão e Itália que apresentam pouca área para depósito lançam o RB em grandes corpos hídricos, como rios ou oceanos. Devido ao impacto ambiental causado por esta prática este descarte foi quase completamente abolido, persistindo apenas em 7 refinarias [4,12].

As operações de gerenciamento muitas vezes, além de custosas, não são definitivas e a disposição inadequada do material pode provocar a contaminação das águas superficiais, águas subterrâneas e do solo, afetando a biodiversidade local. Adicionalmente, os custos associados ao manejo e disposição da lama vermelha representam uma grande parte dos custos de produção do alumínio [10, 13-15].

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de alumina, em consequência, se destaca como o terceiro maior gerador mundial de RB, por isso, existe uma grande preocupação com a quantidade de resíduo gerado. O uso do resíduo para a produção de materiais de construção, como a produção de cimentos, tem mostrado um potencial de consumo em quantidade satisfatória [11, 14-16].

2.1.4 Aplicações do Resíduo de Bauxita

Segundo Klauber e colaboradores, 243 patentes relacionadas à aplicação do resíduo de bauxita no setor da construção civil (cimentos, tijolos, blocos, agregados) foram depositadas entre 1964 e 2008 (Figura 2.3) representando 33% do total das patentes relacionadas a este tema [23]. A classificação foi feita baseando-se nas áreas que apresentam maior potencial de aplicação. Dentre todas as pesquisas pode-se citar a utilização do resíduo como matéria-prima para a construção civil [10, 14, 15, 17, 19, 24, 25, 31-34], indústria cerâmica [26-28], uso metalúrgico (extração de metais) [29], tratamento de superfícies, agricultura, remediação de solos, tratamento de efluentes, catalisador, pigmentos têxteis, adsorventes de metais pesados, recobrimento de aterros, pavimentação, etc [4, 12, 30].

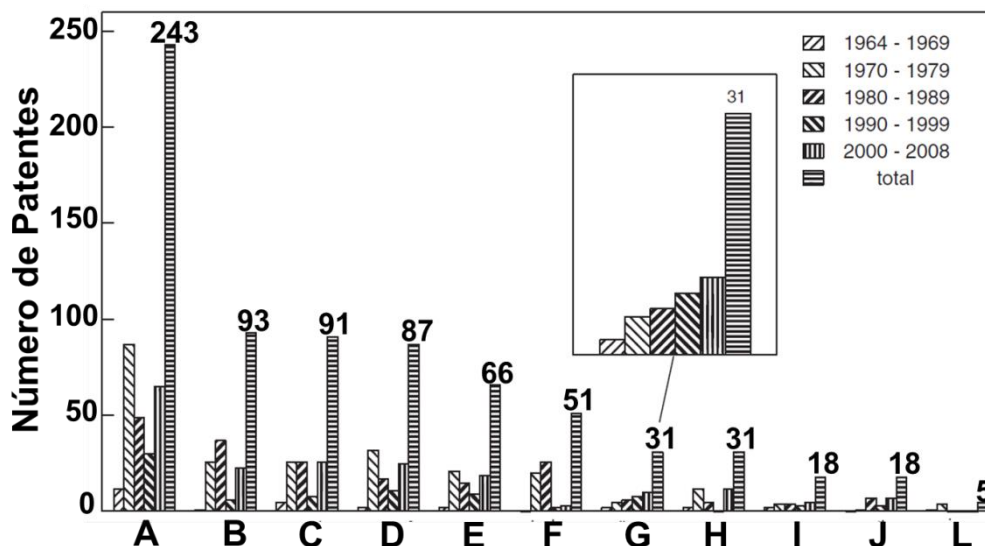


Figura 2.3 Número de patentes por década no período de 1964 a 2008 segundo a classificação de aplicação. Legenda **A**: construção civil; **B**: suporte de catalisador ou adsorventes; **C**: cerâmicas, plásticos, tintas ou pigmentos; **D**: tratamento de água residual; **E**: recuperação de metais majoritários (Fe, Ti, Al, Na); **F**: aditivos para a produção de aço e escória; **G**: correções de solos; **H**: purificação de gases; **I**: recuperação dos elementos minoritários; **J**: outros; **L**: aditivo minoritário em vários processos.

Observa-se que inúmeras pesquisas têm sido desenvolvidas visando o aproveitamento do RB, mas ainda nenhum processo apresentado na literatura se mostrou economicamente viável e eficaz, de modo que pudesse solucionar definitivamente este problema ambiental, principalmente, pelo elevado volume de resíduo gerado. A ênfase será dada nas pesquisas apresentadas a seguir por estarem inseridas no escopo deste trabalho. Sendo assim, o destaque deve ser dado aos seguintes trabalhos:

- SINGH, M. et al. (1996), avaliaram a possibilidade de preparação de diferentes tipos de cimentos especiais usando cal, resíduo de bauxita, bauxita, cinza volante

e gesso. Eles também estudaram o efeito de diferentes parâmetros de síntese, tal como variações nos teores de cada matéria-prima na formulação das farinhas e a influência das condições de queima (temperatura e tempo) na formação das fases e no desenvolvimento da resistência mecânica [14].

- SINGH, M. et al. (1997), descreveram a preparação de cimentos especiais contendo resíduo de bauxita como uma das matérias-primas e determinaram a influência do TiO_2 , presente no resíduo de bauxita, na formação de uma das fases deste cimento, o sulfoaluminato de cálcio, $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4(\text{C}_4\text{A}_3\text{S})$ [17].
- TSAKIRIDS, P. E. et al. (2004), investigaram a possibilidade de se adicionar 3,5% em peso de resíduo de bauxita proveniente da “Aluminum de Grece” (Grécia) como matéria-prima na preparação de clínquer de cimento Portland comum chamado de CP_{RB} . Este cimento foi comparado com outro, o CP_{Ref} , que foi preparado nas mesmas condições, mas empregando-se matérias-primas tradicionais. Embora em proporções diferentes, as fases de interesse foram formadas, como pode ser observado na Tabela 2.1. A argamassa de CP_{RB} mostrou resistência mecânica no mínimo igual ao CP_{Ref} . Com base nos resultados, pode-se observar que a adição de 3,5% de RB não prejudica a qualidade final do cimento sintetizado [19].

Tabela 2.1 Composição de fases do CP_{Ref} e do CP_{RB} [19].

Fases	$\text{CP}_{\text{Ref}}(\%-\text{p})$	$\text{CP}_{\text{RB}}(\%-\text{p})$
C_3S	63,5	61,9
C_2S	13,08	13,02
C_3A	6,8	6,4
C_4AF	9,8	11,8

- BALASUBRAMANIAN, S. e KUMAR, R. (2008) utilizaram o resíduo de Bauxita produzido pela MALCO (The Madras Aluminium Company Limited, Índia), como matéria-prima para a preparação de cimentos do tipo Portland. A bauxita, matéria-

prima utilizada para compensar a deficiência de óxido de alumínio e de ferro nas formulações de cimento, foi substituída pelo RB, uma vez que, a composição química deste resíduo é similar aquela apresentada pela bauxita utilizada nesta aplicação. Aqueles pesquisadores descobriram que a soda, remanescente do processo Bayer, é capaz de neutralizar os compostos a base de enxofre que estão presentes nos combustíveis de aquecimento do forno de preparação do clínquer, fazendo com que o cimento resultante tenha uma melhor qualidade [10].

- VANGELATOS, I. et al. (2009), baseando-se nos módulos químicos FSC, MS e MA utilizados pela indústria do cimento, formularam um cimento do tipo Portland comum empregando a ferroalumina oriunda do resíduo de bauxita, proveniente da “AluminiumHellas” (Grécia) como fonte de matéria-prima. O RB teve sua umidade reduzida para 32%, por processos de filtragem, e foi adicionado à farinha nas proporções de 1, 3 e 5%. O clínquer com 3% de RB foi o que mais se aproximou do clínquer de referência em relação à composição de fases. Os teores das fases C_3S e C_4AF aumentaram com o aumento da quantidade de RB adicionado, no entanto, observou-se uma queda na concentração de C_2S e C_3A . O desenvolvimento da resistência mecânica das argamassas com RB foi superior aquele das argamassas com o cimento de referência e este comportamento se reproduziu até em idades tão avançadas como 360 dias[15].

- DUVALLET et al. (2009), analisaram a possibilidade de se produzir um cimento de sulfoferroaluminato de cálcio contendo belita (C_2S FAB), utilizando-se como matéria-prima co-produtos industriais como o resíduo de bauxita, cinzas volantes, cinzas pesadas de caldeiras e de leiteo fluidizado em substituição parcial ou total de bauxita. As formulações dos clínqueres de C_2S FAB foram realizadas de modo a analisar a influência das diferentes proporções das fases C_4AF , C_2S , C_4A_3S no desenvolvimento da resistência mecânica e na estabilidade dimensional do material [31].

No país, foram encontrados dois artigos indexados referente à utilização do resíduo de bauxita na preparação de cimentos Portland, de autoria de RIBEIRO, D. V.; MORELLI, M. R. (2008) e MONTINI, M. et. al. (2009).

- RIBEIRO, D. V.; MORELLI, M. R. (2008), avaliaram a viabilidade em se adicionar o resíduo de bauxita como aditivo em cimento, observando a influência desta adição no tempo de pega do cimento Portland, além do índice de pozolanicidade do resíduo. Segundo a norma NBR 12653/92 (Materiais Pozolânicos), para um aditivo ser considerado pozolânico, este deve atender simultaneamente aos testes de índice de atividade pozolânica com cal (NBR 5751/92) e com cimento (NBR 5752/92). Ambos os testes medem a resistência à compressão uniaxial de corpos de prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro por 100 mm de altura, feitos de argamassa, conforme a NBR 5751/92 e devem atingir 6 MPa e 75% para serem satisfatórios. Neste trabalho, o RB atendeu às exigências químicas e físicas da NBR 12653, inclusive o resultado de índice de atividade pozolânica com cimento foi satisfatório, atingindo 79%, contudo, o índice com cal não atingiu ao menos 1 MPa. Devido à necessidade de atender a ambos os índices simultaneamente, o RB não pode ser considerado um material pozolânico. Mesmo assim, os autores sugerem que aplicações secundárias devam ser investigadas, um exemplo seria utilizá-lo como reboco onde as solicitações mecânicas são menores [32].

- MONTINI, M. et al. (2009), avaliaram o uso de RB, proveniente da “ALCOA” unidade de Poços de Caldas - MG (Brasil), como matéria-prima para produzir clínquer e também como aditivo pozolânico em formulações de cimento Portland. A formulação da farinha foi realizada levando-se em consideração os módulos químicos, e o teor de RB adicionado foi de 12%-p. O resíduo de bauxita não pôde ser considerado como material pozolânico, pois apresentou valores de atividade pozolânica com cal (I_{cal}) e com cimento ($I_{cimento}$) não condizentes com as exigências das normas brasileiras. Pelos difratogramas de raios-X observou-se a

formação das fases: C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF , que são aquelas que aparecem em clínqueres convencionais. Contudo, as linhas de difração característica da cálcia se apresentaram com intensidades significativas, o que mostra que as condições cinéticas e térmicas empregadas no processo de preparação não foram suficientes para o consumo completo de CaO . A cálcia livre pode ter prejudicado as propriedades mecânicas do cimento, uma vez que as argamassas não atingiram o limite mínimo exigido pela norma [33,34].

Diante destas evidências, levantou-se a hipótese de que a partir de pequenos ajustes na formulação da farinha de RB e nos parâmetros de preparação pode-se conseguir condições cinéticas e termodinâmicas adequadas para formar clínquer com resistência à compressão condizente com as exigências da norma brasileira.

2.2 Cimento Portland

O Cimento Portland, conhecido pela sigla CP, é um dos materiais mais utilizados na construção civil. É um pó fino, com propriedades hidráulicas e aglomerantes formado por várias fases do sistema ternário $CaO-Al_2O_3-SiO_2$. Estas fases, quando em contato com a água reagem formando hidratos que possuem uma estrutura capaz de interligar as diferentes partes, consolidando o corpo e conferindo propriedades mecânicas ao material em temperatura ambiente [35].

O Cimento Portland é obtido pela moagem de **clínquer Portland** com adições e misturado com proporções adequadas de gesso com a finalidade de se regular o tempo de início de hidratação dos componentes do cimento.

As matérias-primas utilizadas para a fabricação do clínquer de cimento Portland devem conter em sua composição química os óxidos CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Industrialmente, ele pode ser obtido através da sinterização de rochas carbonáticas e argilosas. Pequenas quantidades de minério de ferro e bauxita podem ser adicionadas para correção de teores dos óxidos de ferro ou de alumínio [33,36].

2.2.1 Clínquer de Cimento Portland

O clínquer de cimento Portland é composto por mais de uma fase do sistema cálcia-sílica, pelo aluminato tricálcico e pela fase ferrita. Os constituintes mais importantes, já em ordem decrescente de concentração são: $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ e $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Estas fases geralmente são simbolizadas como C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF , respectivamente, seguindo a nomenclatura utilizada para cimentos. As características finais dos CPs podem ser relacionadas com os teores de cálcia, sílica, alumina, ferrita e impurezas que são encontradas nas matérias-primas. O excesso ou a ausência de determinado composto influencia na formação das fases o que pode provocar uma inconsistência nas propriedades do cimento. Por exemplo, uma mistura com elevado teor de calcário ou com problemas no processo de fabricação, que podem estar relacionados tanto com a homogeneização insatisfatória das matérias-primas quanto com as condições de queima insuficiente, produzirá concentrações de cal livre durante a clinquerização, que permanecerão no produto final. Desta maneira, o CaO livre compromete o desenvolvimento das propriedades características do material [36-38].

A mistura das matérias-primas finamente moídas, dosadas e homogeneizadas, antes de qualquer tratamento térmico, é conhecida como farinha ou cru pelo vocabulário da indústria cimenteira. Esta mistura atravessa um forno rotativo de grande comprimento, dentro do qual a temperatura chega a alcançar 1450°C [35, 36, 39].

A preparação das matérias-primas (moagem, dosagem e homogeneização) tem um papel muito importante na cinética das reações de clinquerização, pois a perfeita combinação dos elementos formadores dos componentes do clínquer depende destes procedimentos.

Não existem normas rígidas que estabeleçam a finura ideal da mistura, ela é determinada empiricamente a partir da combinação entre o sistema de fornos da planta e o conjunto de matérias-primas disponíveis. A faixa ideal de distribuição do

tamanho de partículas evita que as partículas finas sejam arrastadas pelos gases de escape e o alto consumo de combustível, uma vez que as partículas mais grosseiras são menos reativas. Desta maneira, considera-se que o tamanho máximo de minerais de sílica, argilas e carbonatos seja de 63, 50 e 125 μm , respectivamente [39].

Para se controlar a composição química da mistura de matérias-primas e conseqüentemente do clínquer alguns parâmetros químicos são utilizados pela indústria visando manter a homogeneidade da produção e atender os requisitos de qualidade. Entre os mais utilizados pela indústria nacional listam-se o Fator de Saturação de Cal (FSC), Módulo de Alumina (MA) e Módulo de Sílica (MS), basicamente relacionados às relações entre as quantidades de cal (CaO), sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3). A Tabela 2.2 apresenta as equações e a faixa de valores ideais, expressos em porcentagens ponderais, para os módulos químicos [35,39-41].

Tabela 2.2 Principais parâmetros químicos e seus valores ideais para controle da composição e qualidade do clínquer.

Parâmetros	Equações	Faixa de valores	Valor ideal
FSC	$FSC = \frac{CaO.100}{2,8.SiO_3 + 1,2.Al_2O_3 + 0,65.Fe_2O_3}$	90 a 99	94
MS	$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	1,2 a 4	2,4 a 2,7
MA	$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$	1 a 4	1,4 a 1,6

Pela equação do FSC (Tabela 2.2) observa-se que este módulo determina a quantidade máxima de CaO que poderá reagir com os outros óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Misturas com alto valor de FSC são mais difíceis de queimar, consomem mais combustíveis podem gerar CaO livre. Este parâmetro também determina o

teor de formação de C_3S no clínquer, baixo valor de FSC leva a formação de um clínquer com baixo teor de alita. Estas características são otimizadas quando esta relação se apresenta próximo de 94.

Também pode ser observado que a equação para o módulo de sílica relaciona o teor de SiO_2 com a soma Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Desta maneira, este parâmetro tem forte controle no aparecimento da fase líquida. Um aumento no seu valor provoca um aumento no teor dos silicatos e com isso uma diminuição na quantidade de fase líquida composta por C_3A e C_4AF exigindo um maior consumo de energia durante o processo de clinquerização. Já o módulo de alumina, MA, determina a relação de quantidades de aluminato e ferroaluminato tetracálcico a serem formados no clínquer, bem como o teor de fase líquida. Os valores ótimos para uma boa queima se encontram na faixa de 1,4 a 1,6. Um MA alto acarreta um aumento na proporção dos aluminatos e, como aumenta a viscosidade da fase líquida, dificulta a cinética das reações.

Através destas relações pode-se perceber que apenas os quatro óxidos mais importantes, os que contribuem para a formação das fases principais, entram no controle químico de clínqueres industriais. Sendo assim, considera-se que este cálculo seja apenas uma aproximação da composição ideal, uma vez que desprezam a presença dos óxidos minoritários, as substituições iônicas nas fases sólidas bem como outras reações que podem ocorrer durante o processo de clinquerização.

Por isso, técnicas de análises qualitativas e quantitativas das fases formadas também são utilizadas com a finalidade de se controlar o processo de fabricação do clínquer e desta maneira, poder direcionar a produção e obter-se um material com características específicas e homogêneas.

O processo de clinquerização constitui-se numa das etapas mais importantes na preparação do cimento Portland, pois nela ocorrem às reações físico-químicas de transformação gerando as fases finais do cimento. Estas reações ocorrem por meio de fenômenos de difusão iônica entre os sólidos iniciando-se aproximadamente a $700^{\circ}C$. Em temperatura mais elevada, próximas

de 1300°C, forma-se uma fase líquida constituída por aluminatos e ferroaluminatos de cálcio acelerando as reações de difusão. A Tabela 2.3 descreve a sequência das reações que ocorrem em cada faixa de temperatura durante o processo de clínquerização [35-41].

Tabela 2.3 Principais reações do processo de clínquerização em função da temperatura.

Faixa de Temperatura (°C)	Reações do processo de clínquerização
100-200	- Liberação de água livre.
500-700	- Desidroxilação dos argilo-minerais; - Transformações polimórficas do quartzo de α para β .
700-900	- Decomposição dos carbonatos com liberação de CO_2 ; - Primeiras reações de estado sólido: - Formação dos aluminatos e ferroaluminatos de cálcio (C_{12}A_7 e C_2AF); - Início da formação do C_2S ; - Conversão do quartzo- β em cristobalita.
900-1200	- Conversão dos ferroaluminatos e aluminatos em C_4AF e C_3A ; - Formação de mais C_2S a partir da sílica e cal remanescentes.
1200-1350	- Início da cristalização do C_3S a partir de cristais pré-existentes de C_2S e cal livre; - ~1280°C inicia-se a formação da fase líquida a partir dos aluminatos e ferroaluminatos de cálcio.
Superior a 1350	- Desenvolvimento dos cristais de C_3S .

O clínquer sai do forno a uma temperatura aproximada de 1250°C e sofre um tratamento no resfriador industrial, para reduzir rapidamente a sua temperatura para 70-50°C. O processo de resfriamento influencia na proporção entre as fases, uma vez que nessa etapa, ocorre a manutenção das fases formadas em condições fora de equilíbrio.

A Figura 2.4 apresenta o esquema da preparação à distribuição dos cimentos [42].

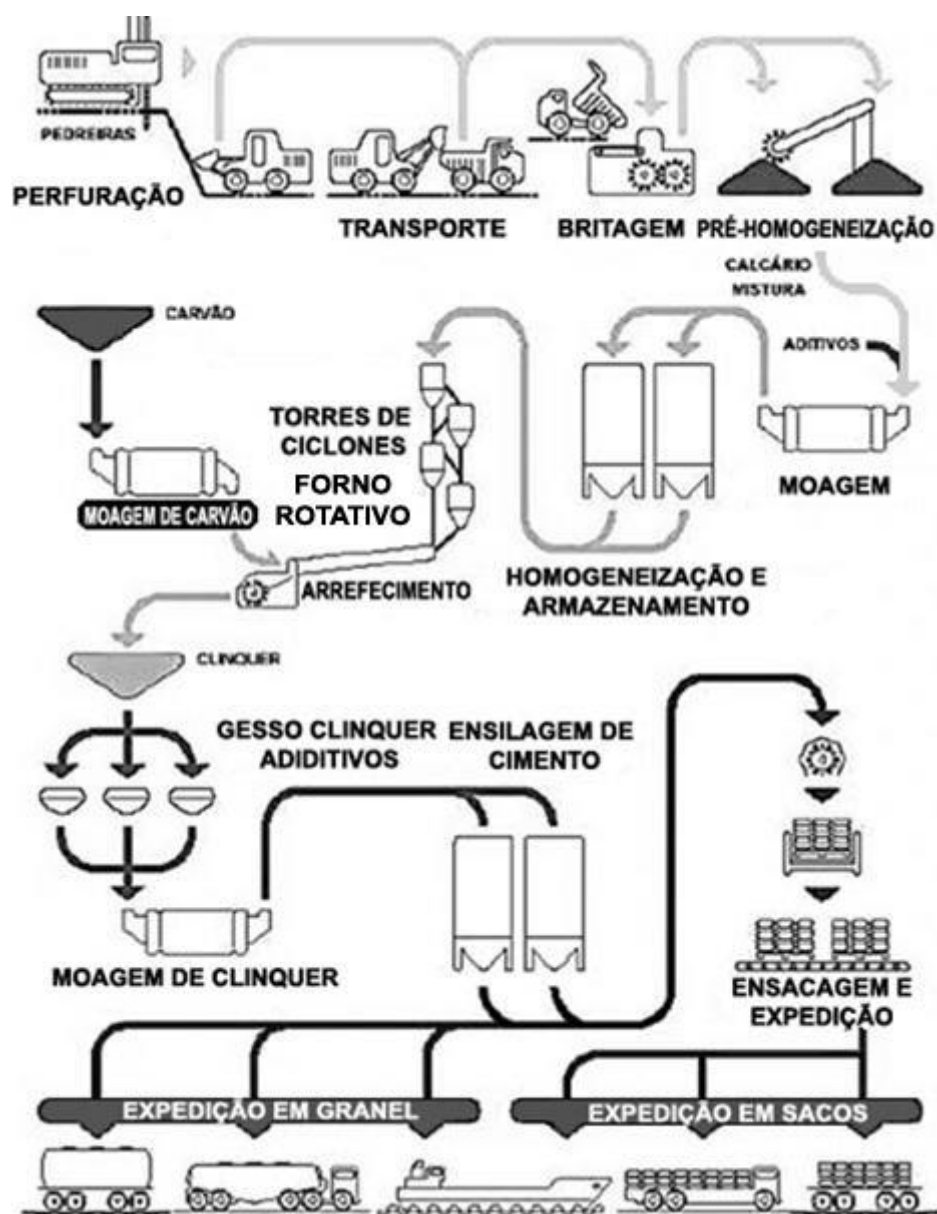


Figura 2.4 Esquema da preparação a distribuição dos cimentos [42].

2.2.2 Formação de Fases

As propriedades mecânicas do cimento Portland estão intrinsecamente relacionadas à composição química do clínquer, em especial à concentração dos silicatos de cálcico que representam quase 70% do teor de fases. A Figura 2.5

apresenta o diagrama binário de fases do sistema CaO-SiO_2 . Dentre todas as fases deste sistema, o C_3S e C_2S são as que aparecem no cimento do tipo Portland.

Como citado anteriormente, o silicato tricálcico, C_3S é o principal constituinte do clínquer de cimento Portland apresentando-se com cerca de 50 a 70% em peso. Sua estrutura cristalina é definida pela presença de tetraedros independentes de SiO_4 unidos por cátions intersticiais de cálcio e contem em média 73,7% de CaO e 26,3% de SiO_2 [35]. O diagrama (Figura 2.5) mostra a formação de C_3S pela combinação do C_2S com o CaO acima de 1250°C . O C_3S apresenta-se sob formas polimórficas e recebe o nome genérico de alita [35].

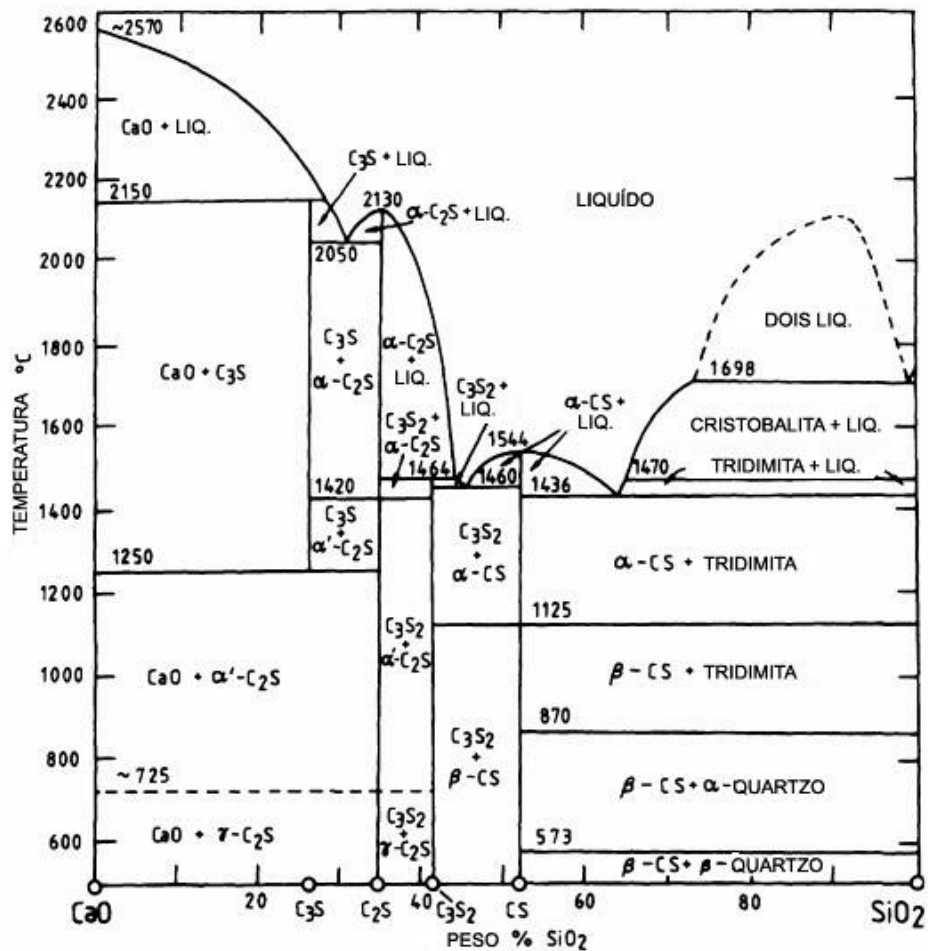
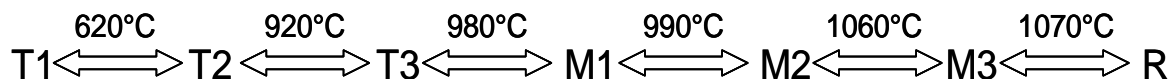


Figura 2.5 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema CaO-SiO_2 [35].

Num sistema puro à temperatura ambiente o C_3S é metastável e tem uma estrutura triclinica. Quando submetido a variações de temperatura o composto puro apresenta uma série de transições de fases reversíveis, conforme mostrado a seguir:



Em que T, M e R representam os sistemas cristalinos triclinico, monoclinico e romboédrico, respectivamente. Quando resfriado a temperatura ambiente, o composto puro assume a forma T1, contudo, em clínqueres industriais devido à incorporação de outros íons, por substituição, normalmente, em temperatura ambiente, a estrutura se aproxima de M1, M3 ou mesmo uma mistura de M1 e M3.

A Tabela 2.4 apresenta dados cristalográficos referentes aos polimorfos do C_3S , incluindo parâmetros de cela e grupos espaciais [35].

Tabela 2.4 Dados cristalográficos de polimorfos dos cristais de C_3S .

Polimorfo	Grupo Espacial	Parâmetros de célula					
		a (nm)	b (nm)	c (nm)	α (°)	β (°)	γ (°)
Pseudoestrutura	R3m	0,700		2,50			120
R (a 1200°C)	R3m	0,7135		2,5586			120
R (estabilizado com Sr)	R3m	0,70567		2,4974			120
M3 (estabilizado com Mg)	Cm	3,3083	0,7027	1,8499		94,12	
M3	Cm	1,2235	0,7073	0,9298		116,31	
T1	P1	1,176	1,424	1,372	105,5	94,3	90

A Figura 2.6 mostra intervalos de difração de padrões difratométricos característicos de clínqueres contendo alitas T1, M3, M3+M1 e M1. Observa-se que os principais picos difratam entre 32 e 33°. A identificação da estrutura cristalina baseando-se apenas nestes picos pode levar a interpretação errônea,

principalmente se a estrutura for M1 ou M3. Neste caso, os picos de difração que aparecem na região 51 e 52° podem ajudar na interpretação [35].

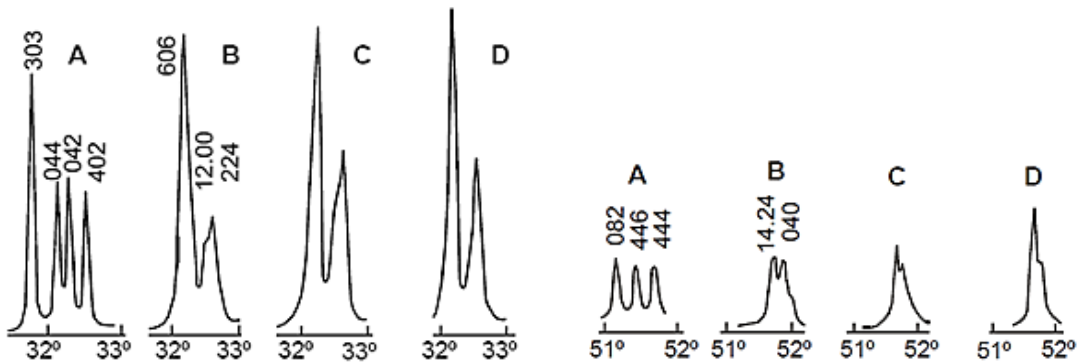


Figura 2.6 Intervalos dos padrões difratométricos de: (A) modificação T1 de C_3S a 605°C; (B), (C) e (D) clínqueres contendo respectivamente, alitas M3, (M3+M1) e M1.

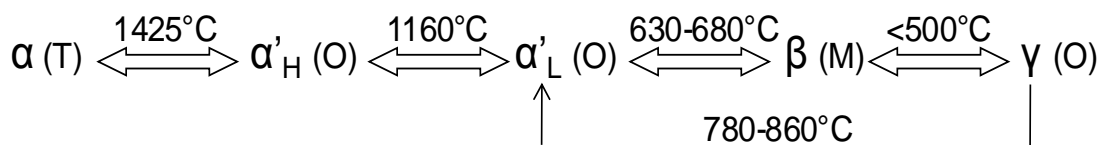
As linhas de difração destes polimorfos já foram bastante analisadas, contudo, na prática a identificação dos polimorfos por difração de raios-X é dificultada devido à sobreposição dos picos da alita com os picos dos outros compostos. A alita pode apresentar entre 3 e 4% de impurezas substitucionais na rede cristalina sem que ocorram modificações na sua simetria. As substituições mais significativas são: Ca^{2+} por Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Fe^{3+} e de Si^{4+} por Al^{3+} , P^{5+} e S^{6+} [35-38, 43].

Basicamente, C_3S pode aparecer com 3 morfologias distintas denominadas idiomórfica, subdiomórficas e xenomórficas dependendo das condições de clinquerização. Na morfologia idiomórfica os cristais são tabulares com seções transversais hexagonais indicando que as condições de clinquerização (tempo e temperatura) foram satisfatórias. A morfologia xenomórfica é denominada quando os contornos dos cristais possuem reentrâncias e saliências. Entre ambos os extremos ocorrem às formas subdiomórficas [35, 43, 44].

Dentro dos cristais de alita também podem ser observados inclusões de belita, CaO livre e periclásio. Estas inclusões também podem ser correlacionadas com as etapas do processo, como por exemplo, as inclusões de belita podem indicar um baixo fator de saturação de cal ou reação de clínquerização incompleta. [43].

Além de reagir rapidamente com a água, a alita exerce maior influência no desenvolvimento da resistência mecânica em todas as idades do cimento. Durante a queima no forno rotativo, o C_3S é formado em temperaturas próximas a 1400°C . A alita é um composto metaestável e tende a se decompor, reações eutetóide, em CaO e C_2S em temperaturas inferiores (1250°C), durante o resfriamento.

O segundo constituinte majoritário do clínquer, de 15 a 30%-p, é o silicato dicálcico que se apresenta na forma de solução sólida e recebe o nome de belita. É o primeiro silicato cálcico formado no forno rotativo, no qual toda a sílica presente reage para formar C_2S , a 1200°C , e é uma fase estável desde a temperatura ambiente até ao seu ponto de fusão de 2130°C (Figura 2.5). Apresenta cinco formas polimórficas bem definidas, conforme segue:



T: Tetragonal; O: Ortorrômbico; M: Monoclínico.

A fase estabilizada depende das condições de resfriamento e da presença dos óxidos (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O , SO_3 , P_2O_5 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , BaO , entre outros) dissolvidos em sua estrutura cristalina. No processo convencional, a fase polimórfica predominantemente formada é a $\beta\text{-C}_2\text{S}$ de estrutura monoclínica que pode conter de 4 a 6% de óxidos substituintes ou impurezas, sendo os principais Al_2O_3 e Fe_2O_3 [35, 36, 45, 46].

A Figura 2.7 mostra o perfil difratométrico, entre 2θ igual a 30° e 35° , de padrões característicos da fase C_2S que aparecem, observa-se que os principais picos de difração característicos desta fase acontecem junto com a alita [22].

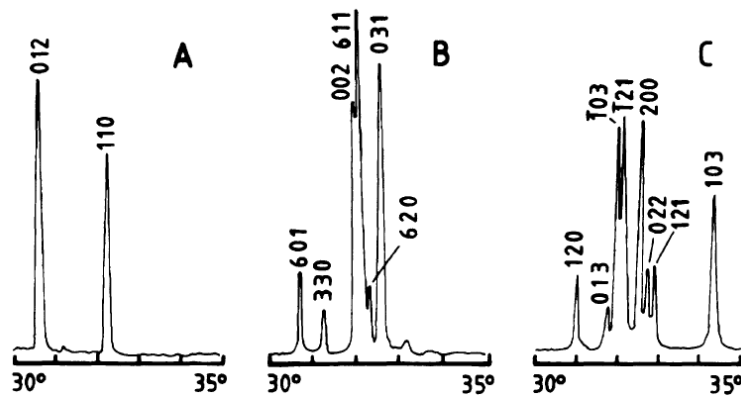


Figura 2.7 Intervalo dos padrões difratométricos característico dos polimorfos (A) α - C_2S a $1500^\circ C$, (B) $\alpha'L$ - C_2S a $1000^\circ C$ e (C) β - C_2S .

Os cristais de C_2S podem aparecer sob a forma de esferas com contornos bastante regulares que podem ser substituídas por formas com reentrâncias e saliências semelhantes a dedos conhecidas como digitadas. A digitação dos cristais deve-se a instabilidade originada pelas condições de resfriamento lento. Quando o resfriamento é extremamente lento, pode ocorrer a transformação do β - C_2S em γ - C_2S provocando a pulverização do clínquer devido ao aumento de volume de até 12%.

A hidratação desta fase ocorre devido a vazios intersticiais causados por uma estrutura irregular, todavia a belita é menos reativa que a alita, pois seus vazios são menores. Como esta fase reage lentamente com a água, sua contribuição para a resistência mecânica ocorre nas idades mais avançadas do cimento.

A Figura 2.8 apresenta o diagrama de equilíbrio do sistema binário CaO - Al_2O_3 . O aluminato tricálcico C_3A é o único aluminato formado no cimento Portland e se funde incongruentemente a $1542^\circ C$ [35].

Embora, o C_3A tenha um importante papel na resistência dos cimentos em ambientes corrosivos, sua principal contribuição é, juntamente com o C_3S , conferir resistência mecânica inicial, pois reage rapidamente com a água, conferindo a pega do cimento. O teor de C_3A que aparece em clínqueres industriais pode variar entre 0 e 10%-p. Geralmente, este composto possui estrutura cristalina cúbica ou ortorrômbica e as modificações polimórficas acontecem devido a variação composicional e não pela influência da temperatura. Sua estrutura cristalina pode conter como óxidos substituintes, em proporções de até 10% em peso, Fe_2O_3 , MgO , SiO_2 , TiO_2 , Na_2O e K_2O , entre outros; sendo que, a incorporação de elementos alcalinos pode levar a modificações na sua simetria.

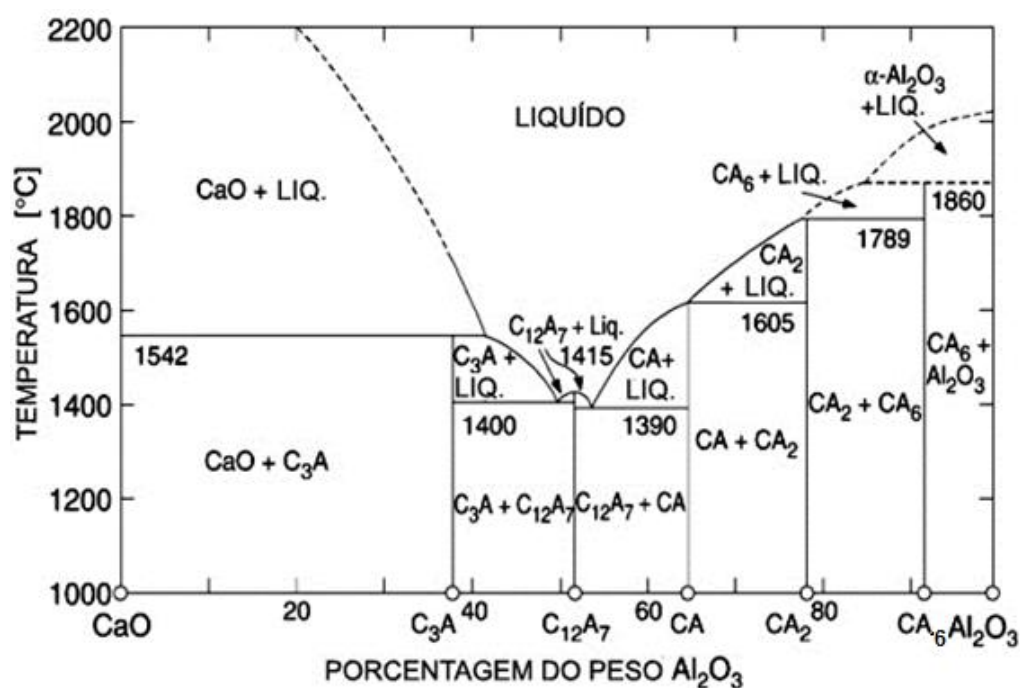


Figura 2.8 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário $CaO-Al_2O_3$.

O Na^+ pode ser incorporado na estrutura cristalina do C_3A pela substituição do Ca^{2+} , um segundo íon Na^+ entra num interstício formando uma solução sólida de fórmula geral $Na_{2x}Ca_{3-x}Al_2O_6$ [35, 43, 47, 48]. A substituição ocorre sem que ocorram mudanças na estrutura cristalina cúbica a o limite de 1% de Na_2O ou o

equivalente alcalino ($\text{Na}_2\text{O} + 0,64\text{K}_2\text{O}$). Valores superiores a esse levam a uma série de variações na estrutura do C_3A . Na ausência de outros íons ou óxidos, o limite máximo de substituição de Na_2O no C_3A é de 5,7%.

A Tabela 2.5 apresenta as variações no sistema cristalino do C_3A em função da adição, como solução sólida, de diferentes teores de Na_2O para a fórmula geral $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{3-x}\text{Al}_2\text{O}_6$. Clínqueres industriais normalmente contêm formas de aluminato de cálcio cúbico ou ortorrômbico, isoladas ou combinadas [35, 43, 47, 48].

Tabela 2.5 Modificações na estrutura do C_3A em função da adição de Na_2O de formula $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{3-x}\text{Al}_2\text{O}_6$.

Teor de Na_2O (%-p)	Valor de x	Designação	Sistema Cristalino	Grupo Espacial
0-1,0	0-0,04	C_I	Cúbico	$\text{Pa}3$
1,0-2,4	0,04-0,10	C_{II}	Cúbico	$\text{P}2_13$
2,4-3,7	0,10-0,16	$\text{C}_{II} + \text{O}$	-	-
3,7-4,6	0,16-0,20	O	Ortorrômbico	Pbca
4,6-5,7	0,20-0,25	M	Monoclínico	$\text{P}2_1/a$

Em observações microscópicas feitas em seções polidas, observou-se que a fase cúbica é formada por cristais mais uniformes que variam de xenomórfico a retangular e a forma ortorrômbica é conhecida por ser prismática ou às vezes mais alongada e de coloração mais escura.

A Figura 2.9 mostra três segmentos de difratogramas representando amostras com diferentes teores de Na_2O .

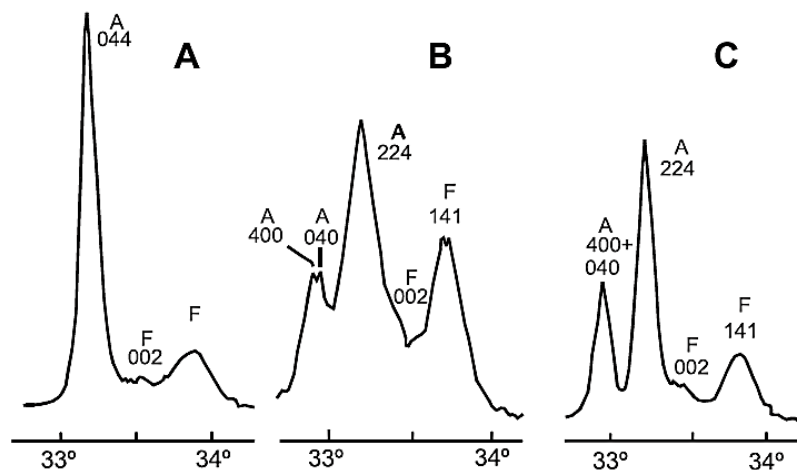


Figura 2.9 Perfil difratométricos do C_3A (A) cúbico, (B) ortorrômbica e (C) as modificações pseudotetragonal do aluminato fase. Picos marcados A e F são devidas a fases de aluminato e ferrita, respectivamente.

Observa-se que os picos principais do C_3A , marcado por A, difratam entre 33 e 34° próximos daquelas características das fases C_3S e C_2S , nessa região, também ocorre à difração da fase ferrita, marcado no difratograma pela letra F. O aluminato de cálcio cúbico é caracterizado pela presença de um pico mais intenso em aproximadamente 33,2°. No aluminato de cálcio com estrutura ortorrômbica entre 2θ igual a 32,9 e 33° aparece um pico duplicado com intensidade mais baixa e nota-se que os picos possuem um perfil mais alargado. Os parâmetros de cela para a forma cúbica são $a=1,5263$ e para a forma ortorrômbica $a=1,0874$, $b=1,0860$ e $c=1,5120$ [35, 47-49].

A brownmillerita é a denominação dada ao ferroaluminato tetracálcico, o C_4AF , também designado na indústria do cimento por ferrita. Essa fase é outra minoritária em cimentos Portland e aparece na faixa de temperatura entre 1100 e 1250°C. Esta fase é a responsável pelo desenvolvimento da resistência à corrosão química e pela coloração acinzentada do clínquer. Em temperaturas próximas de 1300°C ocorre uma reação entre o C_4AF e o C_3A e inicia-se a formação de uma fase líquida. A presença desta fase líquida é importante para o processo de

clinkerização, acelerando a difusão iônica no meio e favorecendo a formação do C_3S [35-37, 43].

No clínquer comum, esse composto ocorre em proporções variáveis com teores médios entre 10 e 12%-p, apresentando teores de 46,1% de CaO , 21,0% de Al_2O_3 e 32,9% de Fe_2O_3 quando puro. Elementos como o Mg^{2+} , Si^{4+} e Ti^{4+} ou Mn^{3+} podem ser incorporados na estrutura do C_4AF [35].

A Figura 2.10 mostra parte da projeção da superfície líquidus do diagrama de equilíbrio do sistema ternário $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$. Observa-se que existe uma larga faixa de composições possíveis com a combinação destes óxidos, linhas marcadas com traços transversais indicam soluções sólidas, devido à capacidade do aluminato de cálcio incorporar o Fe em sua rede cristalina. A fase ferrita com a fórmula $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$ pode ter composições com x variando entre 0,48 e 0,7. Se CaO também está presente, x é fixado em 0,48 e a composição se aproxima de C_4AF . Considera-se que esta seja a composição mais estável, por isso, é a utilizada para representar a solução sólida como um todo [35].

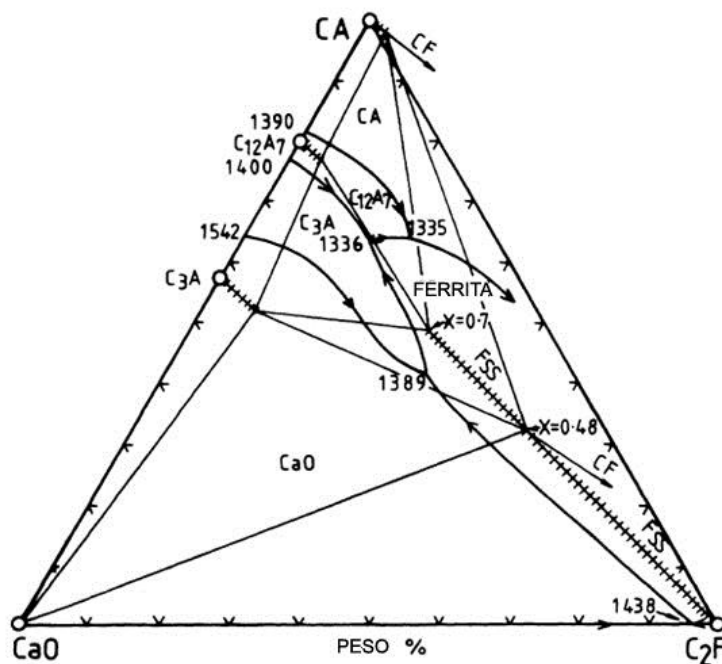


Figura 2.10 Parte do sistema $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$. Linhas marcadas com traços transversais indicam soluções sólidas.

Os compostos desta série possuem estrutura ortorrômbica e os padrões difratométricos quase não apresentam sobreposições com os demais compostos do clínquer, desta maneira, são facilmente identificados nas análises por difração de raios-X. A Tabela 2.6 apresenta parâmetros de cela e o grupo espacial para algumas variações da fórmula $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$ de estrutura ortorrômbica.

Tabela 2.6 Dados cristalográficos para as ferritas pertencentes a fórmula geral $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$.

Valor de x	Parâmetros de célula			Grupo Espacial
	a (nm)	b (nm)	c (nm)	
0	0,55980	1,47687	0,54253	Pcmn
0,285	0,5588	1,461	0,5380	lbm2
0,36	0,5583	1,458	0,5374	lbm2
0,50	0,55672	1,4521	0,5349	lbm2
1	0,541	1,445	0,523	lbm2

Em superfície polida, o C_4AF apresenta ao microscópio óptico coloração opaca a brilhante. Quando a fase intersticial se apresenta cristalizada, os cristais de C_4AF normalmente são tabulares, mas também podem se apresentar como prismáticos, dendríticos ou fibrosos.

A cal livre (CaO) é um componente indesejável no clínquer em teores superiores a 2%, pois reage com a água formando o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que é uma fase expansiva que pode danificar a estrutura e comprometer o desempenho do corpo. Sob condições lentas de resfriamento o C_3S se decompõe em C_2S e CaO , portanto, a coexistência destes dois compostos apresenta um indicativo de condições inadequadas do processo de clínquerização, principalmente em relação ao resfriamento. Sendo assim, a medida do teor de cal livre é utilizada como procedimento no controle de qualidade do clínquer [37].

2.2.3 Hidratação do Cimento Portland

Transformações químicas e físicas ocorrem quando o cimento entra em contato com a água. Estas transformações, resultante do processo de hidratação do cimento, são as responsáveis pelas propriedades desenvolvidas pela pasta endurecida. As várias fases do cimento se hidratam desenvolvendo estruturas rígidas que conferem ao material resistência mecânica. Este endurecimento promovido pelo processo de hidratação é conhecido como endurecimento hidráulico, em que ocorre a dissolução dos íons seguida da precipitação dos hidratos [35, 50].

Assim, para se compreender melhor como as propriedades do material cimentício, mais precisamente dos cimentos Portland, se desenvolvem tem-se primeiramente, que considerar as reações que ocorrem nos cimentos anidros quando estes são misturados com a água. Estas reações também podem ser influenciadas pela presença de impurezas introduzidas quando se utiliza resíduos sólidos na preparação do clínquer. Por isso, o conhecimento destes processos é importante para o desenvolvimento tecnológico de novas matrizes cimentícias, principalmente, aquelas compostas por resíduos.

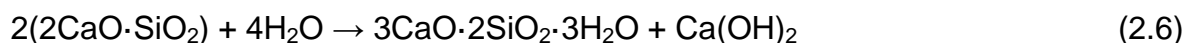
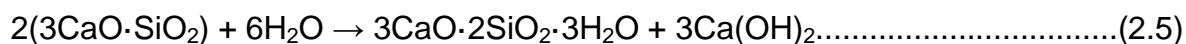
O mecanismo de hidratação inicialmente envolve processos de dissolução e precipitação. Primeiro, a dissolução dos compostos anidros em componentes iônicos, e a precipitação dos hidratos devido à baixa solubilidade. Esse processo é dominante nos estágios iniciais, devido à disponibilidade de espaço na pasta. Num estágio seguinte, tem-se o processo topoquímico ou hidratação do estado sólido, em que a hidratação ocorre na superfície do grão anidro, ocorrendo uma redução progressiva do tamanho do grão [35, 50-52].

O processo de hidratação é complexo, pois é influenciado pela composição de fases cristalinas que constituem o cimento. Estas fases reagem com a água em tempos diferentes proporcionando ao material característica reológica e mecânica distinta, pois compostos hidratados que se formam durante este processo possuem estrutura cristalina e estabilidade termodinâmica diferente. O calor de

hidratação gerado na hidratação completa de um cimento é o somatório dos calores gerados na hidratação das fases individuais do cimento, ponderados pelos teores das fases. Portanto, o tipo e a quantidade dos hidratos formados inicialmente terão uma forte dependência da composição mineralógica do cimento. Mas o tamanho do cristal e das partículas, as imperfeições, a área específica, a presença de adições, a temperatura de queima do clínquer, também são fatores que podem influenciar no processo e a ação sinérgica de todos eles precisa ser considerada nos estudos de hidratação.

Durante a hidratação dos silicatos de cálcio, alita (C_3S) e belita (C_2S), ocorre a formação simultânea dos silicatos cálcicos hidratados denominados genericamente por CSH e portlandita ($Ca(OH)_2$ ou CH). O tempo de reação, os teores de adição no cimento, a temperatura e a razão água/cimento agem sobre a cristalinidade e a morfologia destes hidratos.

A hidratação completa do C_3S e C_2S geram compostos de composição $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$, ou seja, $C_3S_2H_3$, como mostrado nas reações das Equações 2.5 e 2.6, respectivamente [35, 50-52].



O hidróxido de cálcio, além de não contribuir para a resistência mecânica do cimento é uma fase que facilmente se solubiliza provocando a lixiviação ou a carbonatação da estrutura comprometendo as propriedades mecânicas do material em idades avançadas.

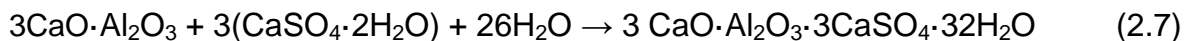
Pelas reações estequiométricas, percebe-se que na hidratação completa da alita são produzidos 61% de $C_3S_2H_3$ e 39% de $Ca(OH)_2$, enquanto que a belita gera 82% de $C_3S_2H_3$ e 18% de $Ca(OH)_2$. Pode-se perceber que um cimento com maior teor de belita geraria menos portlandita apresentando maior resistência mecânica e melhor durabilidade final do que os convencionais [35, 50-52].

Contudo, a taxa de hidratação deste cimento seria baixa prejudicando o ganho de resistência inicial. Por isso, os cimentos convencionais são predominantemente compostos pela fase alita.

Das fases do cimento, o C₃A geralmente é aquela que reage mais rapidamente com a água podendo formar uma família de hidratos que podem ser classificados em estáveis: Ca(OH)₂, C₃AH₆, γ-Al(OH)₃, gipsita e γ-AH₃e metaestáveis: C₄AH₁₉, C₂AH₆e C_{2x}AH_x. Os hidratos termodinamicamente metaestáveis com o decorrer do tempo de hidratação se convertem na estrutura cúbica C₃AH₆, também conhecida como hidrogranada [35, 48, 50-52].

Essas reações resultam em uma pega instantânea (enrijecimento imediato) dificultando a trabalhabilidade de um concreto ou argamassa. O C₃A apresenta uma grande solubilidade, mas na presença de sulfatos essa solubilidade é diminuída, tendo como principais produtos dessa hidratação a etringita (C₆AS₃H₃₂ ou 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O) e o monossulfato de cálcio (C₄ASH₁₆₋₁₉ ou 3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·16H₂O). Sendo assim, o gesso é adicionado para evitar a hidratação precoce da estrutura [50-52].

A etringita é o primeiro hidrato a se cristalizar (formação de um pico de calor Figura 2.11) devido à elevada relação sulfato/alumínio no início da hidratação. Depois de a gipsita ter sido consumida e se ainda houver C₃A, a etringita torna-se instável convertendo-se em monossulfato de cálcio (terceiro pico de calor Figura 2.11). A reação de formação da etringita pode ser representada pela equação 2.7:



A reatividade do C₃A na hidratação do cimento Portland é influenciada não só pela presença ou não de sulfatos na reação, mas também, pelo tipo de estrutura cristalina formada durante o resfriamento após a clinkerização. Os cristais gerados num resfriamento lento são maiores e com arranjo cristalográfico

mais ordenado o que aumenta a sua solubilidade, sendo assim, a reatividade do C_3A na hidratação é maior quanto menor for a taxa de resfriamento do clínquer.

A presença de álcalis também afeta a reatividade do C_3A , uma vez que devido à incorporação destes elementos como solução sólida ocorre mudanças na estrutura cristalina desta fase de cubica para ortorrômbica. Existem, na literatura técnica, duas correntes contraditórias de abordagem sobre a reatividade de cada forma de C_3A . Alguns pesquisadores acreditam que a forma cristalina ortorrômbica é a mais reativa, enquanto outros defendem o contrario. Contudo, existe o consenso de que a reatividade destas fases muda na presença de sulfatos [48].

A hidratação do C_4AF também é influenciada pela presença da gipsita gerando um produto similar à etringita [35,50-52].

A Figura 2.11 apresenta detalhadamente cada estágio da evolução de calor em função do tempo de hidratação de um típico cimento. Este processo pode ser dividido em 5 estágios: (I): estágio inicial ou período de pré-indução; (II): Período de indução; (III): Período de aceleração; (IV): Período de desaceleração e (V) Estágio final [48, 51].

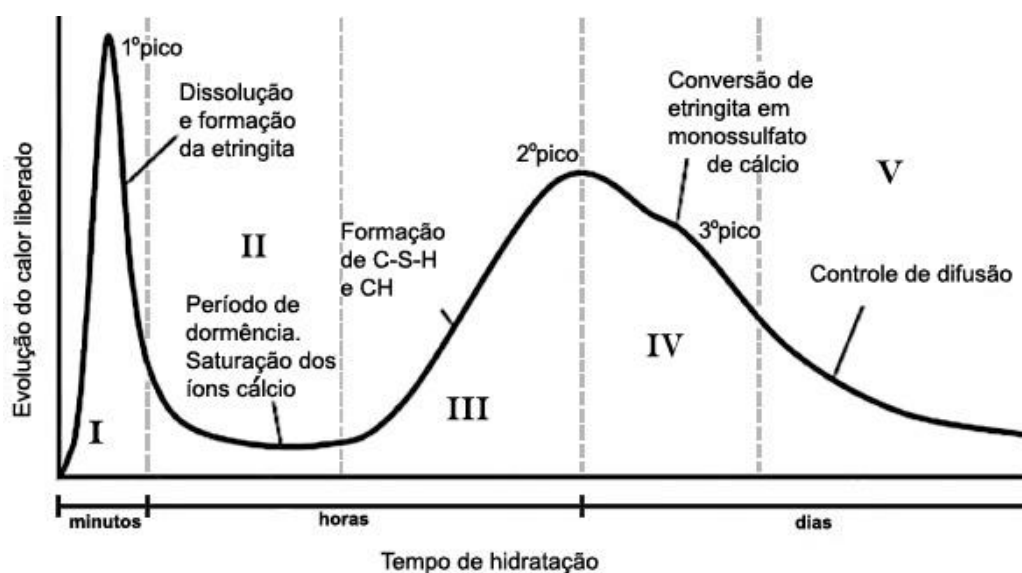


Figura 2.11 Estágios da hidratação segundo a evolução do calor gerado na hidratação [51].

No início da hidratação uma solução iônica formada por K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e SO_4^{4-} é formada devido a dissolução das fases anidras. O C_3A e o C_4AF reagem com os íons sulfato disponíveis formando pequenas agulhas de etringita na superfície do grão de cimento e os silicatos de cálcio (principalmente C_3S) hidratam-se com uma velocidade baixa formando um gel amorfo de CSH. O primeiro pico exotérmico pode ser observado nos primeiros 20 minutos após o cimento entrar em contato com a água (Estágio I). O período de indução (Estágio II) inicia-se quando a reação de hidratação do C_3A se desacelera devido à presença de etringita e quanto maior a quantidade de sulfato, mais extenso será este período. Quando a camada de gel depositada sobre os grãos de cimento se torna mais permeável à difusão iônica encerra-se este período. Devido à supersaturação iônica da fase aquosa ocorre a nucleação e crescimento do CSH e CH.

No período de aceleração (Estágio III), as reações que prevalecem são a formação e crescimento dos cristais de CH e de C-S-H promovendo uma forte liberação de calor que dá origem ao segundo pico exotérmico. A pega chega ao final e o endurecimento se inicia. No Estágio IV ocorre a conversão de etringita em monossulfoaluminato de cálcio hidratado. No Estágio final as transformações são muito lentas e controladas por difusão iônica. Ocorre aqui o crescimento das partículas de CSH e a densificação estrutural [35, 50-52].

A proporção dos produtos de hidratação final é 60-70% C-S-H, 20-25% $Ca(OH)_2$ e 5-15% de outras fases [35, 53].

Os hidratos formados, em particular a etringita e o gel de C-S-H, são capazes de reter em suas estruturas metais pesados por meio da solidificação/estabilização. Desta forma, o cimento Portland representa uma alternativa na imobilização destes elementos que causariam danos ao ambiente [53].

2.3 Ecocimentos

Os cimentos de uma maneira geral são fabricados a partir da sinterização de matérias-primas. A indústria do cimento, além de consumir grandes quantidades de recursos naturais não-renováveis, emite para a atmosfera gases e compostos orgânicos voláteis. Devido ao processo de calcinação do carbonato de cálcio (CaCO_3) e da queima dos combustíveis utilizados no seu processo de fabricação, ela é responsável pela emissão de elevados teores de CO_2 , contribuindo significativamente para o aquecimento global. Como consequência disso, a indústria de cimento é apresentada como grande consumidora de energia e geradora de impactos ambientais.

Na tentativa de minimizar os efeitos negativos resultantes da produção do cimento, estudos estão sendo realizados para o desenvolvimento de ecocimentos ou cimentos ecologicamente corretos, cuja fabricação seja mais econômica energeticamente, menos prejudicial ao ambiente ou com menor emissão de gases poluentes. Uma forma de atingir este objetivo é a utilização de resíduos industriais e co-produtos como materiais alternativos na produção de cimentos, podendo ser aplicado como substituinte parcial do combustível, das matérias-primas convencionais ou de parte do teor de clínquer na composição final do cimento [31-54-56]. Desta maneira, o coprocessamento é uma alternativa para a eliminação dos resíduos que iriam para algum tipo de disposição e que poderiam provocar um maior impacto ambiental [58,59].

Os fornos de queima das cimenteiras reúnem algumas características que possibilitam a inertização ou mesmo a eliminação de resíduos. No forno, a queima do clínquer atinge temperaturas da ordem de 1450°C , contudo, os gases resultantes da combustão podem alcançar temperaturas de aproximadamente 2000°C e permanecem de 4 a 6 segundos nessa temperatura que são condições superiores aquelas empregadas numa incineradora.

As vantagens de se utilizar os fornos das cimenteiras para a destinação dos resíduos são i) temperaturas e tempos de permanência adequados para a sua

destruição; ii) ambiente alcalino e atmosfera oxidantes favoráveis; iii) dupla valorização de materiais: substâncias orgânicas são totalmente destruídas, enquanto que os compostos inorgânicos não-voláteis reagem e inserem-se nas fases do clínquer, de forma estável e duradoura.

Mundialmente, o coprocessamento de resíduos é conhecido desde a década de 1970. No Brasil a técnica só se consolidou a partir dos anos 1990, devido à necessidade de preparo da indústria, pois dependendo das características do resíduo, demandam-se altos investimentos em tecnologias e adequações para satisfazer as normas ambientais, principalmente aquelas relacionadas às emissões [60-62]. Por exemplo, para se fazer o coprocessamento de resíduo sólido de alto valor energético, ou seja, em substituindo parte do combustível, é necessário que os fabricantes instalem filtros de alta tecnologia para se adaptar os níveis de emissão estipulados pelas regulamentações nacionais. A contratação de profissionais capacitados e a utilização de modernos equipamentos para o monitoramento e controle da emissão na atmosfera precisam ser realizados.

Considerando esses aspectos, o coprocessamento de resíduos em fornos rotativos de clínquer pode a princípio parecer desvantajoso, porém, com a atual política mundial de preservação de recursos naturais e energéticos, essa prática vem sendo amplamente explorada e incentivada. Sobretudo, devido ao volume expressivo de resíduos gerados no mundo inteiro.

A reutilização de resíduos sólidos como matérias-primas na produção de cimento depende principalmente decomposição química desses materiais. Os resíduos compostos por SiO_2 , CaO , Al_2O_3 e Fe_2O_3 podem ser combinados para formar os principais compostos de clínquer. Para que esta atividade seja realizada precisa-se assegurar que ela i) não cause um impacto ambiental maior do que aquele provocado pela disposição do passivo; ii) não afete as condições de segurança e saúde pública; iii) não cause danos aos equipamentos da planta; iv) não afete a qualidade do clínquer produzido.

Segundo Ribeiro e Morelli, para se estabelecer um plano de gerenciamento de resíduos sólidos que visem o desenvolvimento de produtos que venham a agregar valor aos rejeitos que até então eram descartados, é necessário seguir uma metodologia cujas etapas estão resumidas no ciclo mostrado na Figura 2.12 [3].



Figura 2.12 Ciclo de etapas da metodologia para o gerenciamento de resíduos [3].

O início destes projetos é marcado pela conscientização da direção da empresa da necessidade em se adotar um modelo de gestão de resíduo eficaz e também do conhecimento dos seus resíduos. Em seguida, tem-se o estudo técnico-econômico para a verificação da viabilidade do projeto, para enfim encaminhá-lo para testes em escala industrial. Se os testes foram positivos, o produto de interesse vai para a produção em escala industrial fechando-se o ciclo, agora, se os testes não apresentarem resultados satisfatórios existe a possibilidade de se iniciar novos estudos na tentativa de se corrigir as falhas do projeto inicial, ou mesmo, buscar novas aplicações.

Considerando que as primeiras etapas, ou seja, o interesse da empresa produtora de alumínio em desenvolver alternativas para seu resíduo e a busca em

bancos de dados de artigos científicos e patentes, já estejam estabelecidas, no capítulo de resultados e discussões será apresentada uma análise da viabilidade técnica e econômica da aplicação do resíduo de bauxita na produção de clínqueres de cimento Portland. A análise de viabilidade econômica é complexa, pois engloba questões de logística de distribuição do resíduo, e também se faz necessário um estudo dos custos de implementação, operação e manutenção da planta, por isso, embora seja de fundamental importância num projeto de reciclagem, este tópico será abordado de modo mais geral. Mesmo porque, o novo produto pode não ser competitivo no mercado, empregando-se as tecnologias disponíveis no momento, contudo, esta realidade pode mudar com o passar dos anos e o surgimento de novos mercados [3]. Por esta razão, o enfoque será dirigido ao estudo técnico que no presente momento é mais relevante.

A vantagem de se utilizar o RB na indústria do cimento é que ele pode ser utilizado como fonte de Fe_2O_3 e Al_2O_3 em substituição as matérias-primas mais nobres como o minério de ferro e a bauxita, as quais possuem outras demandas de grande interesse, como a produção de aço e alumínio, respectivamente. Em geral, após a secagem o resíduo se apresenta na forma de um pó fino (95% deste é menor que $44\mu\text{m}$) e com elevada área superficial ($13\text{-}22\text{ m}^2/\text{g}$) [20]. Desta maneira, além da sua composição química, as características físicas também o tornam atrativo para a indústria do cimento, uma vez que, por ser um material fino, processos de moagem são praticamente dispensáveis, além de serem homogêneos mais facilmente e possuírem alta reatividade.

A Figura 2.13 apresenta o diagrama de equilíbrio de fases ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com as diferentes regiões mineralógicas de ocorrência de cada grupo de cimento. Também foi localizada a posição do resíduo de bauxita baseando-se na sua composição química normalizada utilizando apenas os óxidos envolvidos na construção do diagrama.

O cimento Portland, o grupo que aparece na região 1 de alta cálcia (Figura 2.13), é o mais conhecido entre os ligantes hidráulicos. Observa-se que os cimentos aluminosos ocupam região diferente e mais abrangente que o cimento a

base de silicatos. A composição química do resíduo de bauxita varia em função da natureza do minério de bauxita e também do tipo de processo utilizado para a extração do alumínio. Desta maneira, utilizou-se a composição química do resíduo gerado na Alcoa em Poços de Caldas como referência. Nota-se que ele pode ser empregado como fonte de matéria-prima na preparação do clínquer Portland, entretanto, ainda é necessário uma fonte de CaO. O seu teor de Fe também é alto 25%-p.

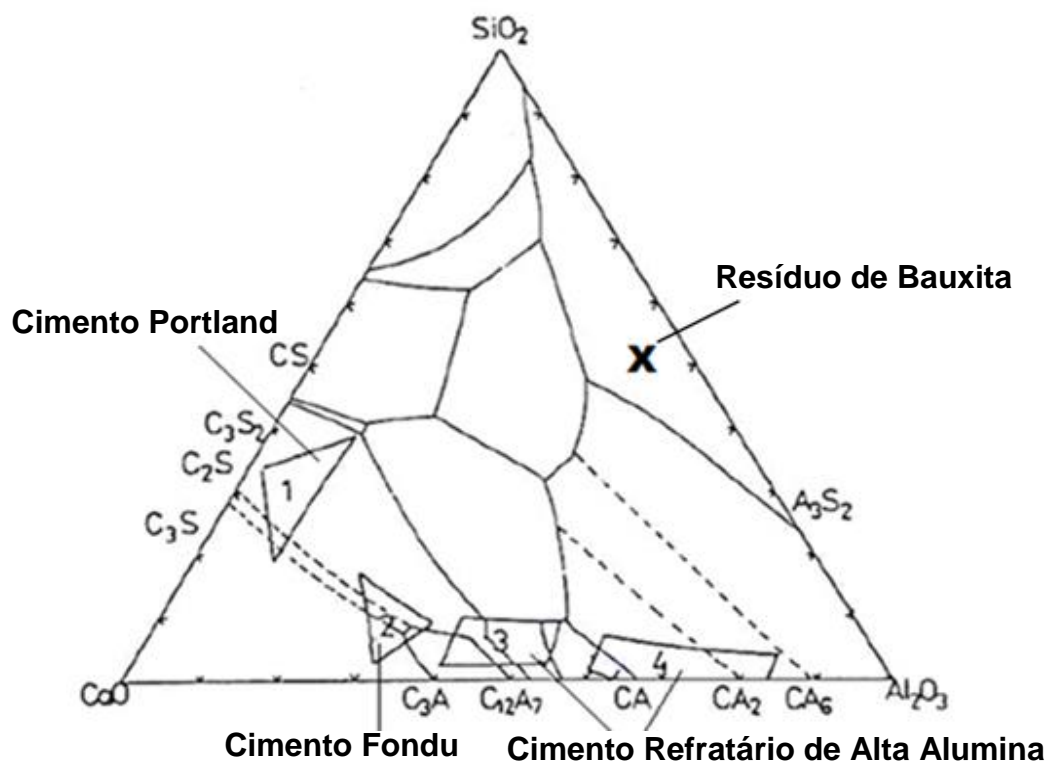


Figura 2.13 Diagrama de equilíbrio de fases ternário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Destaque para as regiões de composição dos grupos de cimentos comerciais e do resíduo de bauxita empregado [Modificado 35].

Levando-se em consideração a composição química completa do resíduo, observa-se que, além dos óxidos que entram na formação das fases do cimento ele introduz no processo teores significantes de compostos minoritários como o

Na_2O , TiO_2 e K_2O . É importante compreender como a presença de impurezas podem influenciar na formação do clínquer, e conseqüentemente, nas propriedades desenvolvidas pelo cimento.

O equivalente alcalino, igual a $0,658[\text{K}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}]$, representa as impurezas de maior concentração quando se utiliza o resíduo de bauxita nessa aplicação. Como estes álcalis possuem propriedades fundentes, a temperatura de formação da fase líquida é diminuída e na ausência de sulfatos, a sua viscosidades também diminui influenciando na formação das fases do clínquer, uma vez que ambas modificações favorecem a formação do C_3S . Na presença de sulfatos os álcalis tendem a se ligar formando compostos livres os sulfatos de sódio e potássio [62].

Existe a possibilidade de se diminuir o teor alcalino durante o processo pela volatilização dos álcalis em temperaturas elevadas que são arrastados pela corrente de gás quente. Contudo, muitos destes compostos são reabsorvidos pelo material que ainda não foi queimado e são introduzidos novamente para o forno. Então, se a redução do conteúdo alcalino for requerida, o gás quente deve ser redirecionado a partir de uma pequena variação no processo, para o local onde ele será filtrado e eliminado Este sistema é associado a pequenas perdas de energia, pois o calor dos gases não pode ser recuperado. Mas por outro lado, tem-se um ganho na vida útil do refratário do forno rotativo devido ao menor contato com o conteúdo alcalino. A adição de pequenas quantidades de gesso ou cloreto de cálcio, como matéria-prima durante a produção do cimento, favorece a volatilização devido à formação do sulfato ou cloreto alcalino.

A norma ASTM C150 classifica os cimentos com menos de 0,6% de Na_2O equivalente, como de baixa alcalinidade e com mais de 0,6% de Na_2O equivalente, como de alta alcalinidade [63-64]. Durante muito tempo, acreditava-se que se o teor de álcalis no cimento fosse inferior a 0,6% não ocorreria uma reação química entre os álcalis dissolvidos na solução aquosa dos poros do concreto e alguns constituintes reativos presentes em determinados agregados. Contudo,

verificou-se que se o teor de cimento utilizado na formulação do concreto for alto, até mesmo teores de álcalis abaixo de 0,6% podem provocar as reações.

Com a finalidade de se limitar o teor alcalino e prevenir as reações indesejadas, adotou-se na maioria dos países o valor limite do equivalente alcalino em $3,0 \text{ kg/m}^3$ de no concreto [63-64]. Sendo assim, para se evitar as reações álcalis-agregado deve-se limitar o teor alcalino ou aprisioná-los na matriz cimentícia, de forma a não permitir o desenvolvimento da reação. O uso de adições, como materiais pozolânicos ou escórias de alto-forno, no cimento favorece a durabilidade de uma obra, por minimizar os efeitos da reação e, muitas vezes, inibir sua ocorrência, porque combinam e aprisionam os íons alcalinos diminuindo também a disponibilidade dos íons hidroxila.

Logo, pode-se observar que se após a formulação do clínquer empregando-se o resíduo de bauxita como matéria-prima o teor alcalino ainda se manter elevado existe a possibilidade de adaptação do processo para se reduzir os álcalis assegurando que esta aplicação seja viável.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A primeira fase desse projeto se constituiu na preparação dos clínqueres em escala laboratorial. Como todo projeto de síntese, existe uma gama de parâmetros de preparação que podem atuar favorecendo ou prejudicando a obtenção dos produtos de interesse.

Neste programa experimental, o número de variáveis a serem analisadas era muito grande tornando-se inviável a execução de todas as combinações possíveis. Desta maneira, tendo em vista os diversos fatores que poderiam influenciar na síntese e a impossibilidade de abordá-los simultaneamente, devido às limitações de recursos e tempo, foi necessário estabelecer limites ao programa desenvolvido. Estes parâmetros foram selecionados baseando-se nos trabalhos da literatura técnica relacionados ao tema e também no processo de preparação industrial empregado pelas cimenteiras, na tentativa de se aproximar das condições empregadas por elas.

Foram utilizadas várias técnicas de caracterização para detalhar tanto as matérias-primas iniciais quanto os produtos de síntese, obtendo-se, assim, um melhor entendimento de todas as etapas do processo realizado no laboratório. Para se verificar a possibilidade de utilização de resíduos industriais como fonte de matérias-primas na produção de clínqueres de cimento é necessário que as propriedades físico-químicas e mecânicas desses novos materiais sejam amplamente caracterizadas, uma vez que o emprego destes resíduos não pode comprometer o desempenho do cimento. Estas caracterizações foram feitas na segunda fase do trabalho. A Tabela 3.1 apresenta os parâmetros experimentais mais relevantes no processo mostrando quais foram variados.

Tabela 3.1 Parâmetros experimentais mais relevantes envolvidos na preparação do cimento de RB.

Parâmetros de Síntese		Descrição	Condição
Composição do clínquer		- Composições com diferentes teores de resíduo.	Variável
Moagem das matérias-primas		- Até ficarem com o tamanho de no máximo 75 μ m.	Fixo
Tratamento Térmico	<u>Aquecimento</u>	- Mesma condição de clínquerização.	Fixo
	<u>Resfriamento</u>	- Três condições diferentes de resfriamento.	Variável
Moagem do clínquer		- Moagem até alcançar a finura de um clínquer do tipo CPI.	Fixo

Uma terceira fase envolvendo o projeto consistiria na preparação do clínquer em escala piloto, ou seja, as composições formuladas neste projeto que apresentarem melhor desempenho serão selecionadas e preparadas sem condições muito semelhantes àquelas empregadas nas cimenteiras, mas em menor escala. Embora, os resultados dos testes piloto vão além do escopo deste trabalho, é importante citá-lo para enfatizar o interesse real em se comercializar o produto desenvolvido, evidenciando o caráter tecnológico do projeto.

3.1 Matérias-Primas

3.1.1 Gerais

Para a síntese do clínquer de cimento Portland foram utilizadas como matérias-primas areia e calcário produzidos pela Mineração Jundu S.A., argila São Simão produzida pela Minassolo, bauxite resíduo de bauxite (RB) da Alcoa Alumínio S.A., de Poços de Caldas-MG e óxido de ferro produzido pela Vetec. Estas matérias-primas foram selecionadas por conterem os óxidos que entram na composição das principais fases do cimento.

A composição química das matérias-primas, de acordo com os resultados de análise química por complexometria realizado pela Associação Brasileira de Cimento Portland, ABCP, está apresentados na Tabela 3.2, destacando-se as perdas de massa devido à umidade, hidratos e compostos voláteis presentes nessas matérias-primas. Esta caracterização é importante, pois estas perdas são consideradas na estequiometria das composições.

Tabela 3.2 Composição química das matérias-primas segundo caracterizações feitas pela ABCP.

Fabricante	Jundú		Minassolo	Alcoa	Vetec
Matérias-primas	Calcário	Areia	Argila São Simão	Bauxita	Óxido de Ferro
Componentes	% - peso				
SiO ₂	1,26	94,20	54,00	7,5	
Al ₂ O ₃	0,25	0,14	28,00	53,3	
Fe ₂ O ₃	0,13	2,99	1,60	9,2	97
CaO	54,00	0,58	0,20	0,06	
MgO	0,12	0,07	0,05	0,31	
Na ₂ O	0,09	0,10	0,10	0,004	
K ₂ O	0,14	0,18	0,80	0,74	
SO ₃	0,00	0,00	0,02	0,00	
TiO ₂				1,5	
P ₂ O ₅				0,13	
V ₂ O ₅				0,03	
Cr ₂ O ₃				0,03	
MnO				0,23	
ZnO				0,01	
ZrO ₂				0,14	
Ca					0,05
Mg					0,03
Cu					0,01
Zn					0,02
Total	56,17	98,70	86,62	73,3	97,11
LOI	43,83		13,38	27,7	1

Embora, a argila São Simão não seja empregada nos processos industriais, ela foi utilizada nas formulações desenvolvidas neste projeto. Essa argila possui

um baixo teor de Fe o que favorece a verificação da influencia da presença do RB, que é uma matéria-prima com alto teor deste elemento, no desenvolvimento de fases do clínquer.

3.1.2 Específicas

Cimento Portland CPI

Para avaliar o desempenho dos clínqueres sintetizados, foi utilizado como referência um cimento Portland comercial do tipo CPI, classe 32, doado pela Nassau, Belém-PA. Os valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} são 2,5, 16,6 e 82,6 μm , respectivamente, e a sua composição química é apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Composição química do cimento CPI segundo caracterizações feitas na Alcoa Poços de Caldas.

Óxidos	Teor (%)
CaO	62,7
SiO ₂	16,2
Al ₂ O ₃	4,2
Fe ₂ O ₃	2,7
Na ₂ O	0,4
TiO ₂	0,3
SrO	0,1
MgO	3,0
P ₂ O ₅	0,3
K ₂ O	0,2
SO ₃	4,1
Total	94,3
LOI	5,7

Resíduo de Bauxita

O resíduo de bauxita, utilizado neste trabalho, foi coletado numa das áreas de disposição localizada na planta da Alcoa em Poços de Caldas-MG.

O lote utilizado para fazer as formulações foi lavado com água quente e filtrado a vácuo. Após secagem em estufa de 110°C, foi desaglomerado em partículas menores com o auxílio de um martelo para depois, ser moído em um moinho de bolas, cuja rotação foi de 65 rpm. Em um jarro apropriado foram colocados 2,5 kg de esferas de alumina com diâmetro de 20 mm, a mesma quantidade de esferas com 30 mm, 1 g de ácido oleico e 10 g de álcool etílico. O jarro foi fechado e levado ao moinho durante 15 minutos. Em seguida, adicionou-se ao jarro 1 kg de resíduo de bauxita e o processo de moagem ocorreu por mais 4h. Este material foi peneirado numa peneira de 200 mesh.

A Tabela 3.4 apresenta a composição química do resíduo antes e após o processo de lavagem e filtragem. Pode-se observar que o teor de Na₂O foi reduzido, sendo assim, este procedimento poderia ser adotado para diminuir o teor de sódio e umidade do passivo o que facilitaria seu transporte e aplicação.

Tabela 3.4 Composição química do resíduo de bauxita.

Oxidos	RB original	RB lavado
Fe ₂ O ₃	25,6	25,00
Al ₂ O ₃	22,8	24,52
SiO ₂	20,3	21,15
Na ₂ O	11,2	8,18
TiO ₂	3,87	4,83
CaO	1,64	2,75
K ₂ O	1,69	2,17
ZrO ₂	0,5	0,61
P ₂ O ₅	0,47	0,60
MnO	0,41	0,47
MgO	0,05	0,10
V ₂ O ₅	0,04	0,09
ZnO	0,02	0,02
Cr ₂ O ₃	0,01	0,01
Outros	1,1	
Total	88,6	90,5
LOI	11,4	9,5

3.2 Preparação do Clínquer

3.2.1 Formulação da Mistura

Neste trabalho, as formulações das misturas visam incorporar a máxima quantidade de resíduo sem que esta adição altere a composição de fases do clínquer. Estes cálculos foram realizados com o auxílio de planilhas, desenvolvidas neste projeto, que levam em consideração a composição química das matérias-primas, a composição de fases do clínquer-alvo extraído da literatura técnica, que apresenta as fases C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF com os respectivos teores de 58, 15, 8, 8 %-p, e também, os módulos de controle químico utilizados pelas indústrias.

A Tabela 3.5 e Tabela 3.6 apresentam, respectivamente, os teores das matérias-primas e a composição em termos de óxidos para as quatro formulações desenvolvidas e que foram denominadas de C1, C2, C3 e C4 cujo teor de RB incorporado em cada uma foi de 0,0, 3,6, 7,0 e 13,8%-p, respectivamente. Utilizando-se as matérias-primas selecionadas, o máximo teor de RB adicionado, sem que tivesse mudanças significativas no teor dos óxidos foi de 13,8%. Deve-se considerar que a formulação, que se tem notícia, que usou o maior teor de RB, empregou 3,5%-p desse resíduo, tornando este projeto altamente relevante, especialmente para o Brasil. Para se formular os clínqueres com menores teores de adição, utilizou-se óxido de ferro e bauxita.

Tabela 3.5 Teores das matérias-primas (em %-p) para as formulações C1, C2, C3 e C4 de clínqueres de cimento Portland.

Matérias-primas	Formulações			
	C1 Sem RB	C2 Baixo RB	C3 RB Intermediário	C4 Alto RB
Resíduo de Bauxita	0,00	3,6	7,0	13,8
Calcário	77,70	78,38	78,04	75,60
Areia	9,31	10,10	7,62	10,61
Argila	8,59	3,76	7,33	0,00
Óxido de Ferro	2,57	0,55	0,00	0,00
Bauxita	1,83	3,61	0,00	0,00
Total	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabela 3.6 Composição em termos de óxidos (em %-p) para as formulações C1, C2, C3 e C4 de clínqueres de cimento Portland e do clínquer-alvo.

Óxidos	Formulações				Clínquer Alvo (%-p)
	C1 Sem RB (%-p)	C2 Baixo RB (%-p)	C3 RB Intermediário (%-p)	C4 Alto RB (%-p)	
CaO	68.17	66.58	66.07	62.94	62.100
Al ₂ O ₃	5.62	6.4	6.31	5.54	5.117
SiO ₂	22.5	21.58	21.54	21.44	20.497
Fe ₂ O ₃	3.62	3.55	3.48	5.97	3.286
Na ₂ O	0.03	0.64	1.08	1.90	0
TiO ₂	0.06	0.36	0.53	1.02	0
K ₂ O	0.2	0.65	0.75	0.88	0
MgO	0.45	0.18	0.17	0.17	0
P ₂ O ₅	0.0	0.06	0.07	0.13	0
Outros	0	0	0	0	12.99

3.2.2 Processo de Clínquerização

Após a formulação da composição de interesse, as matérias-primas, devidamente pesadas, foram submetidas a uma etapa de moagem e homogeneização empregando-se um moinho de bolas durante 10h. Foi utilizado um jarro de polietileno e como meio de moagem esferas de alumina com diâmetros variando de 0,5 a 1,0 cm. Para cada grama de material utilizou-se 3g de meio de moagem, ou seja, a relação meio de moagem: material sólido empregado foi de 3:1. Após a moagem e homogeneização todo o material foi peneirado numa peneira de 75 μm (#200). Em seguida, adicionou-se água a mistura e foram preparadas pelotas de 1,5 g de massa com aproximadamente 2 cm de diâmetro, que foram tratadas termicamente com taxa de aquecimento de 10°C/min até 1450°C, em que permaneceram por 15 minutos [19]. A Figura 3.1 mostra fotos das pelotas antes e após a queima.

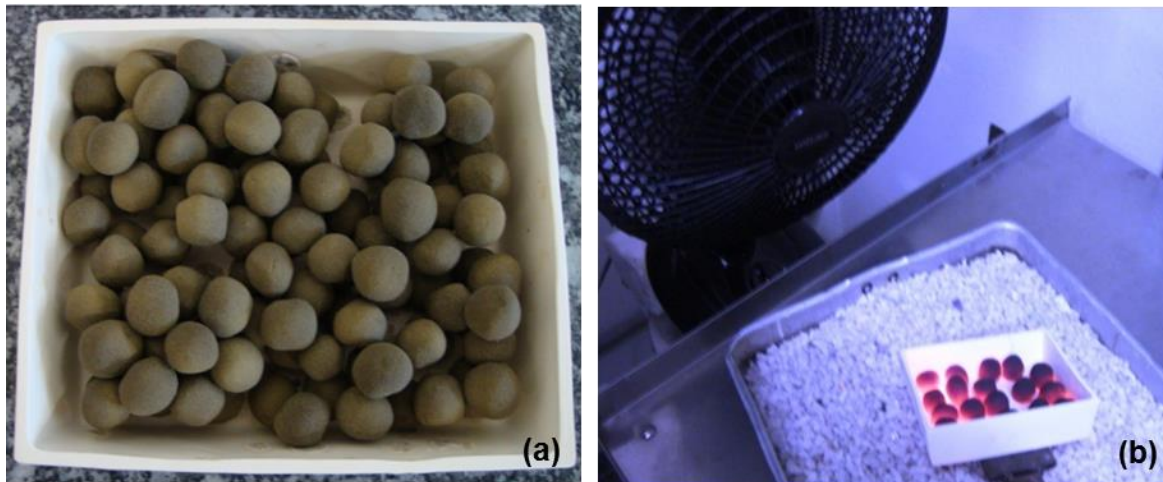


Figura 3.1 Fotos das pelotas de clínquer (a) antes da clínquerização e (b) imediatamente após a retirada do forno no procedimento de resfriamento rápido. As pelotas ainda se encontravam irradiando pela alta temperatura.

Como indicado na Tabela 3.1, às condições de resfriamento foram variadas empregando-se 3 procedimentos distintos conforme descrito no esquema da Figura 3.2.



Figura 3.2 Condições de resfriamento empregado na preparação dos clínqueres.

Na condição de resfriamento rápido, simbolizada ao longo do trabalho pelo número -1, o cadinho com o material foi abruptamente retirado do forno e resfriado com auxílio de um jato de ar frio aplicado diretamente sobre as pelotas. No caso em que o material foi resfriado dentro do forno, foram empregadas duas taxas de resfriamento 10°C/min e 5°C/min, representadas por -2 e -3, respectivamente.

Os produtos resultantes das queimas são similar ao clínquer do cimento Portland obtido nas plantas de produção do cimento. Após o resfriamento, o material foi moído num moinho Pulverisette 2 – FRITSCH até a granulometria do cimento Portland comercial do tipo CPI classe 32, ou seja, até que a massa residual retida na peneira de 75 μm (#200) fosse menor ou igual a 12%-p [65]. Optou-se por passar todo material na peneira. A moagem da mistura foi realizada em intervalos de 30 minutos, ou seja, todo o material foi colocado no moinho e moído por 30 minutos e peneirado em seguida. O material retido na peneira foi moído por mais 30 minutos e peneirado novamente. Este procedimento foi repetido até que todo material passasse na peneira. Portanto, o tempo total de moagem foi determinado pela soma dos intervalos de 30 minutos.

3.2.3 Preparação de Cimento do Tipo CPI

Ao clínquer, finamente moído, foram adicionados e homogeneizados 5%-p de gesso, que é sulfato de cálcio hemi-hidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, com o objetivo principal de regular o tempo de pega ou endurecimento inicial do produto obtendo-se desta maneira um cimento Portland do tipo CPI [66]. O composto $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ quando misturado com água endurece à medida que o sulfato de cálcio volta à sua forma mais estável de di-hidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), por isso, é largamente utilizado na manufatura de materiais empregados na construção civil [67].

3.3 Preparação e Caracterização das Argamassas

Para avaliar o desempenho mecânico dos cimentos foram realizados ensaios mecânicos de resistência à compressão uniaxial e porosidade aparente.

Foram preparadas argamassas constituídas de cimento, areia e água destilada com uma relação água/cimento de 0,48 e proporção areia:cimento de 3:1. A areia utilizada foi uma doação do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) e sua granulometria foi ajustada segundo as exigências da norma NBR 7214 (Areia Normal para Ensaio de Cimento) apresentando 4 faixas de distribuição: n°16, n°30, n°50 e n°100.

Utilizou-se um misturador planetário com rotação de 5 rpm e o tempo total de mistura foi de 3 minutos. Para os ensaios mecânicos, foram moldados corpos de prova cilíndricos com dimensões de 44 mm de altura e 22 mm de diâmetro, obedecendo a proporção altura:diâmetro de 2:1. A Figura 3.3 apresenta uma ilustração do molde e do corpo de prova de resistência mecânica.

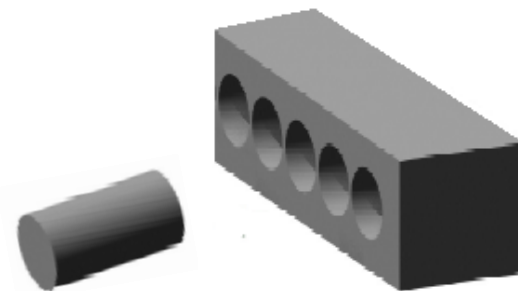


Figura 3.3 Molde e corpo de prova para o ensaio de resistência mecânica por compressão uniaxial.

Os moldes foram dispostos em uma mesa vibratória e 1 terço do seu volume foi completado com argamassa que foi compactada com o auxílio de um soquete metálico com diâmetro um pouco menor que o do molde. Este procedimento foi repetido mais duas vezes, preenchendo todo o molde.

Para o ensaio de porosidade aparente foram moldados corpos cilíndricos com dimensões de 20 mm x 20 mm aplicando-se o mesmo procedimento.

A desmoldagem foi feita após 24 horas e os corpos de prova permaneceram curando à 23°C em atmosfera saturada de vapor d'água durante 7 ou 28 dias. Depois de completada a cura, os corpos foram secos em estufa a 50°C por 48 horas e mantidos em dessecadores até a realização dos ensaios mecânicos. As condições de cura e a relação água:cimento foram rigorosamente controladas. O diagrama de blocos da Figura 3.4 ilustra o procedimento utilizado na preparação e caracterização das argamassas.

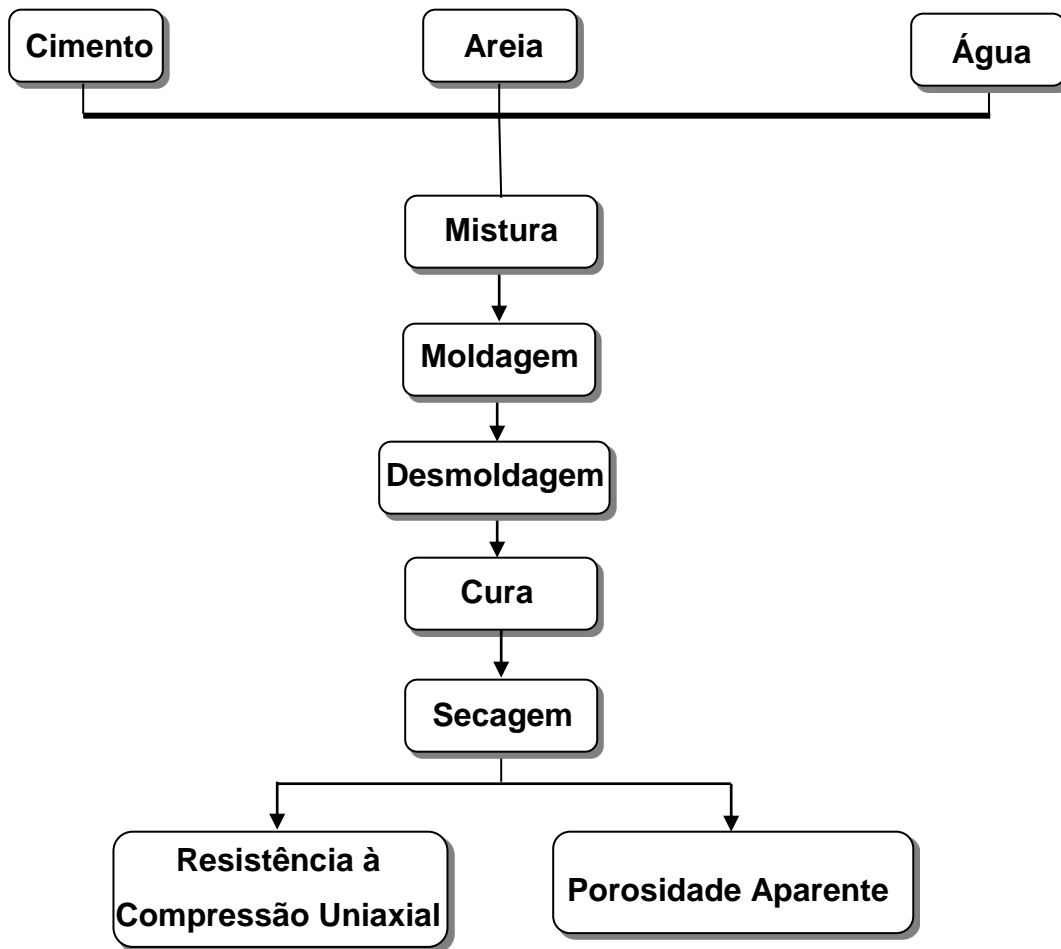


Figura 3.4 Diagrama de blocos da preparação e caracterização das argamassas.

Os ensaios de compressão uniaxial foram realizados segundo a norma ASTM-C133 [68], para 5 corpos de prova, numa máquina de ensaios mecânicos da marca MTS (Material Test System), série 810, com controle TestStarII. Utilizou-se uma célula de carga de 50 kN; velocidade de aplicação de carga de 140,0 N/s, sob controle de força. Os ensaios de porosidade aparente foram realizados baseando-se no método de imersão, no qual os corpos de prova secos foram imersos em querosene, sob vácuo, durante 1h. A porosidade aparente foi calculada a partir dos valores dos pesos seco, imerso e úmido.

3.4 Preparação da Pasta de Cimentos de Resíduo

Para o estudo dos produtos de hidratação, foram preparadas pastas de cimento e água com razão água/cimento de 0,5 [14,17]. O cimento e a água foram misturados em agitador mecânico durante 3 minutos após a adição completa dos materiais sólidos (clínquer e gesso) a água. Após a homogeneização, as pastas foram vertidas em moldes cilíndricos com dimensões de 20 mm x 20 mm e desmoldadas após 24h.

Estes corpos de provas foram curados em ambiente saturado de humidade a 23°C durante 7 e 28 dias. O processo de hidratação foi interrompido pela imersão dos corpos de prova em acetona durante 1h e secos por 24h em estufa de 50°C. Após a secagem, foram moídos e peneirados numa peneira de 325 mesh para os ensaios de DRX e ATG/DSC.

3.5 Caracterizações de Fase, Microestruturais, Térmicas e de Tamanho de Partículas

3.5.1 Fluorescência de Raios-X

A composição química, em base óxido, das amostras de clínquer foi determinada pelo ensaio de fluorescência de raios-X no laboratório de análises químicas da Alcoa, em Poços de Caldas-MG. Utilizou-se para isso o equipamento modelo AXIOS Advanced, marca PANalytical. O material foi fundido com tetraborato de lítio e analisado em forma de pastilhas.

3.5.2 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para a identificação das fases dos produtos obtidos após a clínquerização e dos hidratos. Pelas posições e

intensidades das linhas de difração resultante é possível a identificação, a semiquantificação ou mesmo a quantificação das fases presentes no material.

O material em pó foi peneirado numa peneira de 325 mesh (45 μm).

Para as análises de DRX foi utilizado um difratômetro da marca Bruker, modelo D8 FOCUS, utilizando radiação de $\text{CuK}\alpha$, com filtro de Ni.

A combinação das fendas de espalhamento, divergência e recepção é feita de forma que toda a área da amostra analisada seja atingida pelo feixe de raios-X em toda a faixa angular estudada. As combinações destas fendas, bem como as condições instrumentais podem influenciar no resultado final da análise.

A Tabela 3.7 apresenta as condições instrumentais empregadas na análise destas amostras.

Tabela 3.7 Condições instrumentais de coleta dos difratogramas de raios-X.

Características	Valores
Radiação	$\text{CuK}\alpha(\lambda=1,54186\text{\AA})$
Voltagem do tubo (kV)	40
Corrente do tubo (mA)	40
Fenda Soller	0,04 rad
Fenda de divergência	FDS $\frac{1}{2}^\circ$; ADS (10 mm)
Fenda de espalhamento	1° (para FDS)
Ângulo inicial ($^\circ 2\theta$)	5
Ângulo final ($^\circ 2\theta$)	75
Passo angular ($^\circ$)	0,02
Tempo/passos angular (s)	28

FDS= Fenda divergente fixa; ADS= Fenda divergente automática.

Após a varredura das amostras, utilizou-se o software DIFFRAC^{plus} Evaluation Package Release 2009, da Bruker para a indexação das fases. A identificação mineralógica é possível graças às comparações entre os resultados da análise com fichas padrão dos minerais que estão catalogadas no arquivo do ICDD (The International Centre for Diffraction Data). O EVA é uma ferramenta de grande utilidade para a análise e interpretação de resultados, pois contém muitas funções de apoio que permitem a avaliação dos dados de DRX

fornecendo suporte para a escolha das estruturas adequadas para o refinamento pelo método de Rietveld e consequente análise quantitativa.

3.5.3 Análise Quantitativa pelo Método de Rietveld

Os difratogramas de raios-X foram refinados pelo método Rietveld usando o software de refinamento DIFFRAC^{plus}Topas 2009 da Brucker. Primeiramente, foram selecionados dados relacionados às estruturas cristalinas das fases do clínquer. Estes dados foram compilados a partir de pesquisas realizadas no ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). A escolha minuciosa das estruturas das fases envolvidas foi de grande importância para a exatidão dos resultados quantitativos.

Os refinamentos foram realizados em etapas e os valores dos parâmetros e a análise gráfica foram utilizados para verificar se ele estava se comportando de modo satisfatório. Foi utilizada a função pseudo-Voigt para modelar o perfil dos picos de difração. Esta função é descrita pela convolução de uma função de Lorentz com uma função de Gauss.

A Tabela 3.8 mostra as etapas de refinamento e os parâmetros refinados em cada uma delas. Este procedimento foi o que se mostrou mais adequado e foi utilizado no refinamento de todos os clínqueres.

Os indicadores estatísticos numéricos utilizados para acompanhar a qualidade do refinamento foram o R_{wp} (R-weighted pattern) e o GoF (goodness-of-fit). O R_{wp} é um dos índices que melhor representa o progresso do refinamento do ponto de vista matemático e está relacionado com o cálculo do GoF da seguinte maneira: $GoF = R_{wp} / R_{exp}$ (exp: resíduo teórico mínimo esperado para o difratograma). Em um refinamento perfeito, o valor do GoF deve ser equivalente a 1,0 entretanto, na prática valores inferiores a cinco refletem um refinamento otimizado.

Tabela 3.8 Etapas de refinamento empregadas na análise por Rietveld.

Etapas	Descrição		
Início	Inserção do difratograma e das estruturas cristalinas de todas as fases identificadas		
Etapa 1	Fator de escala	Background	Zero shift
Etapa 2	Parâmetros de rede das fases majoritárias		
Etapa 3	Parâmetros de rede das fases minoritárias		
Etapa 4	Perfil de pico		
Etapa 5	Posições atômicas		
Etapa 6	Fator de ocupação	Fator de Temperatura	
Final	Indicadores estatísticos e gráficos da diferença entre os difratogramas observados e calculados.	Resultados quantitativos e refinamento da estrutura cristalina	

3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para observar a morfologia das fases formadas após a clínquerização foram feitas fotos de MEV.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Durante muito tempo, empregou-se somente a técnica da microscopia ótica para a identificação morfológica de clínqueres. Contudo, devido aos avanços tecnológicos que facilitaram à utilização dos microscópios de varredura, as micrografias por MEV estão, cada vez mais, sendo empregados pelas cimenteiras na caracterização de clínqueres, argamassas, concreto e pasta de cimento.

A grande vantagem do MEV é a sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (atualmente existem instrumentos com até 1nm e poder de aumento de até 200.000 vezes) e a possibilidade de realizar análise química localizada. Entretanto, não é apenas estas características que fazem do MEV uma ferramenta tão importante e tão usada na caracterização de clínqueres. Baseando-se nas características morfológicas das fases, podem-se reconstituir algumas das

condições de fabricação do clínquer e com isso se ter um maior controle do processo.

Em um molde de PVC com dimensões de 20 mm x 20 mm foi colocada uma pelota de clínquer após o tratamento térmico. O molde foi preenchido com resina de poliéster, em que para cada 25 ml de resina foram adicionados 5 gotas de catalisador com a finalidade de acelerar o seu endurecimento.

As amostras foram desembutidas e tiveram as superfícies polidas em duas etapas. Na primeira, foi realizado o lixamento das seções utilizando sucessivamente a sequência de lixas de granulometria 120, 220, 400, 600 e 800. Na segunda etapa, foi realizado um polimento em papel de feltro com pasta de diamante de 6µm numa politriz da marca Buehler. Após o polimento, as amostras foram lavadas em álcool isopropílico e secas com jato de ar.

O exame microscópico de uma seção polida sem ataque revela poucos detalhes, pois os componentes do clínquer tem praticamente o mesmo poder de reflexão. Sendo assim, dentre as possibilidades de reagentes químicos para a realização do ataque foi selecionado a solução alcoólica de 1% de HNO₃ durante 6 segundos. A grande vantagem deste ataque é que os contornos dos cristais de silicatos e CaO livre ficam mais evidentes, ou seja, é um ataque morfológico facilitando a identificação. O microscópio utilizado foi o da marca FEI-Inspect, modelo S50S, operando com 20 kV em modo elétrons secundários. As amostras foram recobertas com ouro num equipamento Balzers, SCD50, SputterCoater.

3.5.5 Distribuição do Tamanho de Partícula

A caracterização granulométrica dos clínqueres, após sua moagem, foi realizada num granulômetro a laser modelo Mastersizer2000 da Malvern Instruments. A curva final representa à média de 30 medidas.

3.5.6 Análise Termogravimétrica (ATG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise térmica pode ser definida como um grupo de técnicas nas quais uma propriedade de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto uma substância é submetida a uma variação de temperatura programada e controlada. São conhecidos diversos métodos térmicos, os quais diferem nas propriedades medidas e nos programas de temperatura. Foram utilizados dois métodos para as análises: a termogravimetria (ATG) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Em uma análise termogravimétrica, a massa de uma amostra em atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta. O DSC é uma técnica térmica na qual as diferenças no fluxo de calor de uma substância e uma referência são medidas como uma função da temperatura da amostra enquanto as duas são submetidas a um programa de temperatura controlada.

Uma amostra de 35,0 mg de cada clínquer após a hidratação foram aquecidas num analisador térmico Netzsch, modelo STA 449 F3 Jupiter, numa faixa de temperatura de 25°C até 800°C, com taxa constante de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera com ar sintético (aproximadamente 20% de O₂ e 80% de N₂) de 20 mL/min.

3.5.7 Calor de Hidratação

O calor de hidratação representa a quantidade de calor, em Joules por grama de cimento não-hidratado, que se desprende até a hidratação completa a uma temperatura pré estabelecida. A quantidade total de calor liberada é a soma das taxas de liberação de calor pela hidratação dos compostos individuais e pode ser usado para caracterizar o comportamento de pega e endurecimento do cimento e para prever a elevação da temperatura durante a cura.

O ensaio foi realizado num calorímetro de condução isotérmica da marca TAMAir. Os ensaios foram conduzidos para as amostras de clínquer e também para algumas amostras de cimentos, ou seja, com adição de gesso para os materiais que foram resfriados rapidamente. O teor de água adicionado foi de 0,5 em relação aos sólidos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões deste trabalho estão divididos em etapas. Esta divisão foi realizada com a finalidade de facilitar a apresentação e a compreensão destes. Inicialmente, foi estudada a influência do teor de RB adicionado na preparação do clínquer utilizando-se técnicas de caracterizações de fases e morfológicas. O comportamento mecânico destes materiais foi analisado empregando-se os ensaios de resistência à compressão uniaxial e porosidade aparente. Também, foram analisados os produtos resultantes da hidratação dos cimentos feitos com os clínqueres sintetizados no laboratório. Posteriormente, a influência das condições de resfriamento na formação das fases e no desenvolvimento das propriedades mecânicas dos clínqueres também foi investigada, empregando-se as mesmas técnicas de caracterizações.

4.1 Influência do Teor de RB Adicionado na Preparação do Clínquer Portland

4.1.1 Composição Química e de Fases

Os clínqueres sintetizados foram nomeados conforme a composição inicial das matérias-primas, antes do tratamento térmico, e a condição de resfriamento como C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1. Deste modo, C1, C2, C3 e C4 referem-se à composição química (Tabela 3.5 e Tabela 3.6) no qual foram adicionados respectivamente, 0, 3,6, 7,0 e 13,8-%p de RB e a condição de resfriamento rápido representada pelo complemento -1.

Embora, as propriedades do cimento estejam relacionadas com a quantidade das fases a análise química expressa em óxido é importante, pois, além dos teores dos óxidos principais que entram na formação das fases majoritárias do cimento, fornece o teor dos elementos minoritários como Na, K, Ti, Mg, Mn, Zr, S e P. As fases principais C_3S (alita), C_2S (belita), C_3A e C_4AF podem incorporar teores significativos de impurezas em solução sólida, por isso, estes

elementos muitas vezes não são detectados nas análises por difração de raios-X. Dependendo da concentração destes elementos em solução sólida, podem ocorrer variações nas quantidades e na natureza cristalográfica das fases principais, mudando a reatividade do material com a água e, em consequência, as propriedades do cimento podem sofrer alterações [69].

A Tabela 4.1 apresenta a análise química dos clínques com maiores concentrações de RB C4-1 e C3-1, após o tratamento térmico, e também, de um cimento comercial utilizado como referência, o cimento Portland do tipo CPI.

Tabela 4.1 Composição em %-p dos óxidos dos clínques de formulações C3-1, C4-1 e de um cimento comercial tipo CPI.

Concentração (%)	C3-1	C4-1	CPI
CaO	68	66,3	62,7
*SiO ₂	16	15,7	16,2
Al ₂ O ₃	5,3	5,5	4,2
Fe ₂ O ₃	2,6	4,1	2,7
Na ₂ O	1,8	2,7	0,4
TiO ₂	0,5	0,7	0,3
F	1,1	0,6	0
SrO	0,1	0,1	0,1
MgO	0,3	0,2	3,0
ZrO ₂	0,1	0,2	0
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,3
K ₂ O	0,1	0,1	0,2
MnO	0,1	0,1	0
SO ₃	0	0,1	4,1
ZnO	0	0	0
BaO	0	0	0
LOI	3,6	3,2	5,7
** $(Na_2O)_e$	1,87	2,77	0,53

*Teor de SiO₂ ficou abaixo do valor esperado [14].

** $[(Na_2O)_e]$: equivalente alcalino $[Na_2O] + 0,66[K_2O]$ [18].

O cimento comercial CPI apresentou valores relativamente altos de MgO (3%-p) e SO₃ (4.1%-p) quando comparados com os teores destes óxidos nos clínqueres sintetizados. O MgO pode ter sido incorporado ao cimento comercial a partir da dolomita que está presente como impureza na maioria dos calcários. Como esperado, o CPI apresentou alto teor de SO₃, uma vez que, nos processos industriais sulfatos são misturados com o clínquer intencionalmente com a finalidade de se controlar o tempo de endurecimento do cimento. Sulfato de cálcio hemi-hidratado CaSO₄·½H₂O foi misturado com os clínqueres preparados no laboratório antes da preparação das argamassas, por isso, não foi identificado na análise química dos mesmos.

A composição típica de um clínquer Portland comum é em média igual a 67%-p de CaO, 22%-p de SiO₂, 5%-p de Al₂O₃, 3%-p de Fe₂O₃ e 3%-p de outros componentes [12,35]. Comparando estes valores com os resultados da Tabela 4.1 pode-se observar que os teores de CaO e Al₂O₃ ficaram próximos, enquanto o teor de SiO₂ ficou abaixo do esperado. Outra diferença notável são as quantidades elevadas de Fe₂O₃ e Na₂O para o material com composição inicial C4 que possui maior concentração de RB.

Teoricamente, a quantidade total de álcalis no clínquer de cimento Portland é expressa em termos do equivalente alcalino definido como $[(Na_2O)_e] = [Na_2O] + 0,66[K_2O]$ com valores entre 0,3 a 1,5%. A Tabela 4.1 mostra que para as formulações C3-1 e C4-1 o valor do (Na₂O)_e está acima dos limites estabelecidos, contudo, esse excesso alcalino poderá ser incorporado como solução sólida pelas principais fases do cimento [35, 47-49]. Os álcalis, sódio e potássio, são principalmente provenientes do resíduo de bauxita e estas formulações levam teores consideráveis do resíduo.

A Tabela 4.2 apresenta uma estimativa do teor alcalino em m³ de concreto composto pelos clínqueres desenvolvidos neste projeto. Para os cálculos, utilizou-se como referencia uma formulação de concreto preparado com um cimento do tipo CPII, no qual o teor de clínquer é de 80%-p. Este concreto apresentava o seguinte traço: 317 m³ de cimento, 903 m³ de areia, 920 m³ de pedra, 4,8 m³ de

aditivo e 184 m³ de água [0]. Segundo a norma técnica ABNT NBR 15577-1, o teor de álcali no concreto é de 3 Kg/m³, sendo assim, as composições C3 e C4 ficam acima dos limites estabelecidos pela norma. Comparando-se os valores teóricos e experimentais para as formulações C3 e C4, observa-se uma pequena variação no valor do equivalente alcalino que podem estar relacionadas à capacidade de detecção do Na₂O e K₂O. Embora, estes valores não satisfazem a norma, se estes elementos permanecerem encapsulados durante o processo de hidratação pode ser que a reação álcali-agregado não ocorra e desta maneira, a estrutura não fique comprometida. Mas ainda, os ensaios de durabilidade precisam ser conduzidos para esclarecer estas hipóteses.

Tabela 4.2 Cálculo do teor alcalino por m³ de um típico concreto comercial feitos com os clínqueres desenvolvidos neste trabalho.

	C1*	C2*	C3*	C4*	C3-1	C4-1
Teor de Na no clínquer (%-p)	0,16	1,07	1,58	2,48	1,87	2,77
Teor de Na no cimento (95% de clínquer)	0,15	1,02	1,50	2,36	1,77	2,63
Teor de cimento em 1 m ³ de concreto (Kg)	317	317	317	317	317	317
Teor de Na em 1 m ³ de concreto (Kg)	0,49	3,22	4,74	7,47	5,62	8,33

* Referentes aos valores teóricos da Tabela 3.6.

C3-1 e C4-1 referentes aos valores experimentais da Tabela 4.1.

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas dos clínqueres de cimento Portland, C1-1 C2-1, C3-1 e C4-1. Observa-se que as fases principais do clínquer, como C₃S (monoclínico), C₂S (monoclínico), C₃A (cúbico), Na-C₃A (ortorrômbico) e C₄AF (ortorrômbico) foram formadas. Para as suas identificações, os padrões de difração utilizados como referência foram aqueles das fichas do ICDD (The International Centre for Diffraction Data), de números 49-0442, 33-0302, 038-1429, 26-0958, 30-0226, para as fases C₃S, C₂S, C₃A, Na-C₃A e C₄AF, respectivamente.

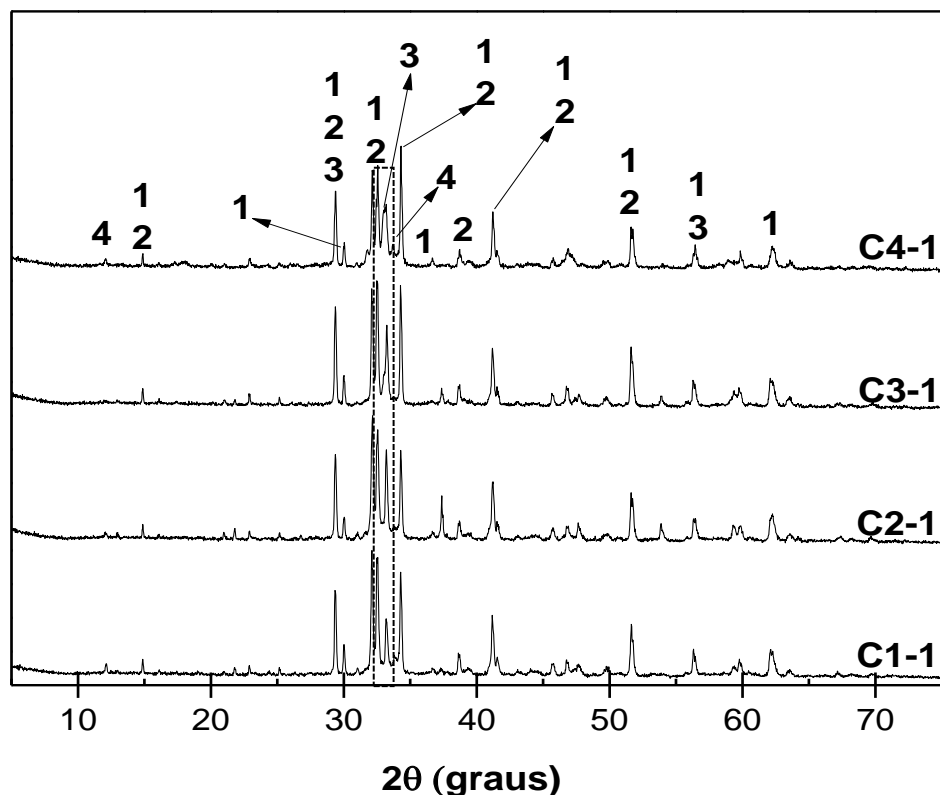


Figura 4.1 Difratomogramas de raios-X dos clínques C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1, formulados com resíduo de bauxita na composição e resfriados rapidamente. **Legenda:** 1- C_3S ; 2- C_2S ; 3- C_3A (C1-1 e C2-1) ou $Na-C_3A$ (C3-1 e C4-1); 4- C_4AF .

Embora, várias fases do clínquer sejam capazes de absorver o conteúdo alcalino, o Na_2O é absorvido preferencialmente pelo C_3A . Mesmo que o teor de Na_2O no C_3A seja pequeno, este óxido é o que mais exerce influência sobre as mudanças cristalinas que ocorrem nesta fase. Sendo assim, a estrutura cristalina identificada para a fase C_3A no caso dos clínques C4-1, em que o teor alcalino é o maior (quase 3%), é a ortorrômbica que representa o aluminato tricálcico dopado com Na [35, 47-49]. Para o clínquer C3-1, com valor alcalino de 2,1% ocorreu à formação combinada do C_3A de estrutura cúbica e ortorrômbica. Apenas C_3A cúbico foi identificado nos clínques C2-1 e C1-1, cujo teor alcalino é menor.

A Figura 4.2 apresenta a sobreposição dos difratogramas, permitindo uma melhor visualização da variação das intensidades relativas das linhas de difração, na faixa de 2θ entre 28° e 42° .

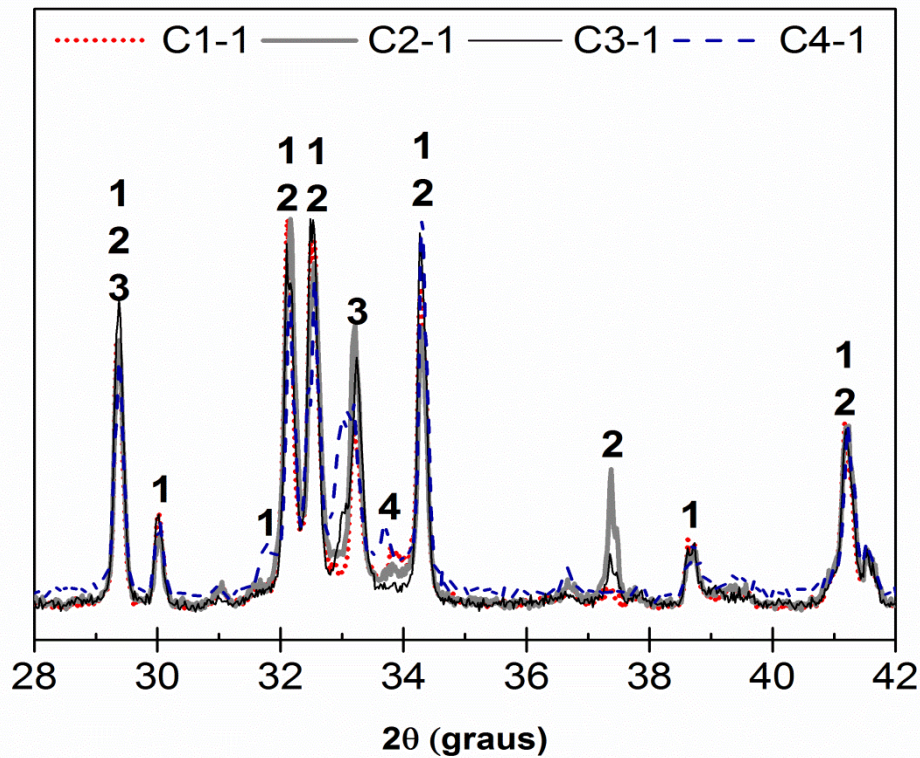


Figura 4.2 Sobreposição dos difratogramas de raios-X dos clínqueres C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1, formulados com resíduo de bauxita e resfriados rapidamente, na faixa de 2θ de 28 a 42 graus. **Legenda:** 1- C_3S ; 2- C_2S ; 3- C_3A (C1-1 e C2-1) ou $Na-C_3A$ (C3-1 e C4-1); 4- C_4AF .

Comparando-se os difratogramas dos clínqueres pode-se observar que ocorre sobreposição das linhas de difração de uma fase com as linhas de outra e, também, observa-se a diferença na largura do pico principal de difração do C_3A em aproximadamente 33° (região assinalada na Figura 4.1). O alargamento do pico deve-se a mudanças estruturais da fase de cúbica para ortorrômbica devido à incorporação do conteúdo alcalino como solução sólida. O clínquer C4-1, com

maior teor de RB, foi o que apresentou maior alargamento. Observa-se que as linhas de difração do C_4AF são mais evidentes nos clínqueres de composição C4-1.

Não foram identificadas as linhas de difração do CaO livre. Sendo assim, pode-se concluir que a condição de preparação empregada, que envolve a moagem e homogeneização da mistura de matérias-primas e as condições de queima e resfriamento, foram satisfatórias para a formação das fases de interesse. Contudo, deve-se ressaltar que a difração de raios-X embora seja uma técnica de alta tecnologia o seu limite mínimo de identificação é de 5%-p, sendo assim o CaO livre pode estar sendo formado abaixo do limite de detecção do equipamento.

Este resultado comprova a importância desta etapa no processo de produção que tem por objetivo deixar essa mistura mais homogênea facilitando a produção de clínqueres com maior reprodutibilidade.

Os refinamentos foram realizados em etapas conforme o fluxograma esquemático apresentado na Tabela 3.8. Apenas quando necessárias, foram realizadas pequenas variações durante a execução desse procedimento com a finalidade de adaptação dependendo das características do material. Contudo, esta sequência de etapas se mostrou a mais adequada e com bons resultados de refinamento.

A Figura 4.3 apresenta o refinamento finalizado para as amostras de clínquer sintetizadas. Observam-se os indicadores de refinamento, Gof e Rwp, e também, pode-se realizar a avaliação visual do ajuste gráfico dos difratogramas observados e calculados.

Observa-se que em todos os casos a sobreposição entre o difratograma observado (traço cheio) e o calculado (linha tracejada) foi satisfatória e os indicadores estatísticos (Gof) atingiu valores abaixo de 1,5 indicando uma boa qualidade no refinamento.

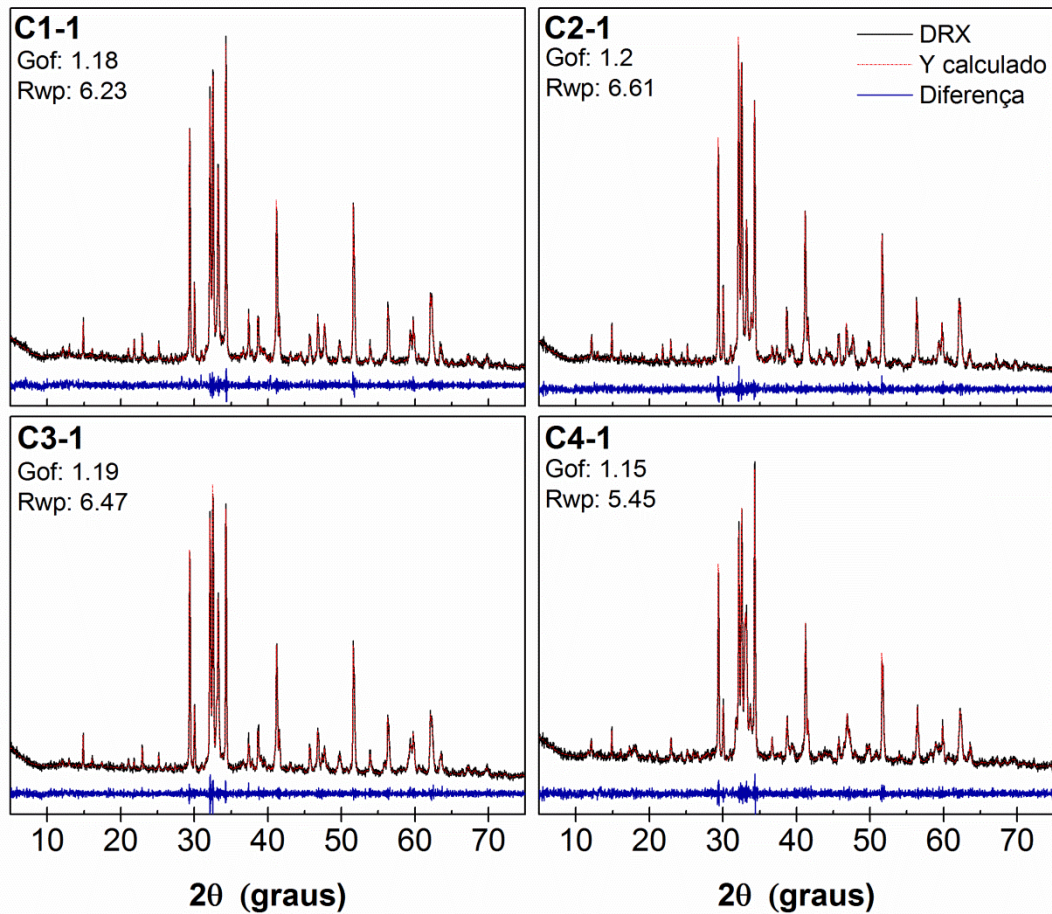


Figura 4.3 Gráfico e indicadores de refinamento pelo método de Rietveld para os clínqueres C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1.

A Figura 4.4 apresenta o resultado das quantificações mostrando os teores de cada fase. Comparando-se os resultados dos clínqueres C1-1 e C2-1, observa-se que a adição de 3,5%-p de RB foi suficiente para aumentar o teor de C_3S . Nestes dois materiais o C_3A de estrutura cúbica foi formado com o mesmo teor de 7%-p. O aumento na quantidade de C_3S foi acompanhado pela redução do C_2S e do C_4AF . Com a adição de 7%-p de RB, clínquer C3-1, observa-se a formação do C_3A de estrutura ortorrômbica com teor de 3%-p, este foi o único material em que as estruturas cúbica e ortorrômbica para a fase C_3A aparecem combinadas. Nota-se também, uma redução ainda maior no teor do C_2S . Por fim, no clínquer C4-1,

com a adição de 13%-p de RB, o aluminato tricálcico predominante foi o de estrutura ortorrômbica com teor de 11%-p.

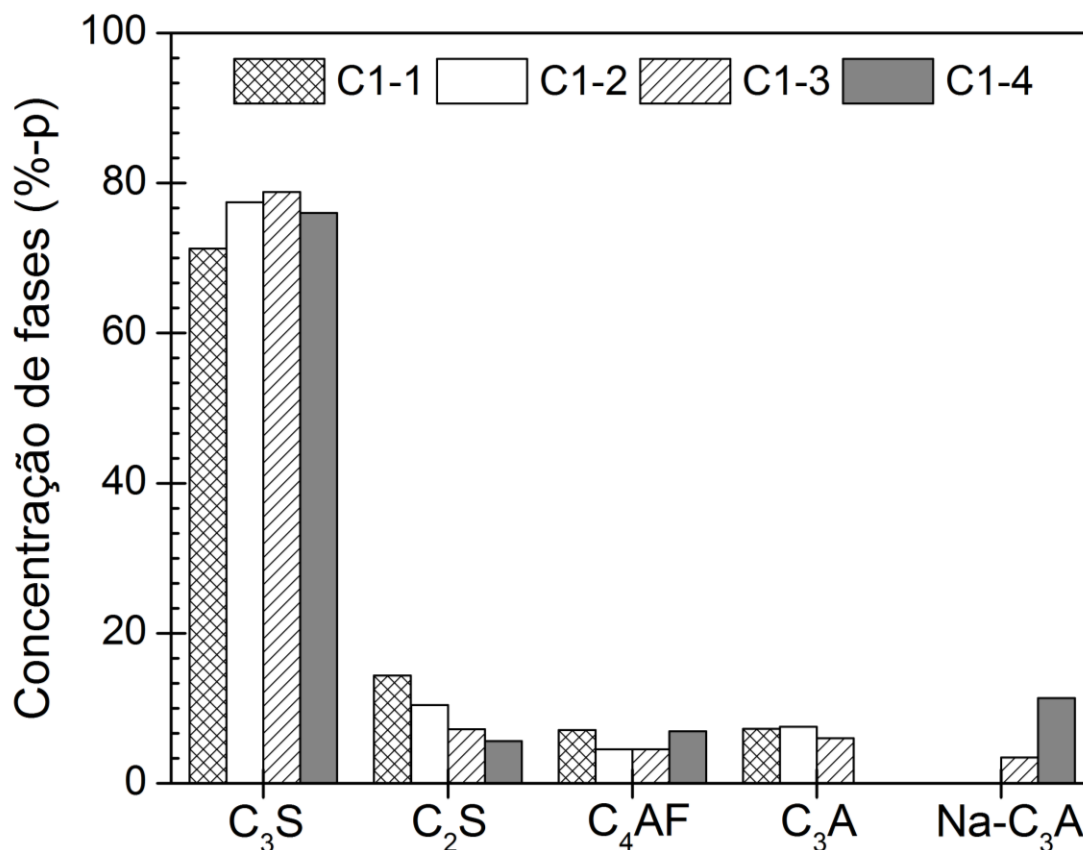


Figura 4.4 Análise quantitativa de fases para os clínqueres C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1 resfriados rapidamente.

Desta maneira, pode-se considerar que para esta condição de queima, a incorporação do resíduo na preparação do clínquer Portland está favorecendo a formação de um material rico em alita e com teores elevados de aluminato de cálcio ortorrômbico. O resíduo de bauxita possui um elevado teor alcalino, contudo, não foi verificada a formação de Na_2O livre, sendo este incorporado como solução sólida pela fase C_3A . Como discutido anteriormente, a presença de

alcális livres pode afetar as propriedades do cimento, portanto a sua presença poderia de imediato comprometer a possibilidade desta aplicação.

A Figura 4.5 apresenta a variação no teor de óxidos e no teor das fases para as composições C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1, tomando-se o C1-1 como referência, ou seja, a partir da composição sem RB pode-se verificar o excesso ou a deficiência dos óxidos que estão entrando em cada formulação e tentar correlacioná-los com a formação das fases resultantes da condição de resfriamento rápido. Deve-se ressaltar que as composições apresentadas foram as que apresentaram melhor ajuste durante a formulação do clínquer.

Pode-se observar que a composição de óxidos do C4 foi a que mais se afastou do C1. Esta diferença deve-se a composição química complexa do resíduo de bauxita. Com a adição de resíduo, aumentou a quantidade de ferro, de sódio e de titânio, principalmente, e os teores de cálcio e sílica foram reduzidos. Os elementos considerados como impurezas estão sendo incorporados como solução sólida pelas principais fases do cimento C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF .

Segundo a literatura [23] a presença de Ti e Fe favorece a estabilização do C_3S de estrutura monoclinica. Com a adição do resíduo os teores destes elementos aumentam, induzindo a formação de mais alita acompanhada pela redução do teor de belita. Como se pode observar pelo gráfico da variação do teor de óxido não houve variação na quantidade de Fe_2O_3 para as composições C1, C2 e C3. Desta maneira, a redução no teor de C_4AF nas composições C2 e C4 podem ser justificadas pelo consumo de Fe_2O_3 pela alita. Em C4 observa-se um aumento no teor do C_4AF , pois esta composição tinha quase 2%-p de Fe a mais em relação às demais. O Ti também entra em solução sólida na estrutura do C_4AF . O excesso de Na favorece a formação da fase C_3A .

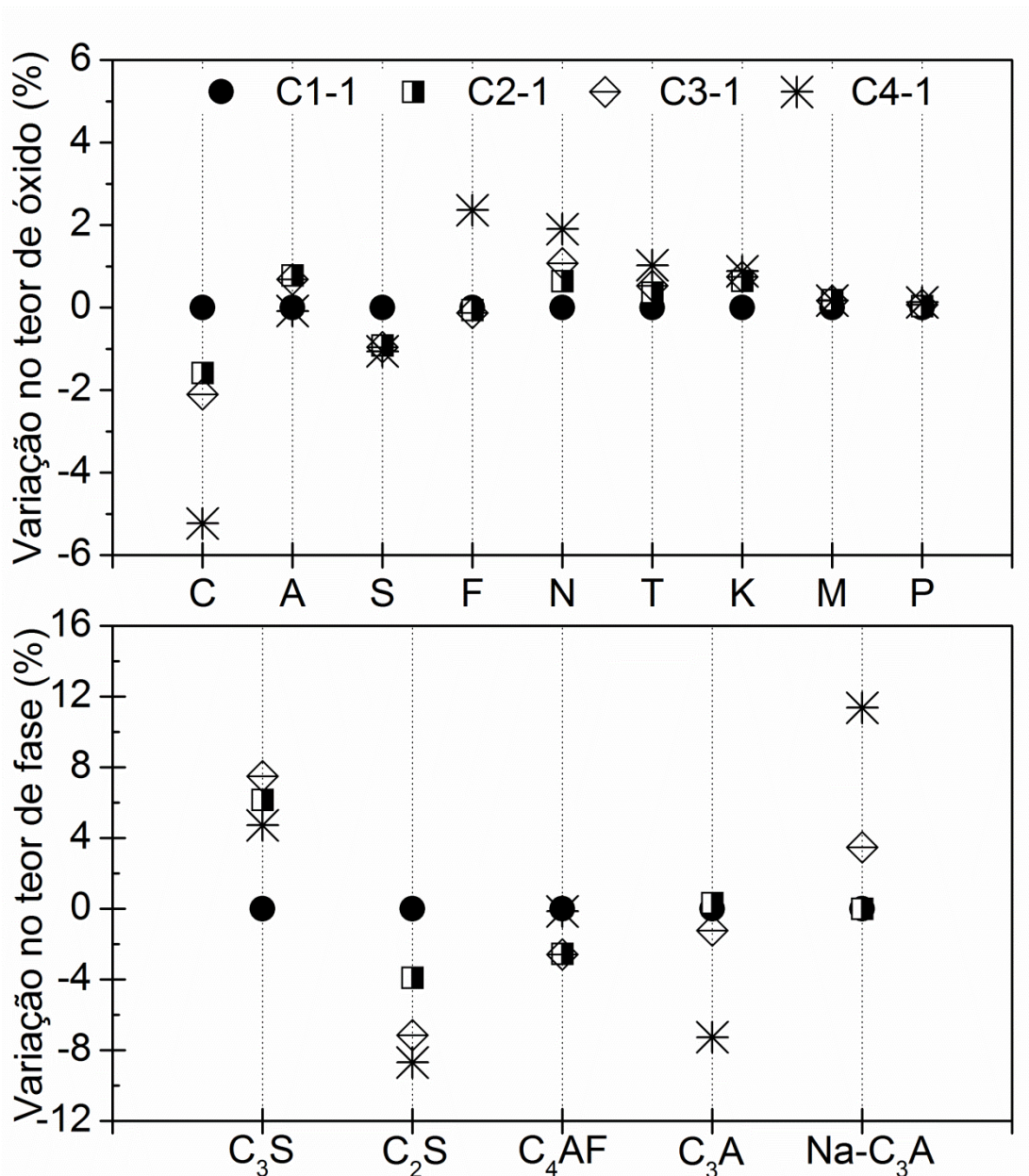


Figura 4.5 Variação no teor de óxidos e de fases para as composições C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1, tomando-se o C1-1 como referência. **Legenda C:** CaO; **A:** Al₂O₃; **S:** SiO₂; **F:** Fe₂O₃; **N:** Na₂O; **T:** TiO₂; **K:** K₂O; **M:** MgO; **P:** P₂O₅.

4.1.2 Características Morfológicas

A Figura 4.6 apresenta as fotomicrografias da região central de pelotas de clínquer de composição C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1 (resfriadas rapidamente) em aumento de 50 vezes. Este aumento nos permite observar a relação entre o volume de poros e o volume total da área observada.

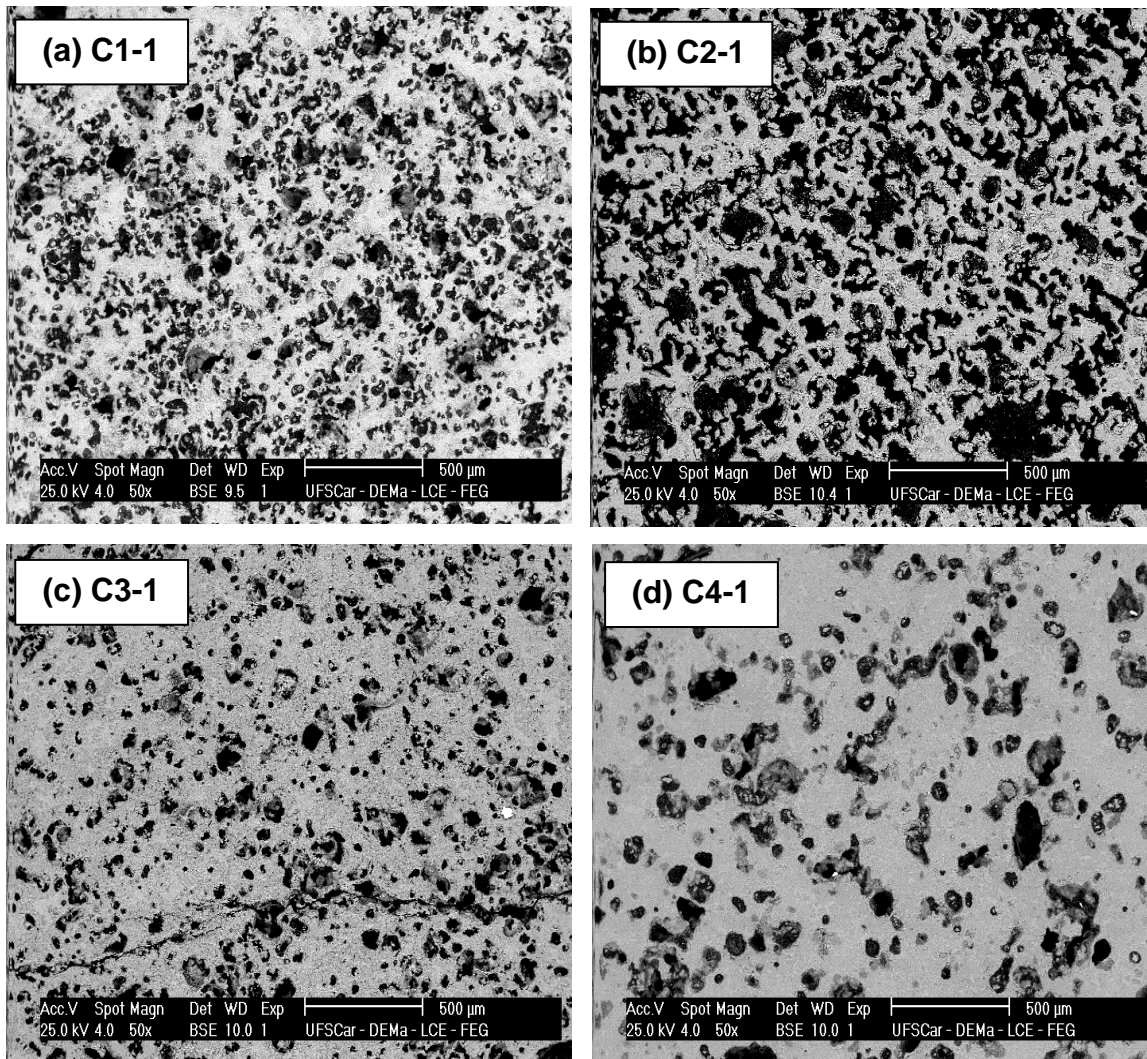


Figura 4.6 Fotos de MEV dos clínqueres C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1 (resfriados rapidamente) sob aumento de 50 vezes.

Durante o processo de clínquerização pode ocorrer migração da fase líquida e a segregação dos constituintes mais fundíveis para as regiões mais externas estes fenômenos podem originar pelotas com diferenças de porosidade entre o núcleo e a região periférica. Esse fenômeno de segregação da porosidade não foi observado nestas amostras, embora, o forno não seja rotativo o tamanho reduzido das pelotas e o pouco volume de material dentro do forno podem ter contribuído para a uniformidade da distribuição de poros nas amostras.

A porosidade de um clínquer deve-se a vários fatores i) granulometria e homogeneização da mistura antes da queima ii) temperatura e tempo de clínquerização e iii) quantidade e viscosidade da fase líquida.

Embora, não se tenha medido a porosidade das pelotas, observa-se que visualmente o clínquer C4-1 (Figura 4.6 (d)) foi o que apresentou menor porosidade. É difícil estabelecer o fator predominante na formação dos poros, uma vez que estes podem atuar simultaneamente. Contudo, considerando que estas amostras foram processadas e clínquerizadas nas mesmas condições, pode-se associar a baixa formação de poros na composição C4-1 com a formação da fase líquida. Esta é a composição de maior teor de RB, ou seja, de maior teor alcalino que possuem propriedades fundentes. Desta maneira, pode-se observar que o aumento da adição de RB favorece a redução da porosidade da pelota. Clínqueres muito porosos indicam uma reação de clínquerização deficiente, pois a presença de poros, isto é, ausência de pontos de contato, dificulta as reações, provocando o aparecimento de zonas ricas em cálcia com alita e cal primária e zonas menos ricas desse elemento com belita. Por outro lado, um clínquer pouco poroso apresentará maior resistência à moagem.

Correlacionando a porosidade observada nas micrografias Figura 4.6 com o tempo de moagem de cada material, Tabela 4.3, pode-se observar que o tempo de moagem requerido para as formulações com maior porosidade, C1-1 e C2-1, foi maior do que o tempo necessário para moer os clínqueres de menor porosidade, C3-1 e C4-1. A capacidade do material de se fragmentar recebe o nome de friabilidade, sendo assim, os clínqueres com menor teor de RB são mais

friáveis. Isso pode representar uma redução nos custos do processo de fabricação. O clínquer C4-1 foi o material menos friável, ou seja, o material que apresentou maior resistência à moagem, ao todo foram 2 horas.

Tabela 4.3 Tempo de moagem dos clínqueres em horas.

Clínquer	C1-1	C2-1	C3-1	C4-1
Tempo de Moagem (min)	100	100	115	120

Segundo a literatura, as composições química e mineralógica dos cimentos precisam ser consideradas durante o processo de moagem, pois, cada composto possui uma dureza particular. Por exemplo, cimentos com alto teor de belita são mais difíceis de serem moídas [61]. Relacionando estes resultados com as quantificações de fases dos clínqueres (Figura 4.4), pode-se concluir, previamente, que o clínquer com maior teor de belita apresentou menor resistência à moagem. Desta forma, pode-se considerar que para estes materiais, a porosidade da pelota tem maior influencia na moagem do que a proporção entre as fases.

Figura 4.7 apresenta as fotos de MEV dos clínqueres C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1, que foram submetidos ao resfriamento rápido. Estas fotos foram selecionadas, pois foram as que melhor representaram as características morfológicas das pelotas analisadas. O tamanho e as características dos cristais podem ser relacionados com as condições de fabricação do clínquer e com a adição do resíduo. Observa-se que, em geral, os cristais de alita apresentam geometria angular bem definida ou bordas um pouco corroídas caracterizando a forma subdiomórfica. No clínquer C1-1 os cristais de alita são maiores e mais irregulares. Embora, os clínqueres C1-1, C2-1, C3-1, e C4-1 tenham sido submetidos ao resfriamento rápido, às bordas corroídas dos cristais indicam que o procedimento adotado não foi suficiente para produzir clínqueres com cristais de C_3S idiomórficos, com formas hexagonais e contornos retilíneos. O tamanho dos cristais abaixo de 20 μm indica que o tempo de permanência do clínquer na

temperatura de clinquerização poderia ter sido maior, assim, os cristais de alita se desenvolveriam melhor apresentando maior reatividade.

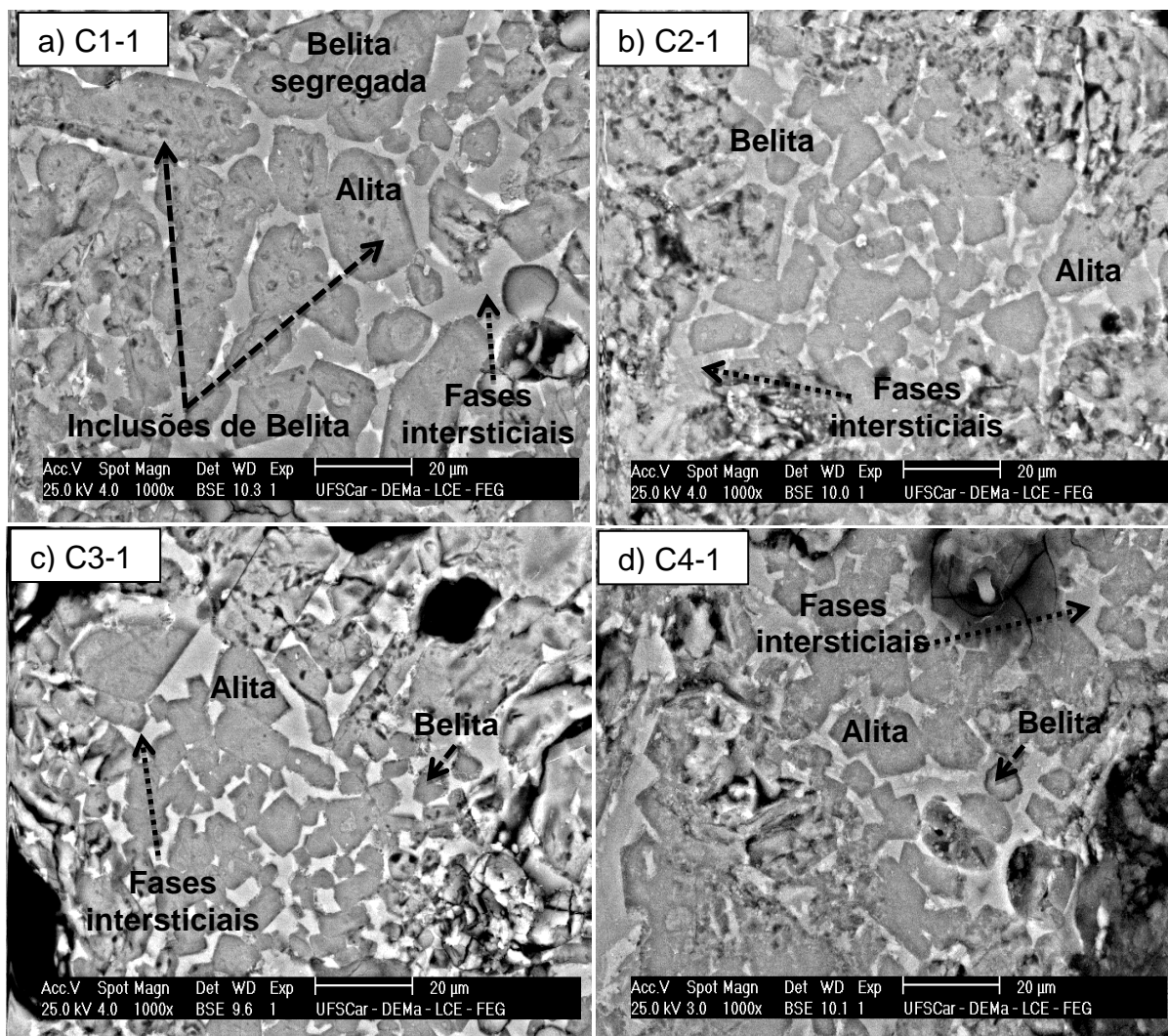


Figura 4.7 Fotos de MEV dos clínques C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1, resfriados rapidamente, sob aumento de 1000 vezes.

O uso do RB favoreceu o desenvolvimento de cristais de alita mais angulares e diminuiu a formação de belita que foi observada em pontos isolados.

Os cristais de belita são menores, mais arredondados e no caso do clínquer C1-1 aparecem como inclusões no C_3S e segregados. O material intersticial entre estes cristais é composto principalmente de C_4AF e C_3A na forma semicristalizada. Nas amostras C3-1 e C4-1 há predominância de C_3A de hábito alongado indicando a ação dos álcalis.

A Figura 4.8 apresenta o mapeamento da distribuição de elementos químicos nas fases do clínquer C4-1. A região mais clara indica a presença majoritária do elemento. Pode-se observar que os elementos predominantes são o Ca e o Si. O Fe e o Al estão majoritariamente na fase intersticial, contudo, verifica-se a presença de pequenas quantidades destes elementos nos silicatos. Como a concentração de Na é baixa, o seu mapeamento não ficou evidente.

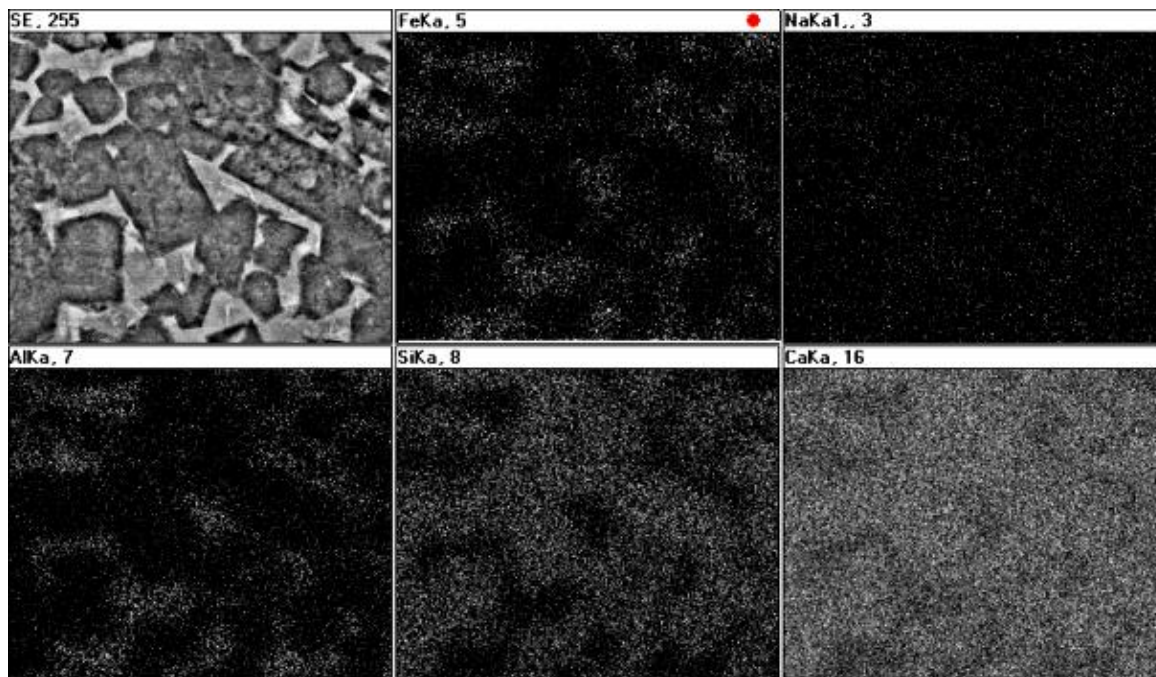


Figura 4.8 Mapeamento de diferentes elementos químicos na microestrutura do clínquer C4-1.

Na Figura 4.9 encontra-se a micrografia de outra região do clínquer C4-1, diferente daquela apresentada na

Figura 4.7 (d), e a composição química semiquantitativa, feita por EDS, das regiões em destaque.

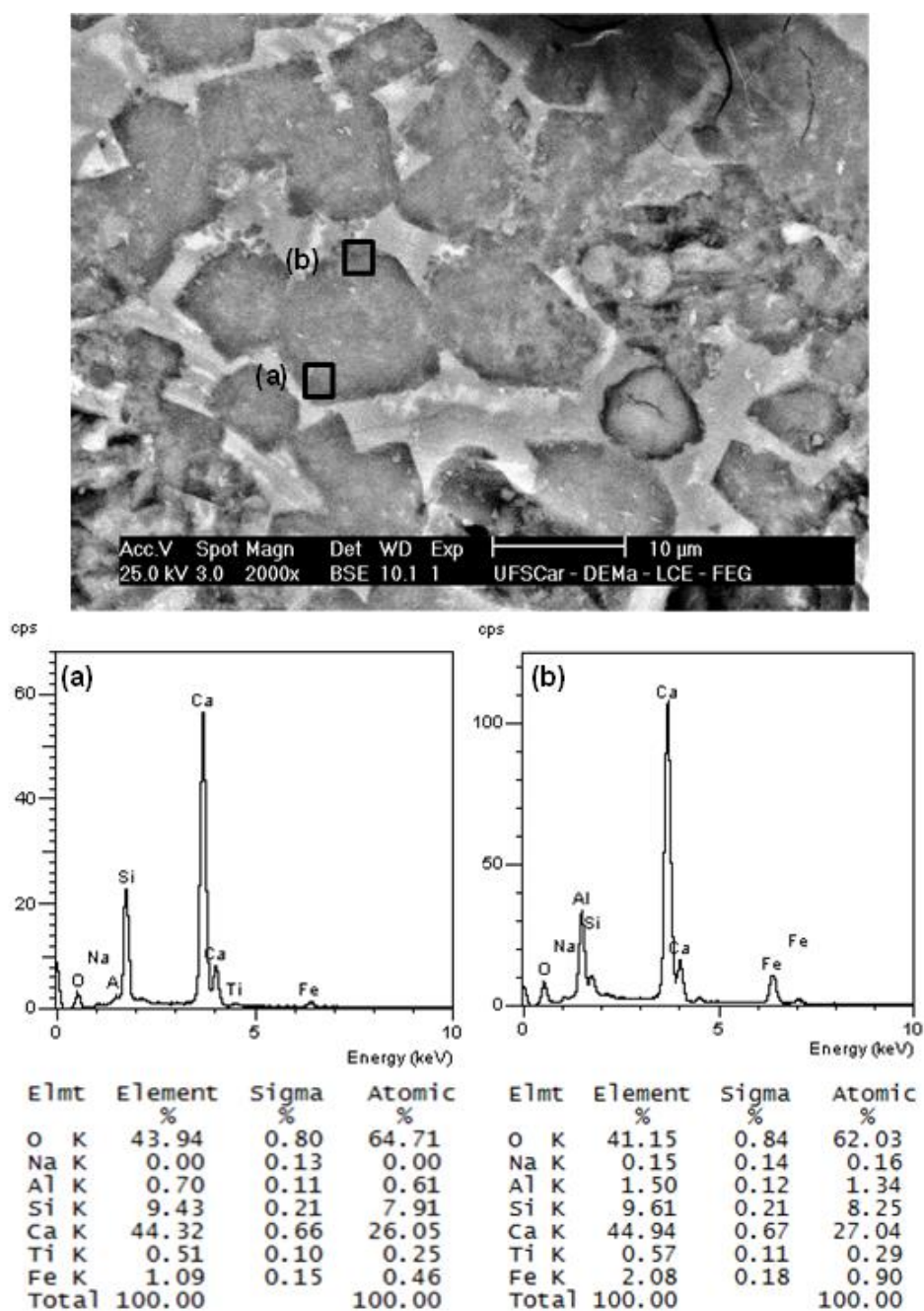


Figura 4.9 Micrografia e composição química semiquantitativa, feita por EDS, do clínquer C4-1.

Na Figura 4.10 encontra-se a micrografia de outra região do clínquer C4-1, no qual a fase intersticial, composta por C_3A e C_4AF , foi analisada por EDS. A composição química semiquantitativa das regiões em destaque encontram-se na própria figura.

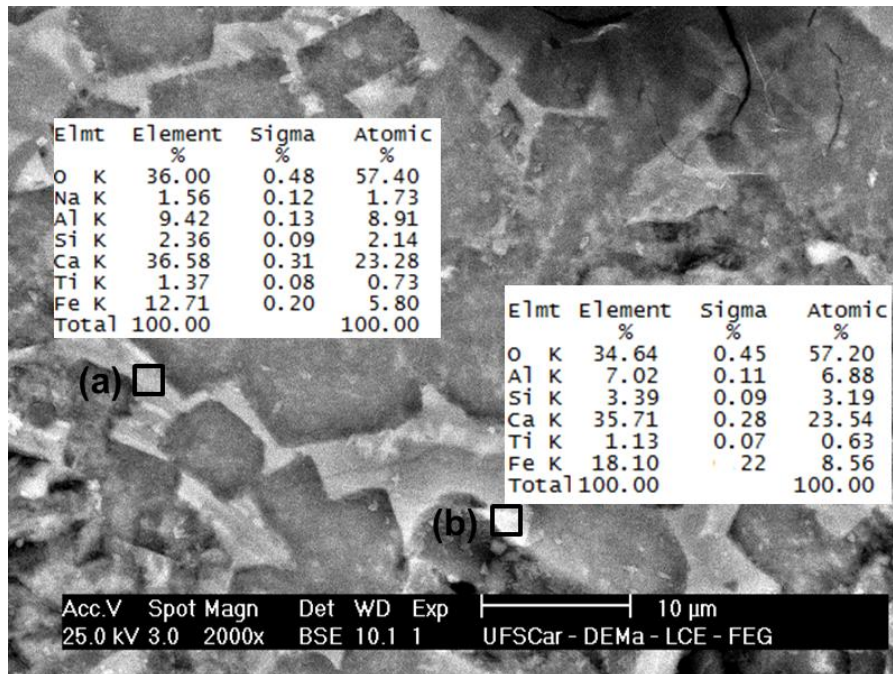


Figura 4.10 Micrografia e composição química semiquantitativa, feita por EDS, das fases intersticiais do clínquer C4-1.

Como se pode observar foi analisada uma partícula de alita em duas regiões distintas com o intuito de se verificar se a alita estava se convertendo em belita na borda corroída. Comparando os resultados da análise semiquantitativa, gráficos (a) e (b) da Figura 4.9 observa-se que os teores de Si e Ca são os mesmos em ambas as regiões, ou seja, não ocorreu à conversão, a corrosão deve-se a dissolução do Fe e Al que apresentaram o dobro do teor na região irregular.

Pode-se observar que ocorreu a segregação da fase intersticial. A região (a), mais escura, em alguns pontos possui uma morfologia mais alongada

influenciada pela presença do álcali. Comparando-se a composição química das regiões (a) e (b) observa-se uma maior concentração de Al e Na na região escura com teores de 9,42 e 1,56%, respectivamente. O teor de Fe na região escura (a) é alto, com valor próximo a 12%, e ainda mais alto na região clara (b) de 18%. Considerando o teor alcalino na região escura e sabendo-se que a fase C_3A é a que consome preferencialmente este elemento, pode-se considerar que esta região seja constituída desta fase. A presença de outros elementos, como o Na, Fe e Ti, em solução sólida no C_3A pode alterar significativamente sua reatividade com a água, mas estes aspectos serão retomados mais adiante.

A Figura 4.11 apresenta as fotos de microscopia ótica para os clínqueres C3-1 (a) e C4-1 (b). Estas imagens foram realizadas no laboratório do Centro de Pesquisa da Votorantim Curitiba. Como o C3-1 e o C4-1 eram as composições com maior teor de RB, optou-se por fazer a análise nestes materiais. Pode-se observar que a alita de hábito mais angular ou com bordas corroídas é a fase predominante. A belita aparece aglomerada em regiões específicas como já havia sido observado nas fotos de MEV. Observa-se também que não houve nenhuma diferença morfológica entre as duas composições.

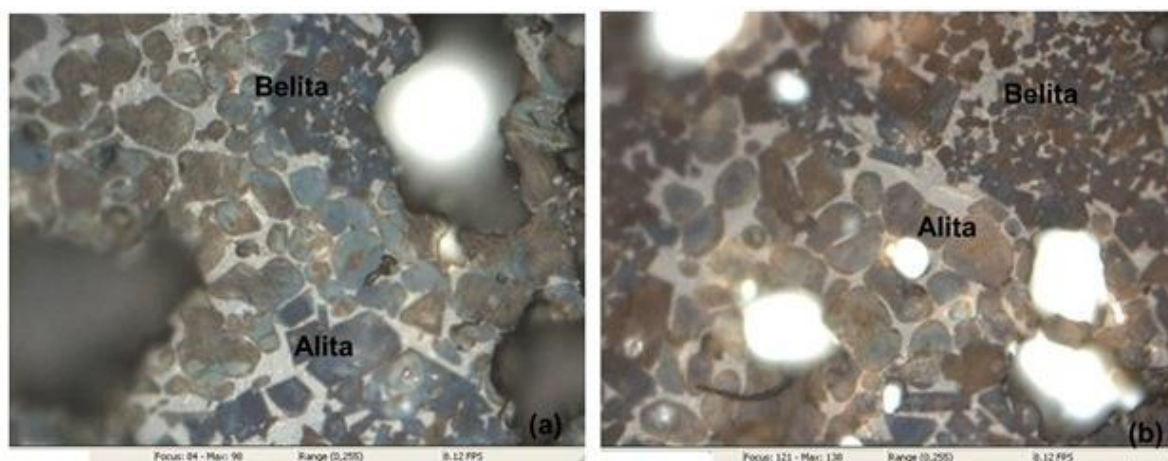


Figura 4.11 Microscopia ótica para os clínqueres (a) C3-1 e (b) C4-1.

4.1.3 Distribuição do Tamanho de Partículas

A Figura 4.12 apresenta as curvas da distribuição acumulada e discreta do tamanho de partícula dos clínqueres C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1, juntamente com os valores dos D_{10} , D_{50} e D_{90} determinados a partir das respectivas curvas, após moagem e peneiramento numa peneira de 75 μm .

Pode-se observar que a curva dos clínqueres C1-1 e C2-1 são parecidas e tiveram 50% das partículas com diâmetro menor que 25,2 e 26,3 μm , respectivamente. Comparando-se os diâmetros D_{50} destes dois materiais com os valores dos materiais C3-1 e C4-1, nota-se uma mudança no perfil granulométrico com a redução para 21,2 e 20,3 μm , respectivamente.

As partículas entre 3 e 30 μm são as que desempenham um papel importante durante a hidratação. Pela curva de distribuição discreta, Figura 4.12, pode-se observar que essa faixa granulométrica aparece com maior frequência nos clínqueres de composição C3-1 e C4-1 e, portanto, espera-se que estes materiais apresentem maior reatividade.

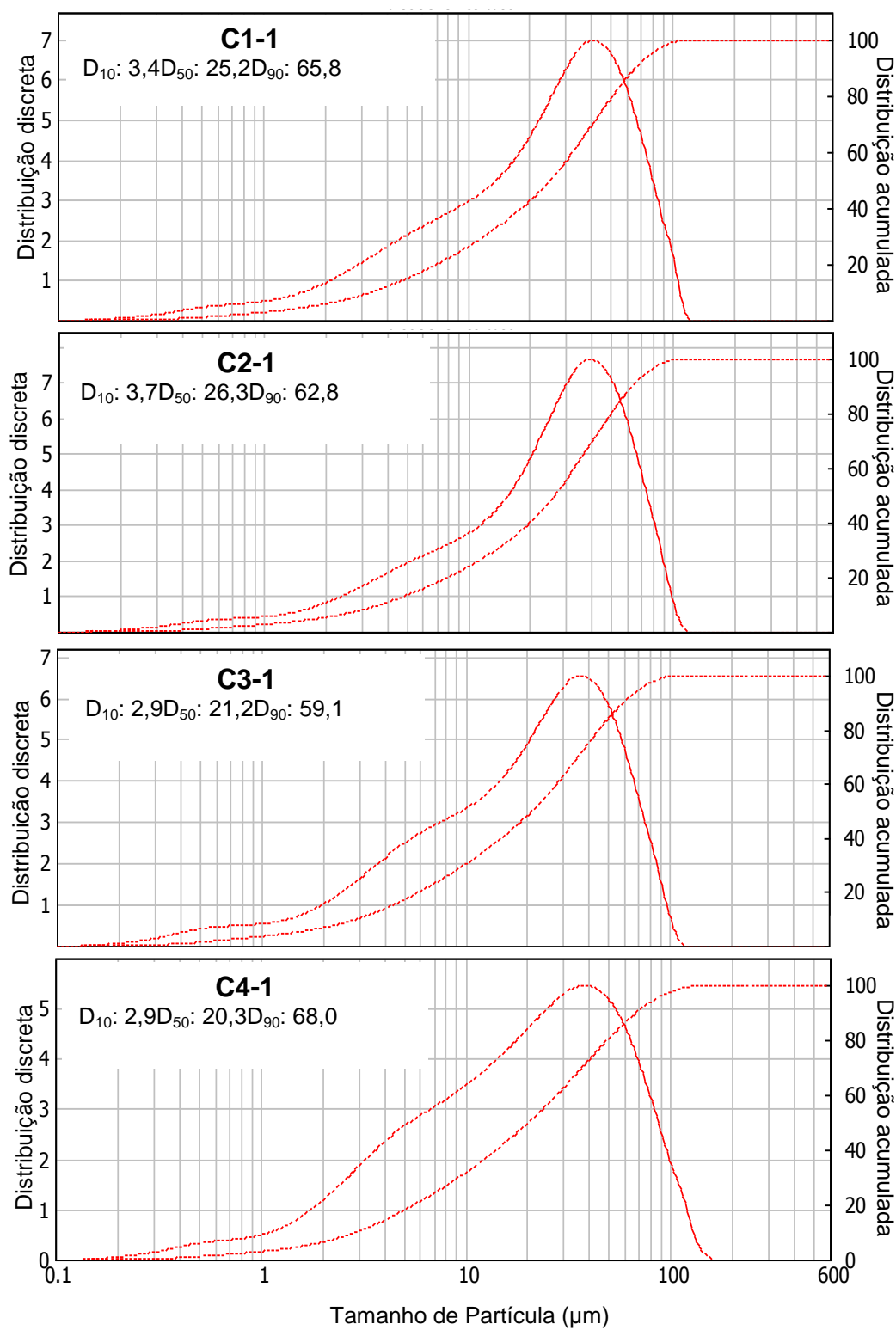


Figura 4.12 Análise de distribuição do tamanho de partícula por difração a laser dos clínqueres sintetizados.

4.1.4 Avaliação do Desempenho Mecânico das Argamassas.

O desempenho mecânico das argamassas preparadas com os cimentos feitos a partir do resíduo de bauxita foi caracterizado empregando-se o ensaio de resistência à compressão uniaxial. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.13, juntamente, com os resultados de porosidade aparente medidos pelo método baseado nos princípios de Archimedes.

Pode-se perceber que todos os materiais apresentaram valores de resistência mecânica acima dos limites mínimos estabelecidos pela norma técnica, tanto após cura de 7 dias (15 MPa) quanto 28 dias (25 MPa). Para todas as formulações, quando se aumenta o tempo de cura, ou seja, de 7 para 28 dias, a resistência mecânica do material aumenta enquanto a porosidade diminui. Os materiais C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1 atingiram os valores de 30,6 MPa, 30,4 MPa, 27,98 MPa e 29,85 MPa após os 7 dias de cura, respectivamente. O material com o cimento C3-1 foi o que apresentou menor resistência mecânica de 27,98 MPa, e porosidade aparente de 14,71%. A argamassa feita com o CPI apresentou resistência mecânica de 35,79 MPa e porosidade aparente de 10,84%. Contudo, se as barras de erro forem consideradas os materiais ficam com valores muito parecidos indicando que a adição do resíduo nos cimentos preparados no laboratório não afetou essa propriedade mecânica.

Observou-se um ganho de resistência mecânica com o aumento do tempo de cura para 28 dias. Os materiais C3-1 e C4-1 tiveram um ganho de resistência de quase 10 MPa, enquanto para os materiais C1-1 e C2-1 o ganho foi de aproximadamente 6 MPa. Após os 28 dias de cura houve uma redução na porosidade de pelo menos 4 %.

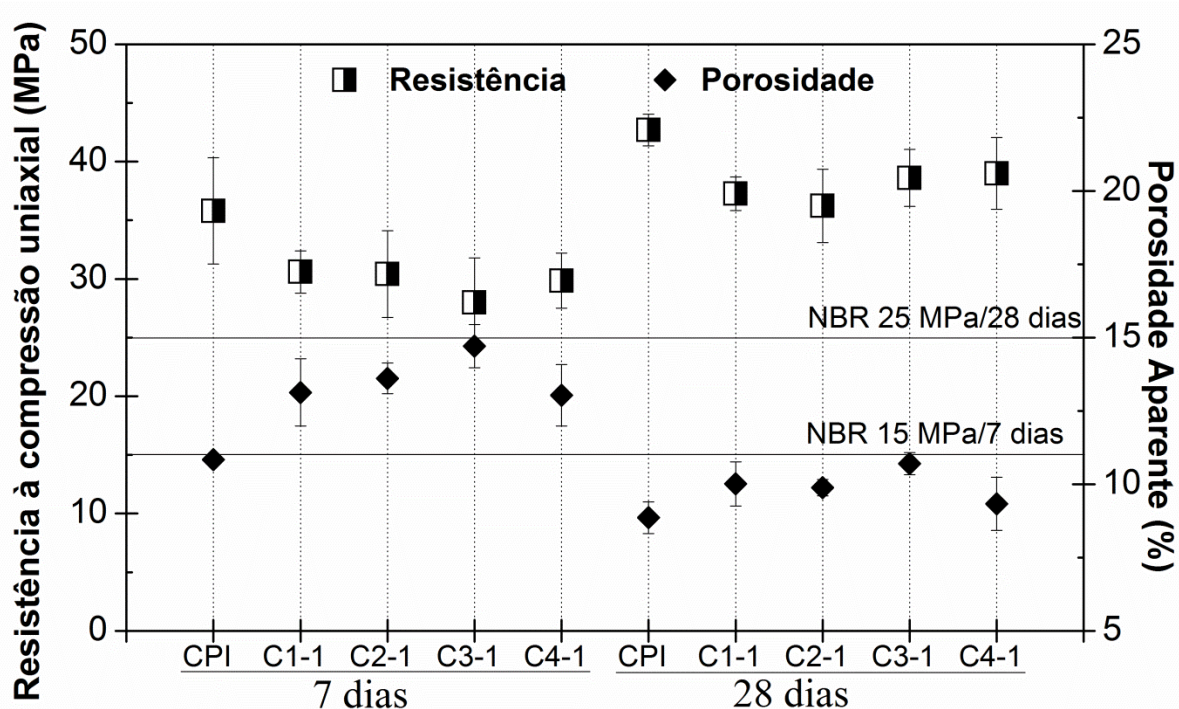


Figura 4.13 Resistência à compressão uniaxial e porosidade aparente das argamassas preparadas com o cimento formulado com resíduo de bauxita e com o CPI utilizado como referência.

Mesmo para aplicações mais triviais, espera-se que os materiais a base de cimentos apresentem resistência mecânica e durabilidade em ambientes agressivos. Como a pasta de cimento é alcalina, a sua exposição a ambientes ácidos pode levar a deterioração precoce do material. Esta deterioração é acelerada pelo aumento da porosidade do material, pois o aumento no volume de vazios facilita a penetração do fluido corrosivo. Além disso, o aumento na porosidade também prejudica a resistência mecânica do material, uma vez que a parte sólida é que garante que o material não entre em colapso quando submetido a tensões, existindo assim uma relação inversa entre porosidade e resistência mecânica.

Embora exista a influência de outros agentes, por exemplo, as proporções relativas entre as diferentes fases dos cimentos, a Figura 4.14 mostra que,

claramente, a resistência mecânica cai com o aumento da porosidade e existe uma boa correlação entre estas propriedades ($R^2 = 0,92$).

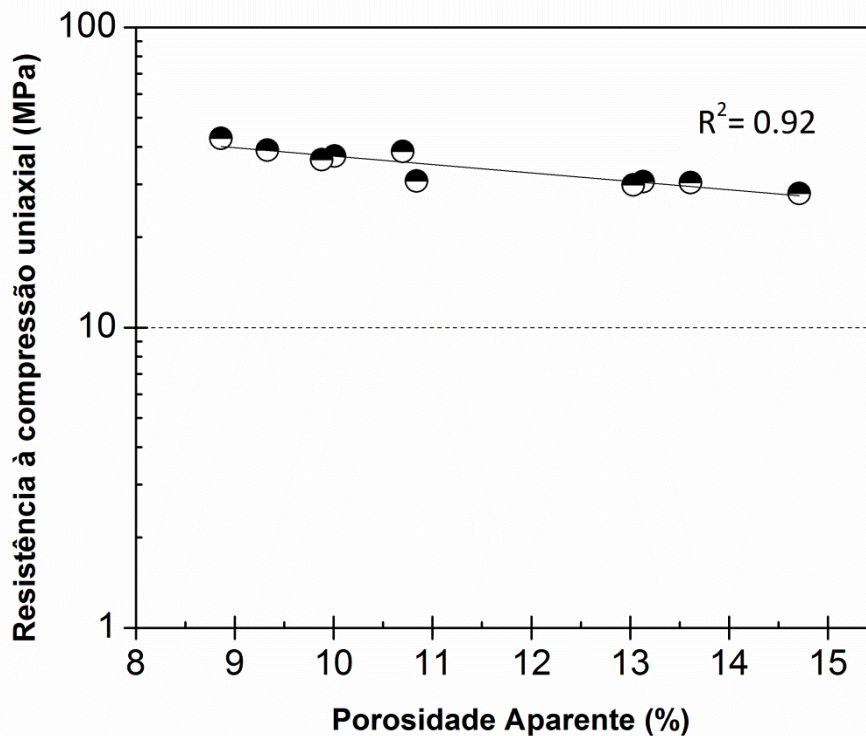


Figura 4.14 Resistência à compressão uniaxial em função da porosidade aparente das argamassas preparadas com o cimento formulado com resíduo de bauxita e com CPI.

Como a resistência mecânica e a durabilidade estão associadas ao volume de poros do material, o controle da porosidade é de grande importância para se conseguir um material com bom desempenho.

Baseando-se nos resultados de difração de raios-X, das morfologias e quantificações de fases, verificou-se que embora a adição de resíduo de bauxita altere a composição química do clínquer, a incorporação de até 13%-p de resíduo não prejudicou o comportamento mecânico do material. As argamassas preparadas com estes clínqueres apresentaram resistência à compressão

satisfatória, ficando acima dos limites mínimos exigidos pela norma técnica tanto para 7 quanto para 28 dias de cura.

4.1.5 Avaliação dos Produtos de Hidratação.

As fases anidras do cimento, ao entrar em contato com a água, produzem uma estrutura de fases hidratadas que ao final, formam um sólido denso e com resistência. Neste trabalho, foi usada as técnicas de calorimetria, DRX e ATG/DSC para caracterizar a formação destes produtos de hidratação.

Quando o cimento é misturado com a água ocorre à ionização das fases anidras e quando a solução atinge uma determinada concentração iônica ocorre à formação das fases hidratadas num mecanismo chamado de dissolução-precipitação. A análise do comportamento de hidratação é complexa em função dos diversos fatores que podem agir em conjunto. Os fatores mais importantes são a distribuição granulométrica, a área superficial, e a diversificação de composição de fases. Estes fatores agem em conjunto dificultando as interpretações dos resultados.

A Figura 4.15 mostra as curvas da taxa de calor liberação durante a hidratação dos clínqueres C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1 na presença e na ausência de gipsita, lembrando-se que o teor de gipsita adicionado foi de 5%-p em relação ao teor de clínquer. Os ensaios foram conduzidos num período de 24h, contudo, para melhor visualização, as curvas foram plotadas após duas horas de hidratação.

Como visto anteriormente, a gipsita é utilizada na moagem do clínquer para retardar as reações do C_3A com a água, produzindo assim, cimentos com maior trabalhabilidade por um determinado tempo. Então, quando se analisa as curvas de evolução de calor de pastas com e sem gipsita, espera-se um comportamento diferenciado como pode ser observado na Figura 4.15.

Os resultados demonstram uma redução da taxa do fluxo de calor de hidratação com a adição de gipsita, pois, com a formação dos cristais de etringita

na superfície do C_3A cria-se uma barreira que limita o transporte de água e íons retardando a hidratação nos primeiros minutos de reação.

Correlacionando estes resultados com o gráfico do processo de hidratação do cimento Portland apresentado na Figura 2.11, observa-se que o pico que aparece no gráfico da Figura 4.15 é o primeiro pico exotérmico da reação de hidratação. Este pico está relacionado com a formação da solução de íons, devido à dissolução dos compostos, com a formação de etringita na superfície dos grãos de C_3A e com uma pequena formação do gel CSH [72].

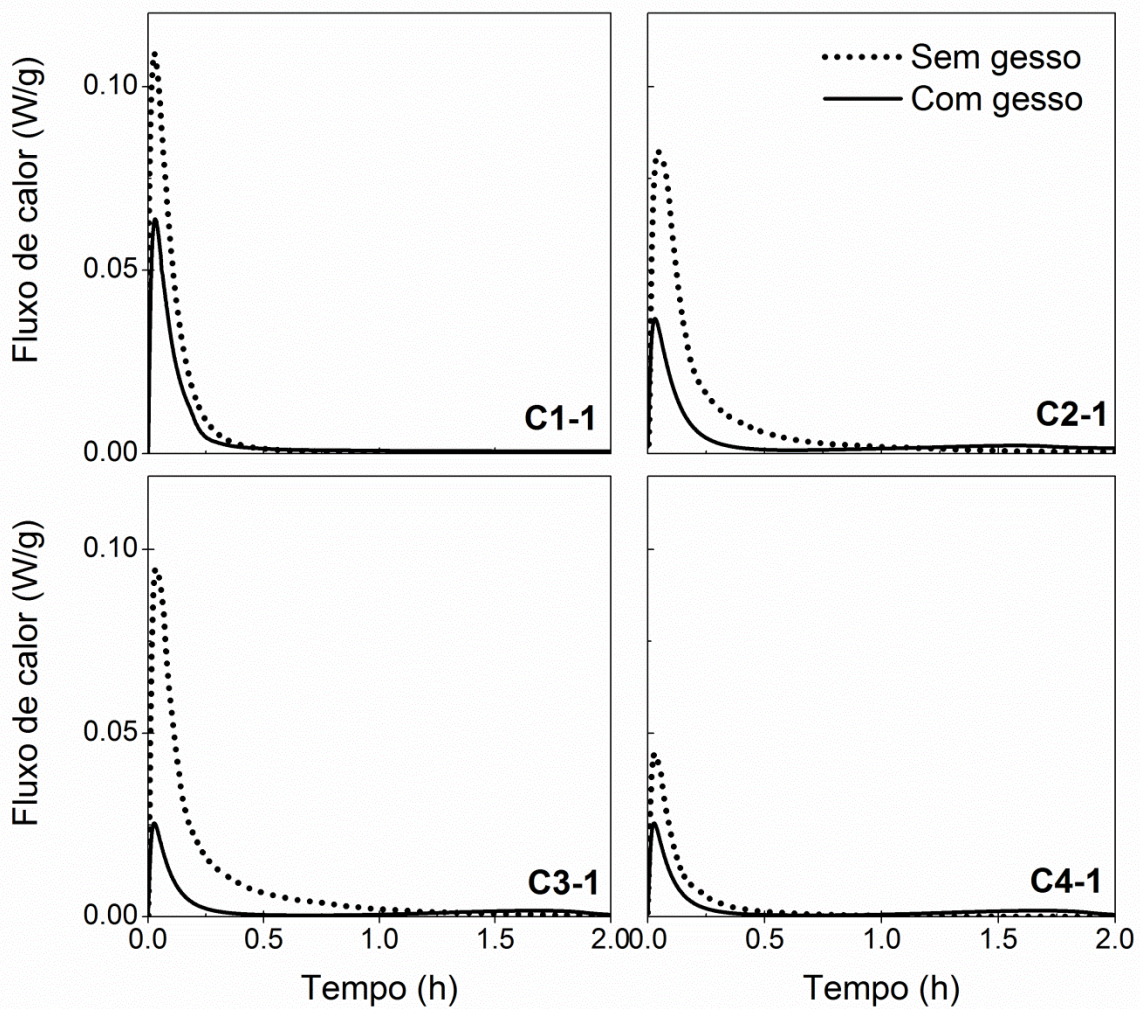


Figura 4.15 Curvas da taxa de calor liberado durante a hidratação dos clínqueres C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1 na presença e na ausência de gipsita.

Observa-se também que os materiais com menores concentrações de Na_2O e que levam a formação preferencial de C_3A de estrutura cúbica, C1-1 e C2-1, apresentam reações diferenciadas quando comparadas às dos materiais com maior teor alcalino, C3-1 e C4-1, no qual formou preferencialmente o C_3A de estrutura ortorrômbica. Pode-se considerar que o aumento da concentração de Na_2O no material o grau de hidratação foi reduzido, pois quanto maior a quantidade de íons Na^+ ocupando os espaços para a compensação de cargas, menores são os espaços livres que poderiam interagir com a água [35, 72, 73]. Portanto, as incorporações de metais alcalinos retardam a hidratação do C_3A , sendo mais lenta para o ortorrômbico do que para o cúbico. A incorporação de Fe^{3+} na estrutura cristalina dos aluminatos também retarda a sua reação [35].

Os resultados obtidos pelo ensaio de calorimetria estão em concordância com os resultados de Taylor e Samet e Sarkar (1997) que demonstraram que o C_3A ortorrômbico é menos reativo que o C_3A cúbico quando misturados com água [73]. Desta maneira, foi levantada a hipótese de que o aumento no teor alcalino do clínquer é quem está preferencialmente influenciando na reatividade do C1, C2, C3 e C4. Mas, é preciso lembrar que durante a hidratação o C_3A está agindo sinergicamente com as demais fases do clínquer. Além disso, sabe-se que fatores microestruturais como a morfologia e dimensões dos cristais, a distribuição granulométrica e principalmente à área superficial das partículas de C_3A exercem forte influência sobre as propriedades do clínquer inclusive na hidratação.

Isso justifica a razão pela qual a análise do comportamento da hidratação é complexa e exige um conhecimento mais aprofundado, principalmente, quando se trata da hidratação dos aluminatos, os quais governam as características do início de pega e trabalhabilidade.

Na presença de gipsita é possível observar os 3 estágios da hidratação das partículas ao longo do tempo, Figura 4.16. Estes picos estão assinalados na própria figura e (I) representa o início da evolução de calor devido à dissolução parcial do cimento e início da hidratação do C_3S e C_3A . Os hidratos formados nesta etapa são governados pela quantidade e reatividade do C_3A e também

pelos íons sulfatos dissolvidos neste estágio, o que está diretamente à natureza e quantidade do sulfato de cálcio. O estágio (II) é o período de indução em que a baixa liberação de calor indica o controle da hidratação do C_3A , o (III) indica a retomada das reações, principalmente as reações de formação de etringita com o aumento da liberação de calor e o (IV) está relacionado com a formação do monossulfoaluminato de cálcio.

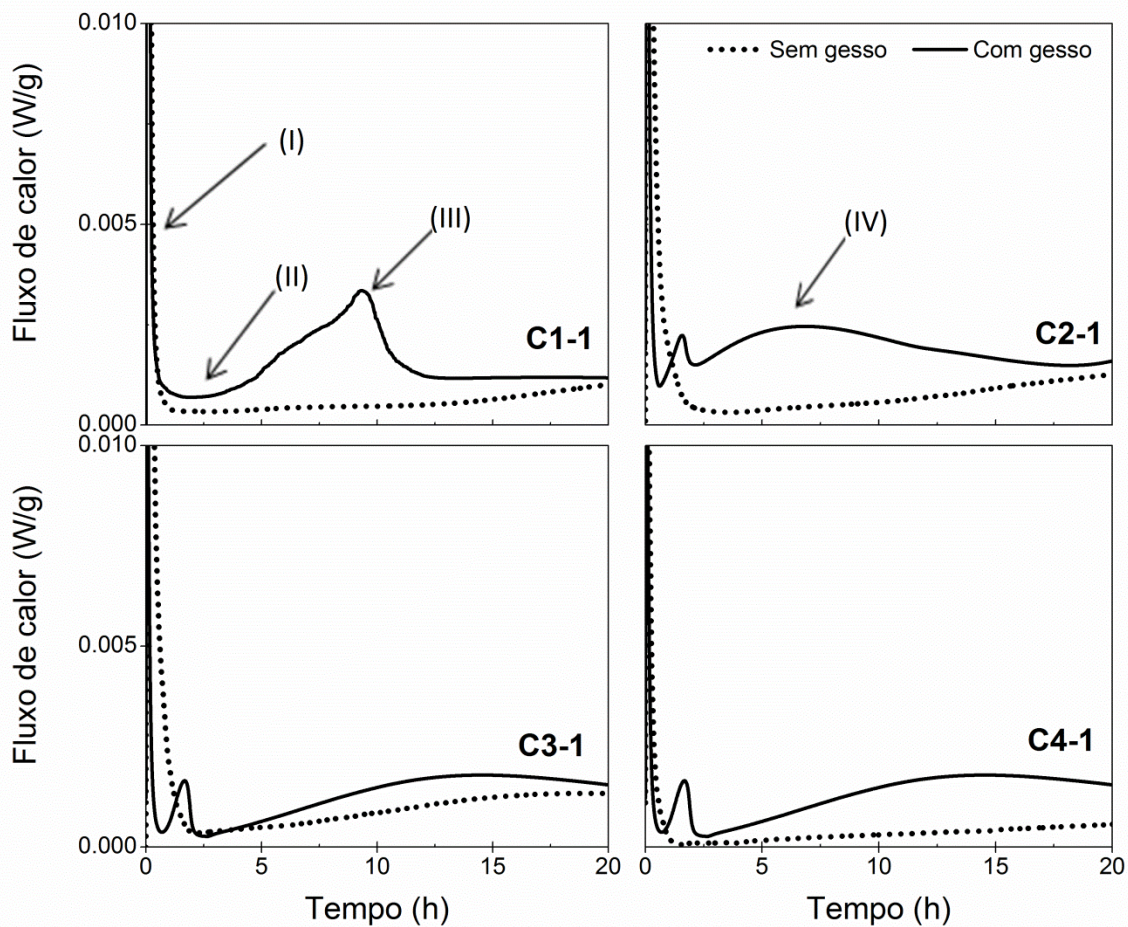


Figura 4.16 Análise do calor liberado durante a hidratação dos clínqueres C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1, por calorimetria.

Nota-se que o período de indução, necessário para que a matriz permaneça trabalhável, só ocorreu nas amostras contendo gipsita. No C2-1, C3-1 e C4-1, os picos iniciais são mais estreitos e não houve um período mais longo entre (I) e (III)

como no C1-1. Sendo assim, pode-se considerar que na presença de elevados teores de Na_2O a hidratação inicial do clínquer (primeiro pico exotérmico) é reduzida, mas que o período de indução é menor o que acelera a hidratação e início da pega. Após o período de indução a formação de etringita é mais rápida ocorrendo em seguida à conversão de etringita no monossulfoaluminato de cálcio (IV).

A Tabela 4.4 apresenta a quantidade total de calor liberado após 24h de hidratação. Pode-se observar que a adição de gipsita aumentou o calor total liberado. A presença de gipsita diminui a intensidade do primeiro pico exotérmico (curvas da Figura 4.16), mas aumenta a intensidade do segundo e do terceiro pico. Como a largura destes dois picos também aumenta a área sob as curvas é maior e, portanto, maior calor total liberado.

Tabela 4.4 Quantidade total de calor liberado após 24h de hidratação.

Material	Calor acumulado depois de 24h (J/g)
C1-1	209
C1-1 + 0,5%-p de gipsita	252
C2-1	201
C2-1 +0,5%-p de gipsita	229
C3-1	172
C3-1 + 0,5%-p de gipsita	206
C4-1	106
C4-1 + 0,5%-p de gipsita	193

O C4-1 foi o material que teve o maior aumento na quantidade total de calor liberado quando se adiciona gipsita, este aumento foi de quase 90 J/g. Esta composição é a que possui maior teor alcalino e por isso, o C_3A foi formado preferencialmente na forma ortorrômbica.

Observa-se que o clínquer com maior teor de resíduo foi o que gerou o menor calor de hidratação e o menor tempo de pega. Sendo assim, esse material

poderia substituir, por exemplo, cimentos Portland do tipo CII-Z ou CIII-32 (BC) que são cimentos que liberam pouco calor durante a hidratação. Esses cimentos retardam o despreendimento de calor em estruturas que exigem uma grande massa de concreto, evitando o aparecimento de fissuras de origem térmicas desenvolvidas devido ao calor liberado durante a hidratação do cimento [51].

Os difratogramas das pastas após 7 e 28 dias de hidratação estão apresentados na Figura 4.17.

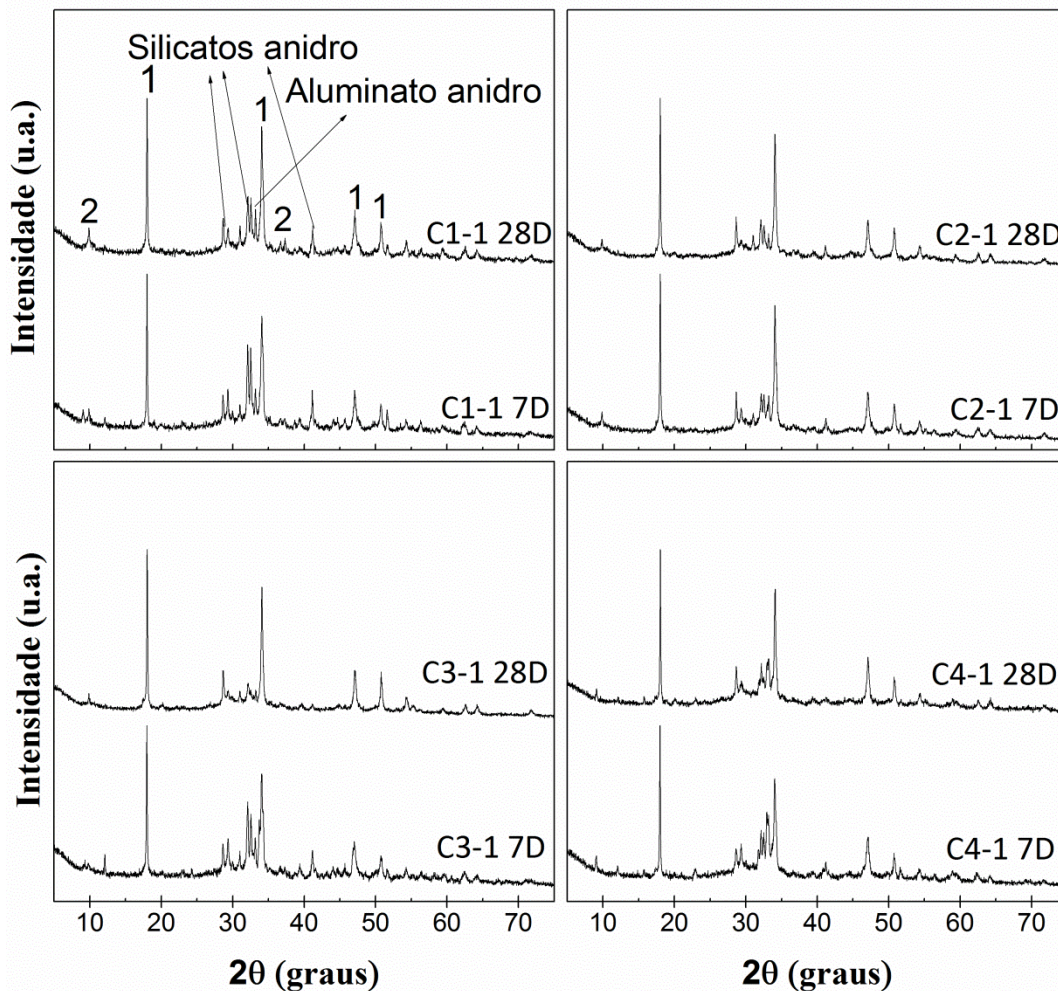


Figura 4.17 Difratogramas de raios-X das pastas de C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1, após cura de 7 e 28 dias. **Legenda:1: Ca(OH)₂; 2: C₆AS₃H₃₂.**

A difratometria de raios-X quando comparada as análises térmicas, como calorimetria e TG, é considerada menos sensível na identificação dos hidratos dos aluminatos devido aos baixos teores formado.

Observa-se que os picos de maior intensidade relativa referem-se à portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Os picos das fases anidras como os silicatos e aluminatos de cálcio também foram identificados. Com o aumento no tempo de hidratação para 28 dias observa-se uma redução nas intensidades relativas dos compostos anidros indicando o progresso da reação de hidratação, como era esperado.

O gel CSH não foi identificado em nenhum difratograma, pois é um material amorfo, portanto, a baixa cristalinidade dos produtos de hidratação, observado pelo alargamento dos picos, deve-se a formação do CSH. As linhas de difração da etringita não foram tão evidentes, pois este composto está sendo gerado em baixas quantidades dificultando a sua detecção devido à limitação do equipamento.

4.1.6 Avaliação da Desidratação.

Os produtos de hidratação também foram caracterizados pela análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG), e os resultados estão apresentados na Figura 4.18.

Com base na literatura técnica [35] os eventos ocorridos durante o aquecimento das pastas podem possivelmente ser identificados. Entre 80°C e 200°C ocorre a decomposição do gel CSH e da etringita, enquanto que a desidratação da portlandita (CH) ocorre entre 400°C e 500°C. A decomposição dos aluminatos de cálcio de fase AFt - os quais referem-se a família dos aluminatos hidratados baseado na estrutura $\text{C}_4\text{AH}_{8-16}$ - ocorre entre 140°C a 150°C e a desidratação da fase AFm, família da etringita, ocorre entre 185°C a 200°C.

Mais de um hidrato se decompõe na mesma faixa de temperatura, até 200°C, dificultando a caracterização dos compostos formados durante a hidratação. Mas como se sabe que ocorre a formação de etringita, pode-se

consideram que o primeiro pico deve-se a decomposição desta fase somada com a decomposição do CSH. A decomposição de etringita pode ser facilmente observada nas pastas dos clínqueres C1-1 e C2-1.

Para o C4-1 (Figura 4.18), observa-se que a quantidade formada de CSH mais etringita é maior que o teor de portlandita. Isso pode ser vantajoso para as propriedades deste cimento, já que é o hidrato CSH que contribui para a resistência mecânica. O teor de portlandita formado nas pastas C2-1 e C3-1 são maiores que o teor de CSH e etringita podendo ser um problema, pois este é o produto de hidratação mais susceptível a deterioração. Após cura de 28 dias, observa-se que o teor de CSH para o C1-1 aumenta consideravelmente. Este resultado era esperado, uma vez que este composto é o que possui maior teor de C_2S que é a fase que desenvolve maior resistência mecânica em idades mais avançadas.

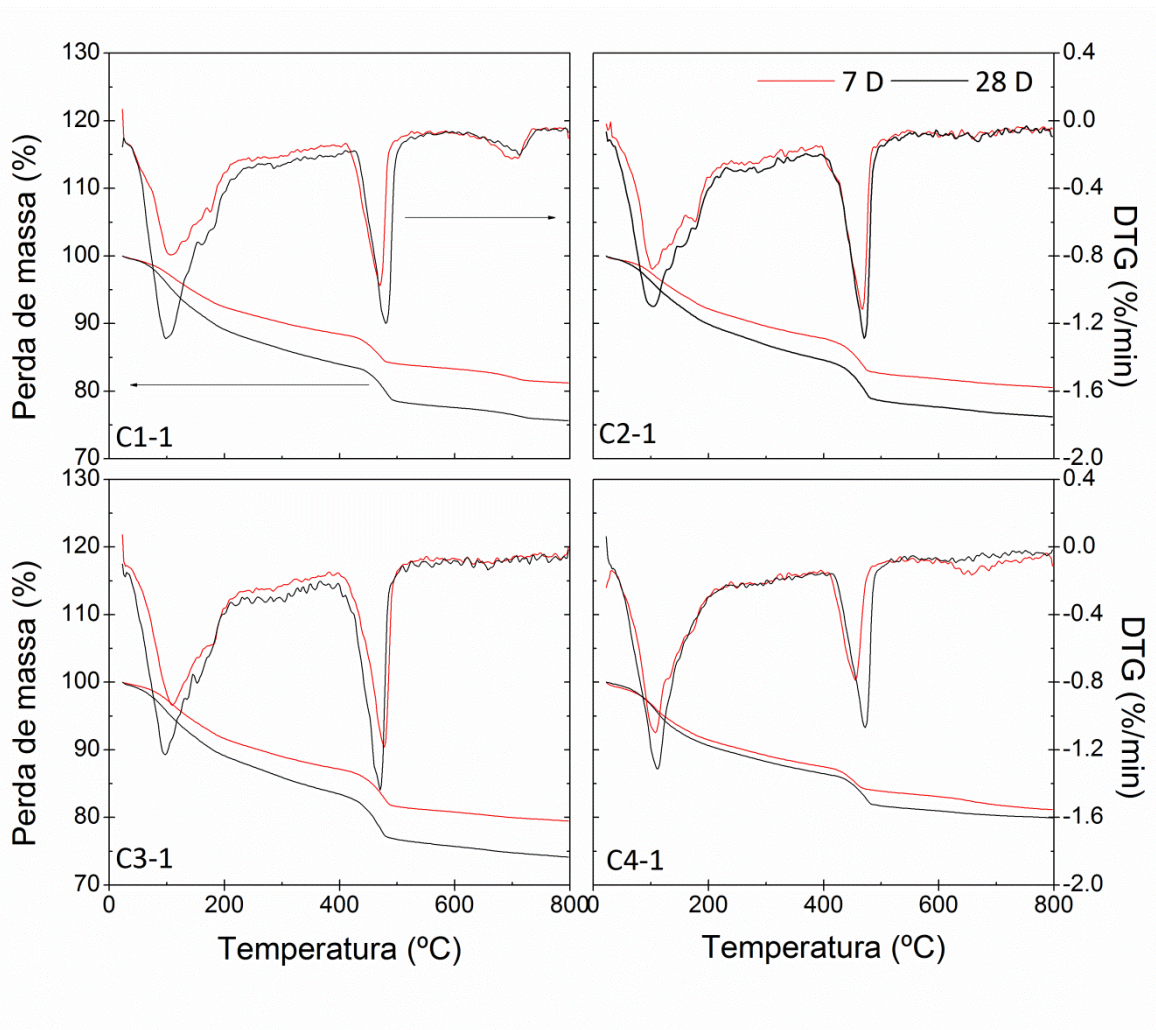


Figura 4.18 Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) das pastas de cimentos de composição C1-1, C2-1, C3-1 e C4-1, resfriados rapidamente.

Observa-se uma pequena diferença nas intensidades dos picos para os diferentes tempo de cura, 7 e 28 dias. A Tabela 4.5 apresenta a perda de massa dessas amostras após o tratamento térmico a 1000°C. A pasta de C4-1 foi a que teve a menor perda de massa após os 28 dias de cura.

Tabela 4.5 Perda de massa das pastas hidratadas por 7 e 28 dias.

Tempo de cura	Perda de massa das pastas (%-p)			
	C1-1	C2-1	C3-1	C4-1
7 dias	18,78	19,47	20,53	18,84
28 dias	24,36	23,79	25,87	20,06

4.2 Influência das Condições de Resfriamento do Clínquer

Os resultados apresentados nesta seção mostram como as condições de resfriamento afetaram a formação das fases dos clínqueres sintetizados no laboratório e, conseqüentemente, as suas propriedades. Para cada composição inicial C1, C2, C3 e C4 foram preparados clínqueres, cujos resfriamentos aconteceram dentro do forno empregando-se as taxas de 10 e 5°C/min, representados por -2 e -3, respectivamente. Estes resultados foram analisados comparativamente com os resultados dos ensaios realizados com o clínquer resfriado rapidamente.

Este estudo foi realizado para verificar se existia a possibilidade de preparação do clínquer no laboratório sem empregar a condição de resfriamento rápido. Embora, o emprego desta condição seja importante para a estabilização das fases,

4.2.1 Avaliação de Fases e Morfológicas para os Clínqueres de Composição C4 com Diferentes Taxas de Resfriamento

O clínquer de composição inicial C4, com maior teor de RB (13,8%-p), é o material que apresenta maior interesse tecnológico, por isso, as discussões se iniciaram por ele. Lembrando-se que C4-1, C4-2 e C4-3 referem-se aos clínqueres resfriado rapidamente, com taxa de 10°C/min e com 3°C/min, respectivamente. A Figura 4.19 apresenta os difratogramas desses materiais. Observa-se que em todos os casos as fases principais do clínquer, como C₃S (monoclínico), C₂S (monoclínico), C₃A (cúbico), Na-C₃A (ortorrômbico) e C₄AF (ortorrômbico) foram

formadas e não foi observada a formação de nenhuma fase diferente. A principal linha de difração da fase Na-C₃A, 2θ igual a 32°, apresenta maior intensidade relativa no difratograma C4-1 (assinalado na figura).

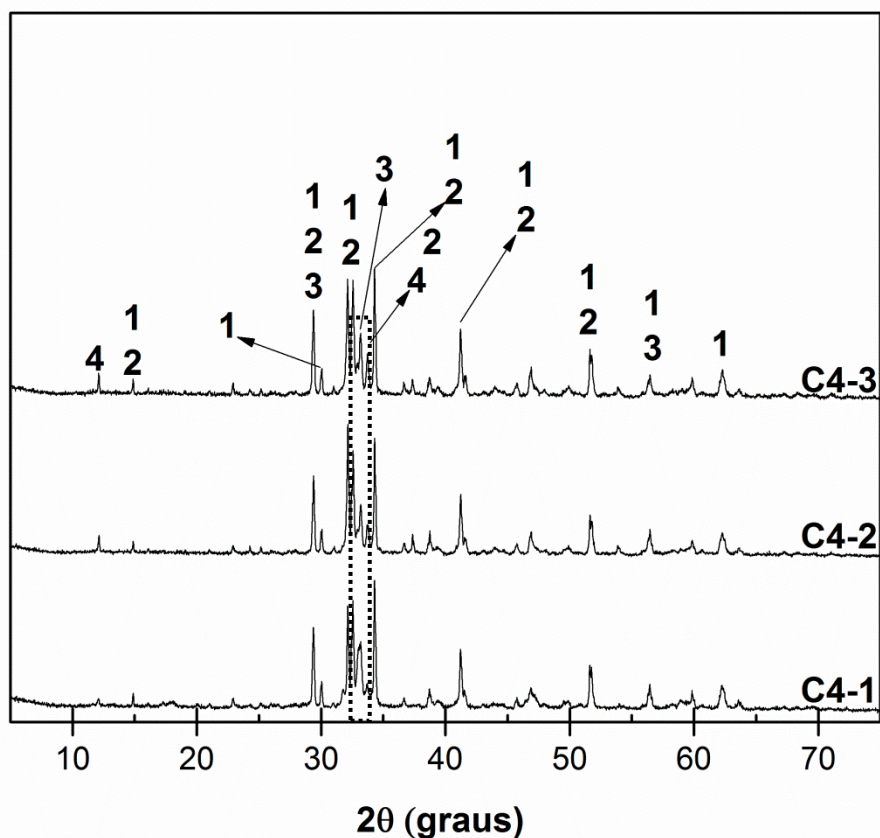


Figura 4.19 Difratogramas de raios-X dos clínqueres C4-1, C4-2 e C4-3 com resíduo de bauxita na preparação e resfriados em três condições diferentes. **Legenda:** 1-C₃S; 2 -C₂S; 3- C₃A (C4-3) ou Na-C₃A (C4-1, C4-2 e C4-3); 4-C₄AF.

Pelos resultados de DRX (Figura 4.19) pode-se observar que houve mudança nas intensidades relativas das fases e o emprego do método de Rietveld permite a quantificação desses resultados. Os refinamentos foram realizados em etapas conforme o fluxograma esquemático apresentado na Tabela 3.8.

Pela Figura 4.20 pode-se observar o resultado das quantificações e a variação no teor das fases para os clínqueres de composição C4. O C4-1 foi utilizado como referência, ou seja, a partir da composição resfriada rapidamente pode-se verificar o excesso ou a deficiência das fases para as outras duas condições de resfriamento C4-2 (taxa de 10°C/min) e C4-3 (taxa de 5°C/min).

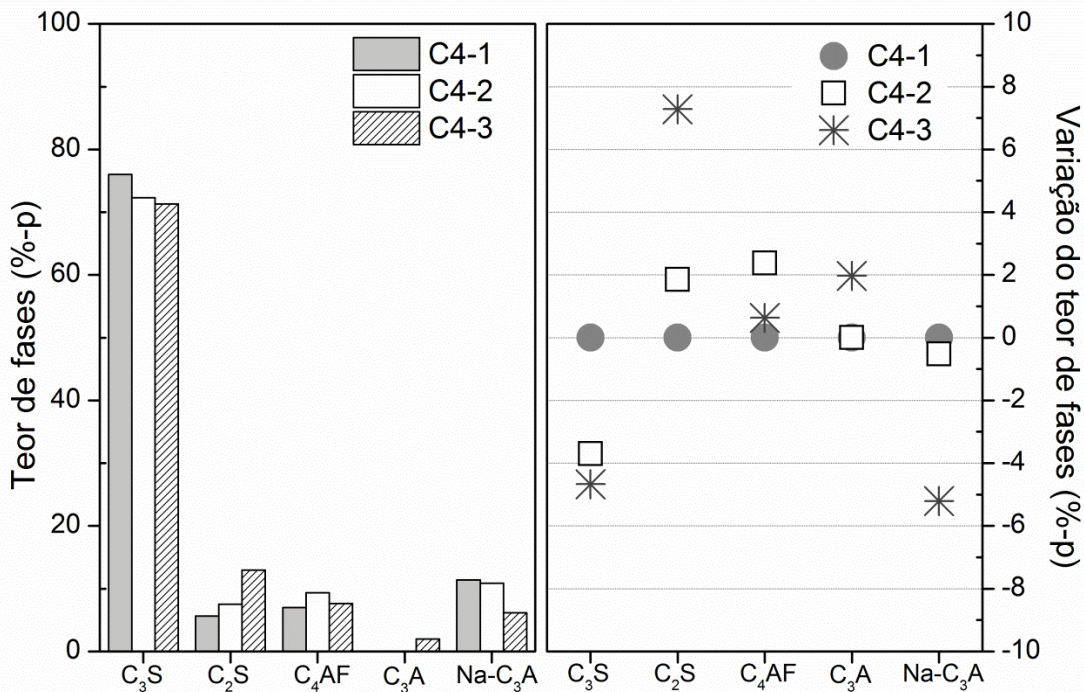


Figura 4.20 Análise quantitativa e variação no teor de fases para os clínqueres C4-1, C4-2, C4-3, com diferentes taxas de resfriamento.

Com o emprego de uma taxa mais lenta de resfriamento, observa-se uma redução no teor da alita acompanhada pelo aumento na concentração de belita. Observa-se que no clínquer resfriado a uma taxa de 10°C/min, C4-2, o aumento no teor de belita foi de quase 8%-p. Neste material também ocorreu a formação de 2%-p de C₃A com estrutura cúbica diminuindo a concentração da fase ortorrômbica Na-C₃A.

Abelita também é capaz de absorver certo conteúdo alcalino como solução sólida. O valor mais elevado de C_2S para a condição de resfriamento -3 ($5^\circ C/min$) comprova que ocorre o favorecimento da formação desta fase devido à incorporação de Na em sua estrutura justificando a redução no teor do Na- C_3A . Pela técnica de difração de raios-X não foi observada a formação de CaO livre devido a decomposição do C_3S em C_2S e CaO, como previsto na literatura.

Observa-se uma mudança na morfologia dos cristais em função da variação das condições de resfriamento. Os clínqueres C4-2 e C4-3 são morfologicamente parecidos. No clínquer C4-1 os cristais de alita são menores e com geometria angular bem definida. Os cristais de alita, para as condições -2 e -3, são maiores, mais irregulares e apresentam as bordas corroídas característico da morfologia xenomórfica.

Os cristais de belita são menores, mais arredondados e no caso dos clínqueres resfriados mais lentamente, aparecem aglomerados. O material intersticial entre estes cristais é composto principalmente de C_4AF e C_3A . Em todos os clínqueres há predominância de C_3A de hábito alongado indicando a ação dos álcalis. A cristalização da fase intersticial no caso dos clínqueres C4-2 e C4-3 é a consequência das condições de resfriamento lento aplicado para estes materiais.

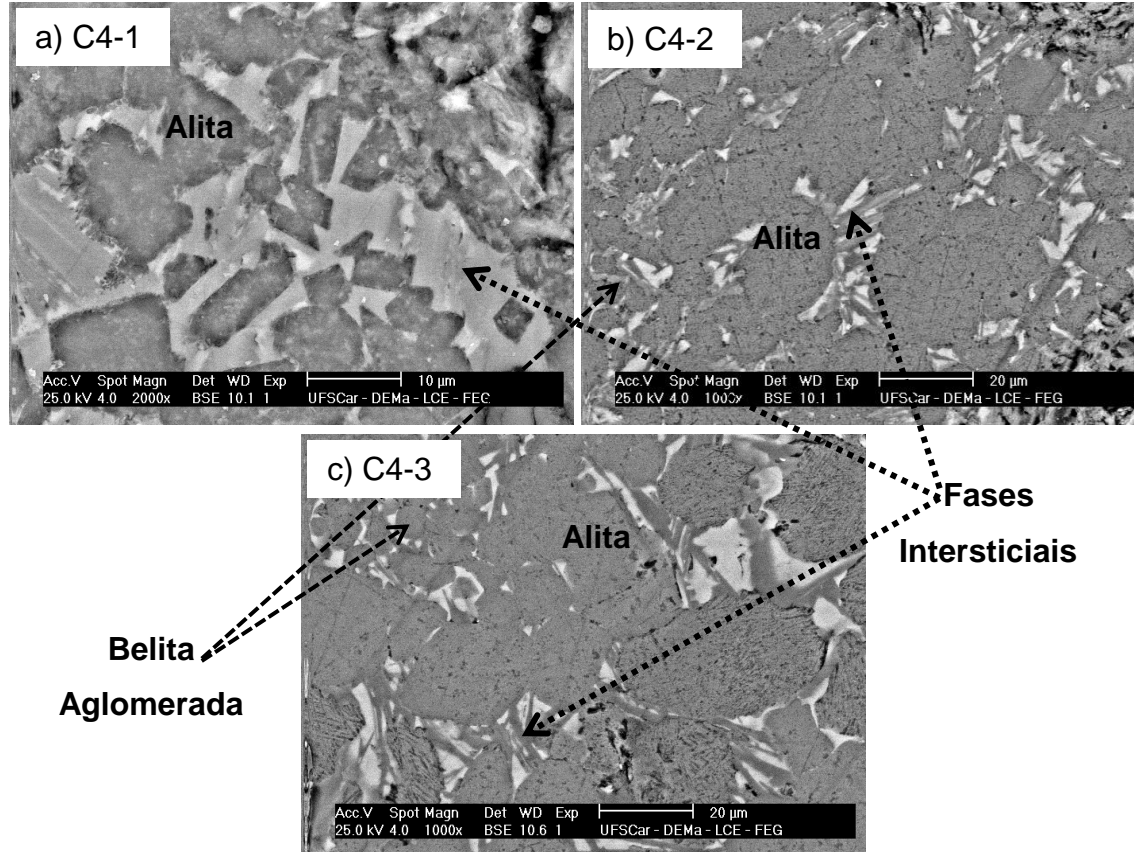


Figura 4.21 Fotos de MEV dos clínques C4-1 C4-2, C4-3, aumento de 1000 vezes.

4.2.2 Distribuição Granulométrica e Avaliação do Desempenho Mecânico dos Clínques de Composição C4 com Diferentes Taxas de Resfriamento.

Figura 4.22 apresenta a curva da distribuição acumulada e discreta do tamanho de partícula dos clínques C4-1, C4-2 e C4-3, juntamente com os valores dos D10, D50 e D90 determinados a partir das respectivas curvas.

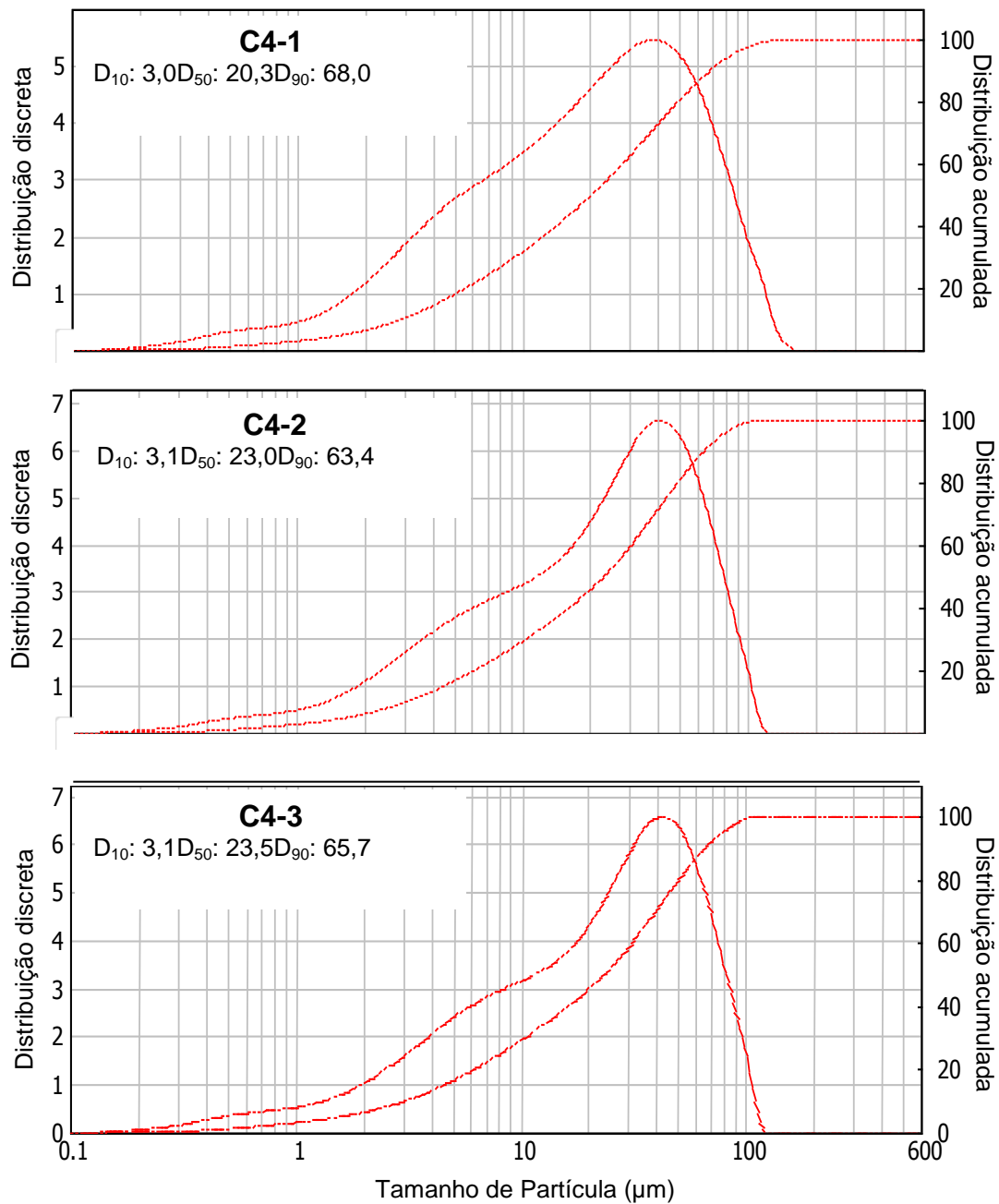


Figura 4.22 Análise de distribuição do tamanho de partícula por difração a laser dos clínques sintetizados com diferentes taxas de resfriamento (-1: rápido; -2: 10°C/min; -3: 5°C/min).

Pode-se observar que a curva dos clínqueres C4-1, C4-2 e C4-3 são parecidas e tiveram 50% das partículas com diâmetro menor que 20,3, 23,0 e 23,5 μm , respectivamente. Embora, as curvas sejam semelhantes observa-se que para o material C4-1 a faixa de partículas que desempenham um papel importante durante a hidratação, entre 3 e 30 μm , é maior, sendo assim, espera-se uma maior reatividade para este material.

Os resultados de resistência à compressão uniaxial e porosidade aparente das argamassas preparadas com C4-1, C4-2 e C4-3, após 7 e 28 dias de cura, estão apresentados na Figura 4.23.

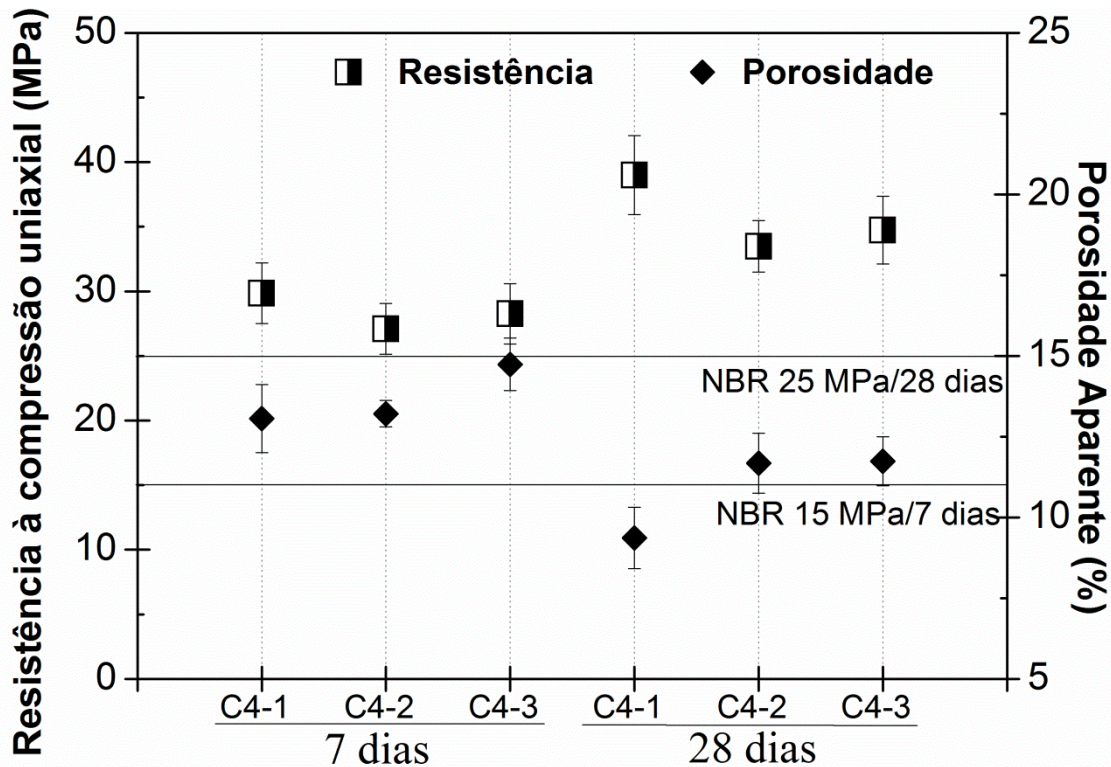


Figura 4.23 Resistência à compressão uniaxial e porosidade aparente das argamassas preparadas com cimentos formulados com resíduo de bauxita, C4, para diferentes taxas de resfriamento.

O material C4-1, em que o clínquer foi resfriado rapidamente, apresentou o maior valor de resistência mecânica tanto após 7 dias de cura (30 MPa) quanto 28 dias (39 MPa). Também, observa-se que a porosidade aparente foi menor para este material. Para 7 dias de cura, os materiais C4-2 e C4-3 atingiram valores de resistência mecânica de 27 e 28 MPa, respectivamente. Com o aumento no tempo de cura para 28 dias, ambos os materiais C4-2 e C4-3 atingiram resistência mecânica de 34 MPa.

A soma do total de silicatos formado nos clínqueres C4-1 C4-2 e C4-3 foram de 82, 80 e 84%-p respectivamente. Se apenas a composição de fases do material fosse considerada, o C4-3 deveria apresentar o melhor desempenho mecânico, pois foi o clínquer que apresentou o maior teor dos silicatos de cálcio ($C_3S + C_2S$) que são os principais responsáveis pelo desenvolvimento da resistência do corpo. Contudo, após os 28 dias de cura observa-se que o C4-1 foi quem apresentou o maior valor de resistência mecânica. Como este material apresentou a menor porosidade e a maior faixa de partículas com tamanhos entre 3 e 30 μm , verifica-se que 2%-p a menos no teor total dos silicatos, em relação ao C4-3, não foram suficientes para diminuir o valor da sua resistência. Portanto, este resultado está coerente com a literatura que relata que a distribuição granulométrica e a porosidade do cimento também influenciam no comportamento mecânico dos corpos a base de cimento.

Embora, o C4-1 tenha apresentado o melhor desempenho mecânico, os materiais C4-2 e C4-3 apresentem valores de resistência mecânica acima dos limites mínimos estabelecidos pela norma técnica, tanto após cura de 7 dias (15 MPa) quanto 28 dias (25 MPa).

Baseando-se no conjunto de resultados apresentado para a composição C4, 13%-p de RB, pode-se concluir que para este teor de adição o emprego de uma taxa de resfriamento mais lento não prejudicou o desempenho mecânico das argamassas mesmo provocando mudanças na composição de fases e microestruturais dos clínqueres.

4.2.3 Avaliação dos Produtos de Hidratação dos Clínqueres de Composição C4 com Diferentes Taxas de Resfriamento.

A Figura 4.24 apresenta as curvas da taxa de calor liberado durante a hidratação dos clínqueres C4-1, C4-2 e C4-3 na ausência de gipsita. Lembrando-se que nas amostras na ausência de gipsita, os produtos formados são os aluminatos de cálcio hidratados (C_3AH_6 , C_2AH_8 , entre outros) e estes parecem ser formados instantaneamente quando misturados com água. Observa-se que o pico exotérmico da reação de hidratação é menor para o clínquer C4-1 resfriado rapidamente.

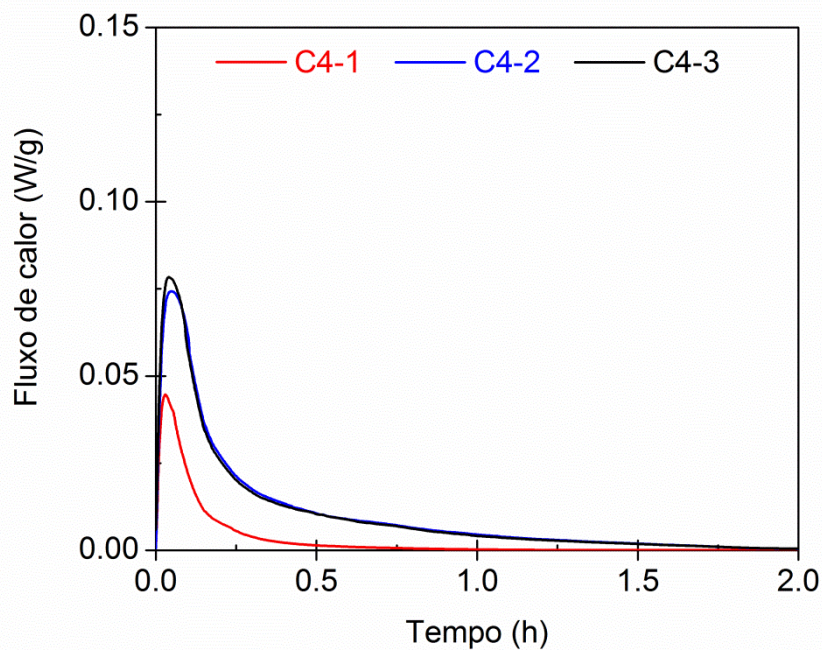


Figura 4.24 Curvas da taxa de calor liberado na hidratação dos clínqueres C4-1, C4-2 e C4-3 na ausência de gipsita.

Pelo gráfico de composição de fases, Figura 4.20, pode-se observar que o teor de $Na-C_3A$ (ortorrômbico) formado nas amostras C4-1, C4-2 e C4-3 foi de

11,4, 10,9 e 6,2%-p, respectivamente. Para a amostra C4-3 também foi observado à formação de 2%p de C_3A cúbico.

Os clínqueres C4-1 e o C4-2 apresentaram praticamente o mesmo teor de Na- C_3A , por isso, a diminuição na quantidade do calor liberado no início da hidratação para o C4-1, pode estar relacionada com as características morfológicas das fases, uma vez que, nas condições de resfriamento rápido formam-se cristais menores de C_3A que acabam se aglutinando ao C_4AF formando uma matriz densa que reage mais lentamente com a água.

A quantidade total de calor liberado após 24h de hidratação foi de aproximadamente 106, 113 e 116 J/g para os clínqueres C4-1, C4-2 e C4-3, respectivamente. Embora, o pico exotérmico seja menor para o clínquer C4-1, após 24h de hidratação, o calor total liberado foi praticamente o mesmo para todos os materiais.

A caracterização por difração de raios-X das pastas dos materiais C4-1, C4-2 e C4-3 após 7 e 28 de hidratação dias estão apresentadas na Figura 4.25. Pode-se observar que para todos os materiais os picos de maior intensidade referem-se à portlandita. Também foram identificados os picos das fases anidras como os silicatos e aluminatos de cálcio. Depois de 7 dias de hidratação, a intensidades relativas das fases anidras são mais evidentes para o C4-3 que apresenta o menor teor de belita (Figura 4.20).

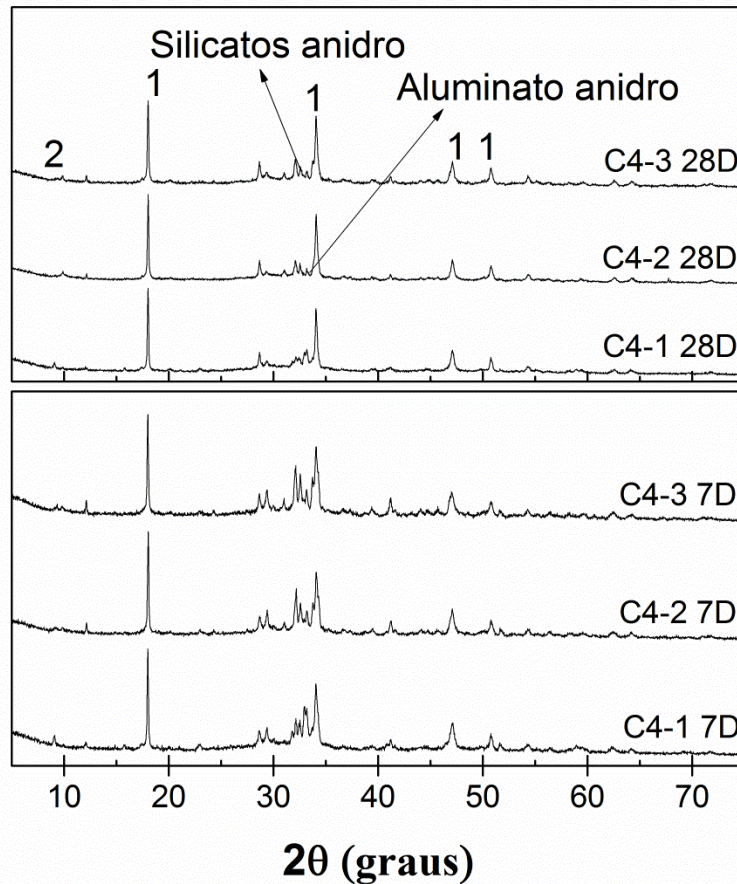


Figura 4.25 Difratoogramas de raios-X das pastas de C4-1, C4-2 e C4-3, após cura de 7 e 28 dias. **Legenda: 1: $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 2: $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_32$**

4.2.4 Desidratação dos Clínqueres de Composição C4

Técnicas de análise térmica são frequentemente utilizadas para determinar as temperaturas em que ocorrem as reações de desidratação. Sendo assim, os produtos de hidratação após 28 dias de cura das amostras de composição C4, preparadas nas diferentes temperaturas, foram submetidas à análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG), e os resultados estão apresentados na Figura 4.26.

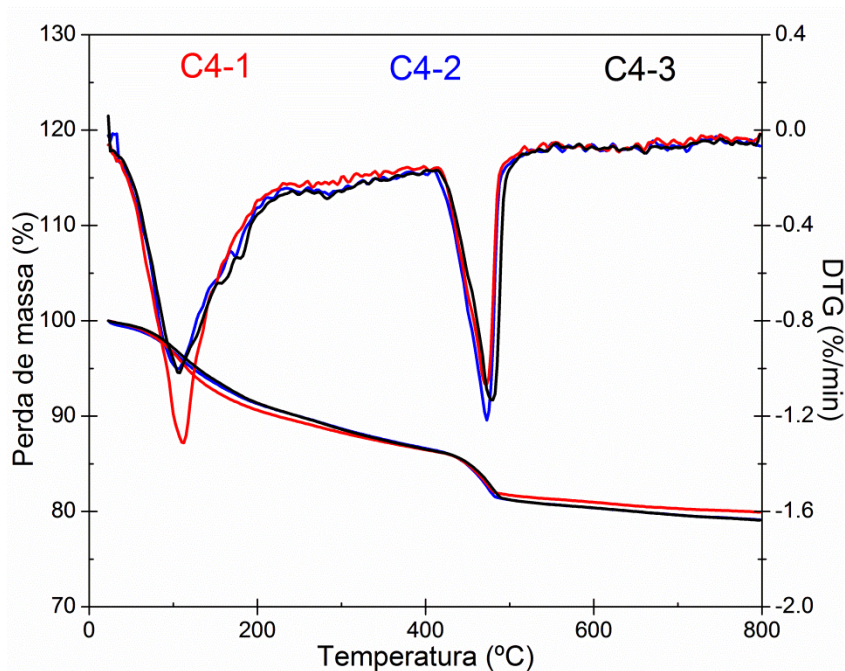


Figura 4.26 Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) das pastas de cimentos C4-1, C4-2 e C4-3, após 28 dias de cura.

Como se pode observar nas curvas de DTG, as pastas de cimento exibem basicamente dois picos endotérmicos principais associados à decomposição do hidrato C-S-H e do CH. Após os 28 dias de cura, observa-se que a formação do CSH foi favorecida para a composição C4-1. Para os materiais C4-2 e C4-3 o pico de desidratação da fase CH foi mais intenso, indicando a formação de mais portlandita e também a decomposição de etringita pode ser facilmente observada.

4.2.5 Avaliação de Fases para os Clínqueres de Composição C1, C2 e C3 com Diferentes Taxas de Resfriamento

Prosseguindo com a verificação da influência da taxa de resfriamento, na síntese dos materiais, amostras de cada composição C1, C2 e C3, após a clínquerização, foram submetidas a diferentes condições de resfriamento empregando-se as taxas de 10 (-2) e 5°C/min (-3).

A difração de raios-X mostrou que para todas as amostras as fases resultantes são basicamente as quatro fases principais que compõem o cimento portland: C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF . Pode-se observar que no difratograma do clínquer C1-3, no qual a taxa de resfriamento foi de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, apareceu as linhas de difração do CaO. Dentre todas as composições preparadas em laboratório, o C1 resfriado a uma taxa mais lenta de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ foi a única que as linhas de difração do CaO foi observada. Os difratogramas destas amostras podem ser observados no Apêndice 2.

Os difratogramas das amostras C1, C2 e C3 resfriadas nas diferentes condições foram utilizados para as análises quantitativas de fases. Pela Figura 4.27, Figura 4.28 e Figura 4.29 observam-se o resultado das quantificações e a variação no teor das fases para a composição C1, C2 e C3, respectivamente.

Pode-se observar que os clínqueres C1-1, C1-2 e C1-3 (Figura 4.27) também são ricos em alita que representa mais de 70%-p do total das fases. Contudo, dentre todas as formulações esta foi a que apresentou a maior concentração de belita.

Segundo a literatura técnica, nas condições de resfriamento mais lento ou em temperaturas mais baixas, a alita inicialmente formada entra em desequilíbrio com a fase líquida que é mais ácida. Como consequência, os cristais de alita são atacados pela fase líquida e cristais de belita são formados na sua superfície. Caso o tempo de resfriamento seja longo o suficiente para que ocorra essa conversão também haverá a formação de CaO livre. A formação de CaO livre pode ser observada nos materiais C1-2 e C1-3 com teores de aproximadamente 2 e 4%-p, respectivamente,

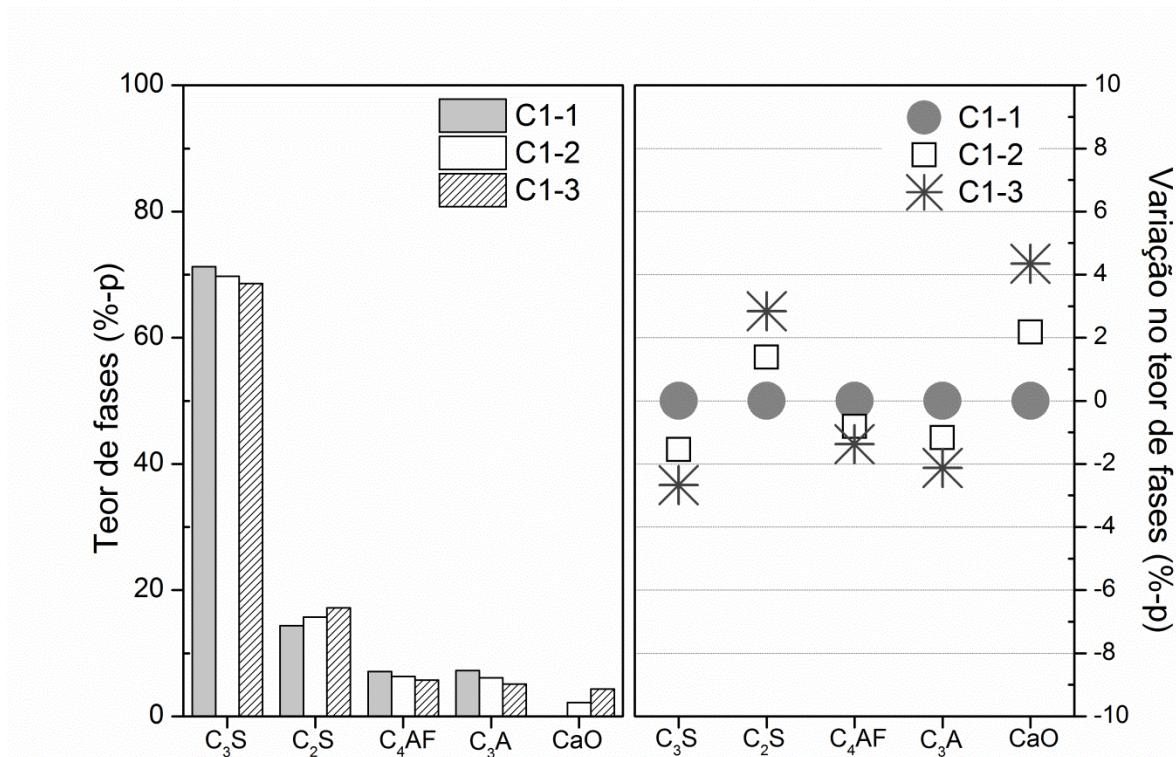


Figura 4.27 Análise quantitativa e variação no teor de fases para os materiais C1-1, C1-2, C1-3, segundo a velocidade de resfriamento do clínquer.

Pelos resultados apresentados na Figura 4.27 pode-se perceber que quando se empregou uma taxa de resfriamento mais lenta houve: i) redução no teor de alita, C₃A e C₄AF; ii) aumento no teor de belita e iii) formação de CaO livre.

Para a composição C2 com 3,6%-p de RB (Figura 4.28) o emprego de uma taxa de resfriamento mais lenta não promoveu mudanças significativas nos teores das fases formadas. Pelo gráfico da variação de fases pode-se perceber que no clínquer C2-3 (resfriado a 5°C/min) houve um aumento de quase 3%-p na concentração de C₂S e uma redução no teor de C₃S e C₃A de quase 2%-p. Também foi observada uma redução 1,5%-p no teor do C₄AF.

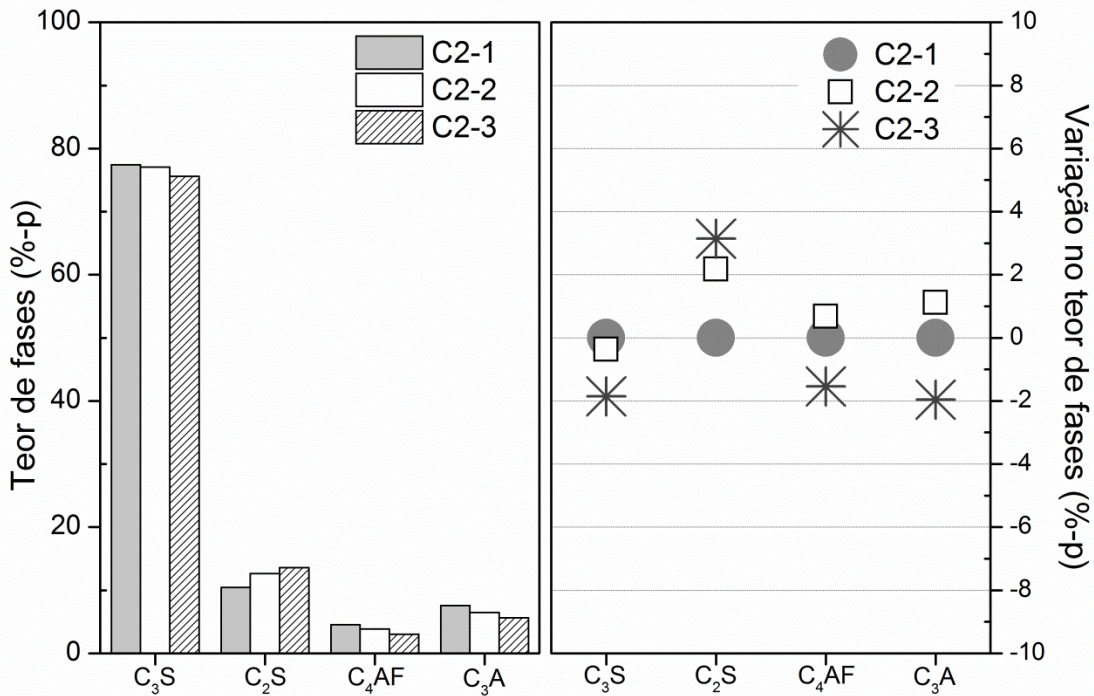


Figura 4.28 Análise quantitativa e variação no teor de fases para os materiais C2-1, C2-2, C2-3, segundo a velocidade de resfriamento do clínquer.

Para a composição C3, com 7 %-p de RB, (Figura 4.29) o emprego de uma taxa de resfriamento mais lenta, promove mudanças de fases semelhantes às ocorridas para a composição C4, em que ocorre a diminuição do teor de alita e do Na-C₃A com o aumento no teor de belita e C₃A de estrutura cúbica. Pelo gráfico da variação de fases pode-se perceber que os teores das fases formadas nas composições C3-2 e C3-3 foram mais parecidos.

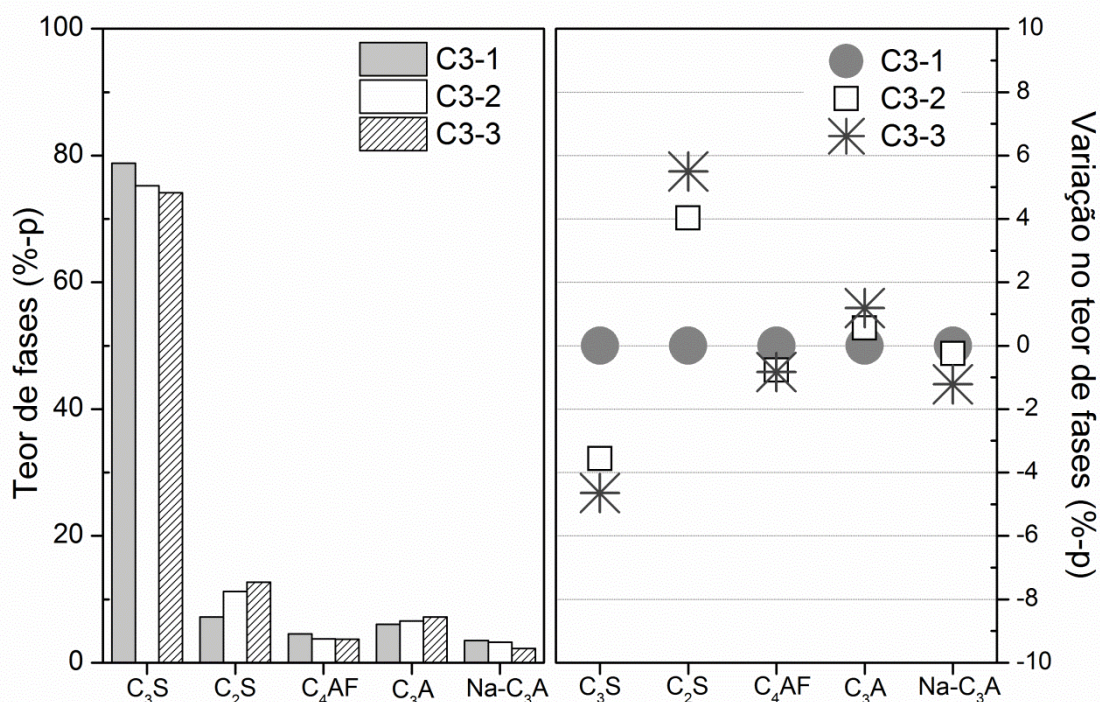


Figura 4.29 Análise quantitativa e variação no teor de fases para os materiais C3-1, C3-2, C3-3, segundo a velocidade de resfriamento do clínquer.

A partir dos resultados obtidos observou-se que, para uma mesma composição as condições de resfriamento afetam a formação de fases. As amostras submetidas à condição de resfriamento rápido geraram um produto final com composição de fases diferente das amostras submetidas ao resfriamento lento. Baseando-se nos gráficos dos teores de fase dos materiais C1, C2, C3 e C4, observa-se que a formulação C1, sem o resíduo de bauxita, foi a que apresentou maiores mudanças na composição de fases quando se emprega uma taxa de resfriamento mais lenta.

Sendo assim, pode-se considerar que as mudanças nas composições de fases, com a variação nas condições de resfriamento, são mais significativas nos clínqueres sem resíduo de bauxita. Dessa forma, a adição do resíduo, como fonte alternativa de matéria-prima, está favorecendo a geração de clínqueres menos

susceptíveis as condições de resfriamento em relação à formação e estabilização das fases.

4.2.6 Aspectos Morfológicos dos Produtos de Composição C1, C2 e C3 com Diferentes Taxas de Resfriamento

Com o objetivo de se comparar as características morfológicas, as pelotas de composição C1, C2 e C3 submetidas as diferentes condições de resfriamento foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 4.30 apresenta a morfologia das partículas dos clínqueres de composição C1 e resfriados em diferentes condições (a) resfriado rapidamente, (b) taxa de 10°C/min e (c) taxa de 5°C/min.

Observa-se que para a composição C1, sem adição do resíduo de bauxita, a diminuição na taxa de resfriamento não favoreceu efetivamente o desenvolvimento dos cristais de alita. Estes cristais apresentam bordas corroídas devido ao ataque pela fase líquida. Nos clínqueres C1-2 e C1-3 a belita apresentou distorções características do resfriamento mais lento. Nota-se um aumento considerável do aparecimento de belita como inclusões de alita. A fase intersticial se apresenta semicristalizada.

No clínquer C1-3 observam-se localmente alguns cristais dispersos, arredondados e com bordas irregulares característico do CaO livre. Embora, a cálcia não tenha sido identificada pela micrografia do clínquer C1-2 (Figura 4.30 (b)) sua presença foi identificada nas análises de fases.

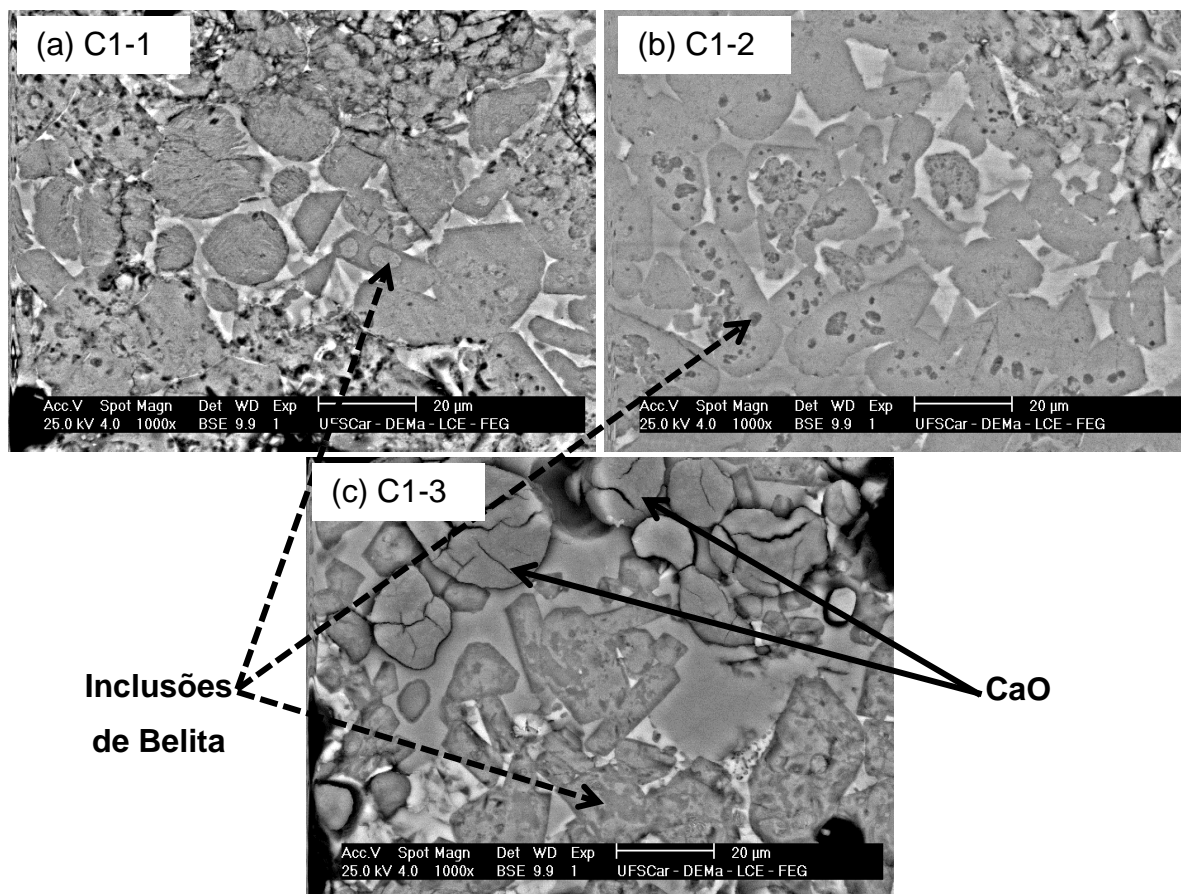


Figura 4.30 Fotos de MEV dos clínques C1-1, C1-2 e C1-3 e aumento de 1000 vezes.

Figura 4.31 apresenta as características gerais sobre a morfologia das partículas dos clínques de composição C2 e resfriados em diferentes condições (a) resfriado rapidamente, (b) taxa de 10°C/min e (c) taxa de 5°C/min.

A morfologia das fases nos clínques C2-2 e C2-3 são bastante semelhantes. Observa-se que com a diminuição na taxa de resfriamento, os cristais de alita ficam mais desenvolvidos com bordas ligeiramente corroídas indicando a formação de C_2S que também aparece como inclusões de alita. Embora, a cálcia não tenha sido identificada pela difração de raios-X, no clínquer

C2-3 foi possível observar a sua presença. As fases intersticiais se encontram semicristalizada com predominância da região mais escura.

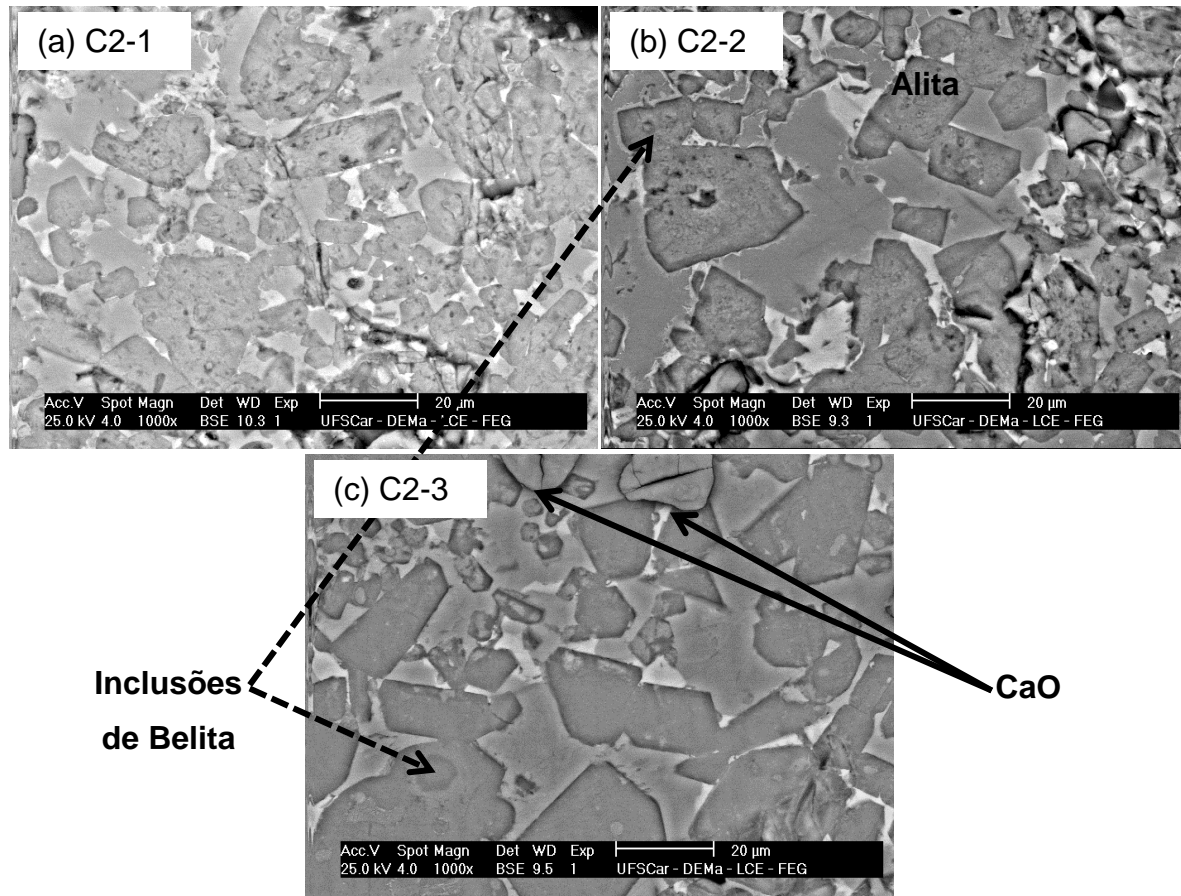


Figura 4.31 Fotos de MEV dos clínques C2-1, C2-2 e C2-3 e aumento de 1000 vezes.

A

Figura 4.32 apresenta a morfologia das partículas dos clínques de composição C3 e resfriados em diferentes condições (a) resfriado rapidamente, (b) taxa de 10°C/min e (c) taxa de 5°C/min.

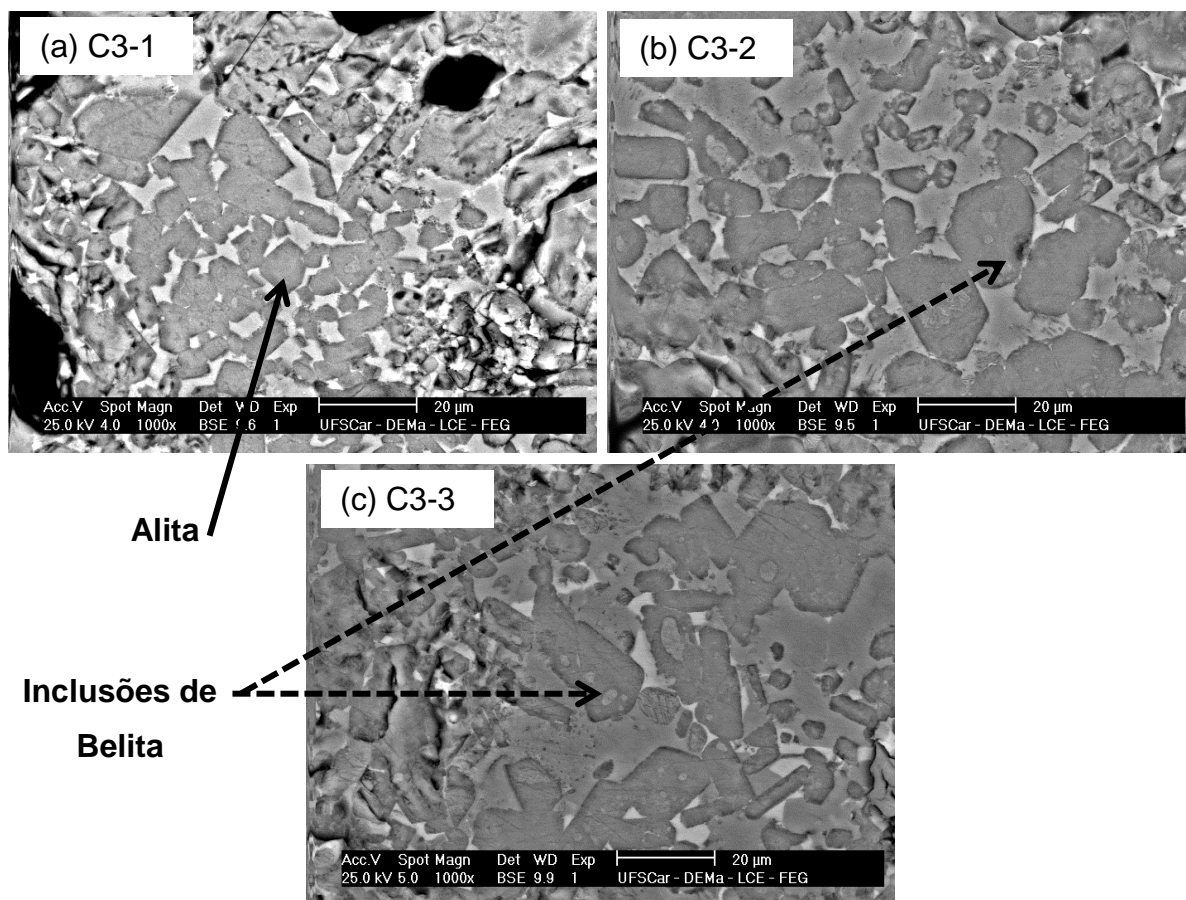


Figura 4.32 Fotos de MEV dos clínques C3-1, C3-2 e C3-3, aumento de 1000 vezes.

A morfologia das fases nos clínques C3-2 e C3-3 são bastante semelhantes. Os cristais de alita são maiores, subidiomórficos e apresentam inclusões de belita. As dimensões dos cristais de alita são bastante heterogêneas e alguns cristais apresentam bordas ligeiramente corroídas indicando a formação de C_2S secundário. No clínquer C3-3 observam-se localmente, cristais de alita com tendência a formato mais alongado. Os cristais de belita A fase intersticial é semicristalina e se apresenta segregada e dividida em regiões mais claras e

regiões mais escuras. Não foram observadas evidências de incorporação de álcalis no C₃A.

Baseando-se nos resultados de quantificação e nas análises microscópicas pode-se considerar que a diminuição tempo de resfriamento foi suficiente para que ocorresse a formação de CaO livre nos clínqueres com menor teor de adição de resíduo, ou seja, C2-3, C1-2 e C1-3. Com a incorporação do resíduo de bauxita há o aumento da concentração de impurezas, como Na, K, Ti, que em determinados concentrações ajudam na formação e estabilização das fases principais do cimento evitando, desta maneira, a formação de CaO livre. Sendo assim, pode-se considerar que as transformações de fases em função das condições de resfriamento são mais susceptíveis de ocorrer na ausência do resíduo de bauxita.

4.2.7 Avaliação do Desempenho Mecânico dos Clínqueres de C1, C2 e C3 com Diferentes Taxas de Resfriamento.

Depois de realizadas as caracterizações de fases e morfológicas dos clínqueres de composições C1, C2 e C3 resfriados nas diferentes condições, foram analisadas a porosidade aparente e as resistências mecânicas desenvolvidas por estes materiais empregando-se o ensaio de resistência à compressão uniaxial.

As fases hidráulicas formadas quando os cimentos são misturados com água são as responsáveis pelo desenvolvimento da resistência mecânica do material. O tipo e as proporções dos diferentes hidratos que podem ser formados durante o processo de hidratação é fortemente dependente da composição mineralógica do cimento, da relação água:cimento e principalmente da temperatura de cura. Como estas duas últimas variáveis foram controladas durante o experimento as diferenças nos valores de resistência mecânica podem ser atribuídas principalmente à diversificação da composição de fases, a distribuição granulométrica do clínquer e a porosidade aparente do material após a

cura. A Tabela 4.6 apresenta a composição de fases quantificadas pelo método de Rietveld para cada composição.

Tabela 4.6 Composição química dos clínqueres utilizados na preparação das argamassas para a realização do ensaio de resistência mecânica e porosidade aparente.

Teores das Fases (%-p)						
Clínqueres	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A	Na-C ₃ A	CaO
C1-1	71,27	14,35	7,11	7,26	0,0	0,0
C1-2	69,72	15,73	6,29	6,09	0,0	2,17
C1-3	68,6	17,19	5,74	5,13	0,0	4,34
C2-1	77,43	10,45	4,55	7,57	0,0	0,0
C2-2	77,06	12,62	3,87	6,45	0,0	0,0
C2-3	75,57	14,5	4,32	5,61	0,0	0,0
C3-1	78,78	7,21	4,52	6,03	3,47	0,0
C3-2	75,21	11,24	3,75	6,58	3,22	0,0
C3-3	74,13	12,71	3,69	7,22	2,25	0,0

No Apêndice 3 encontram-se os gráficos de distribuição granulométrica destes clínqueres. A Tabela 4.7 apresenta os valores dos D₁₀, D₅₀ e D₉₀ determinados a partir das respectivas curvas após a moagem e peneiramento dos clínqueres.

Tabela 4.7 Valores dos D₁₀, D₅₀ e D₉₀ das curvas de distribuição granulométrica dos clínqueres C1, C2 e C3 com diferentes taxas de resfriamento.

Clínqueres	Diâmetros		
	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)
C1-1	3,4	25,3	65,9
C1-2	3,5	26,8	77,2
C1-3	4,6	26,7	63,9
C2-1	3,8	26,3	62,9
C2-2	3,4	23,3	58,4
C2-3	3,3	24,3	59,9
C3-1	3,0	21,2	59,1
C3-2	3,2	22,8	63,5
C3-3	3,1	22,2	60,3

A súmula dos resultados apresentados pelas Tabelas 4.6 e 4.7 facilitar a interpretação dos resultados de resistência mecânica apresentado pelas Figuras 4.33, 4.34 e 4.35.

A Figura 4.33 apresenta os resultados mecânicos e de porosidade aparente para as argamassas preparadas com C1-1, C1-2 e C1-3, após 7 e 28 dias de cura.

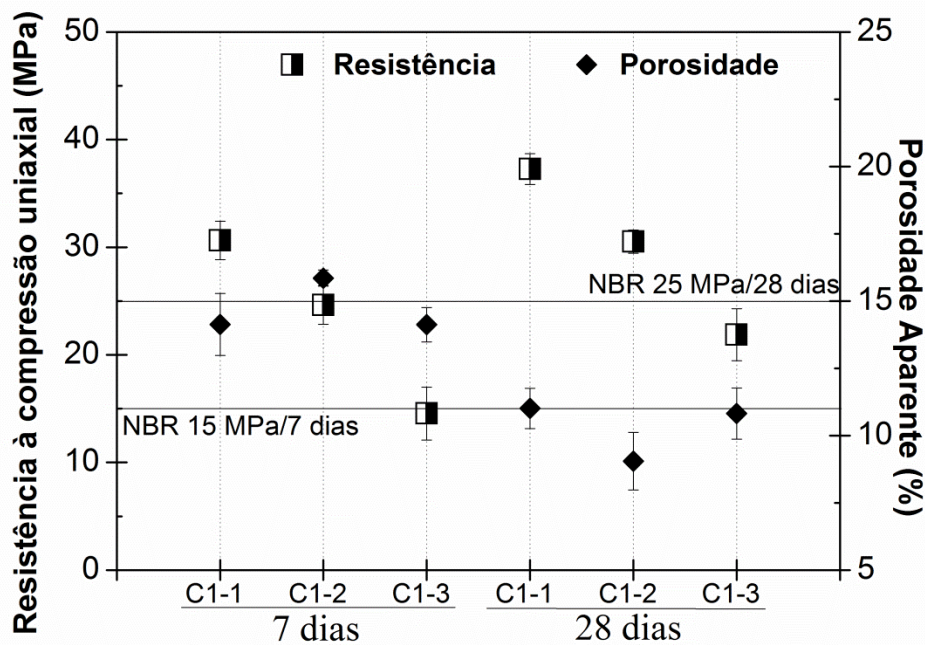


Figura 4.33 Resistência à compressão uniaxial e porosidade aparente das argamassas preparadas com os cimentos de composição C1-1, C1-2 e C1-3.

Observa-se uma redução no valor da resistência mecânica dos corpos de provas conforme a condição de resfriamento vai ficando mais lenta. A resistência mecânica do material C1-3 após 7 dias de cura foi de quase 15 Mpa com porosidade de 14,12%. Após os 28 dias de cura a resistência mecânica aumentou para 21,87 Mpa e a porosidade diminuiu para 10%. Dentre todos os clínques sintetizados este foi o material que teve o pior desempenho mecânico ficando abaixo do limite mínimo exigido pela norma para 28 dias de cura que  de 25 MPa. Como a porosidade dos materiais C1-2 e C1-3 ficaram ambas próxima a 10% (28

dias) a baixa resistência mecânica do C1-3 pode estar relacionada com a presença do CaO livre e com a distribuição granulométrica que apresentou a menor faixa de partículas que participam do processo de hidratação. O CaO livre se hidrata e endurece rapidamente comprometendo a hidratação das outras fases e também, sua hidratação resulta na formação de um produto expansivo o que implica na perda de resistência mecânica dos corpos de prova devido a formação de trincas.

Pela Tabela 4.6 verifica-se que para o clínquer C1-2 o teor de 2,17%-p de CaO livre, não foi suficiente para reduzir o valor de resistência mecânica deste material. Este material também apresentou a menor porosidade após os 28 dias de cura o que pode estar contribuindo para o melhor desempenho do C1-3.

A Figura 4.34 apresenta os resultados mecânicos e de porosidade aparente para as argamassas preparadas com C2-1, C2-2 e C2-3, após 7 e 28 dias de cura.

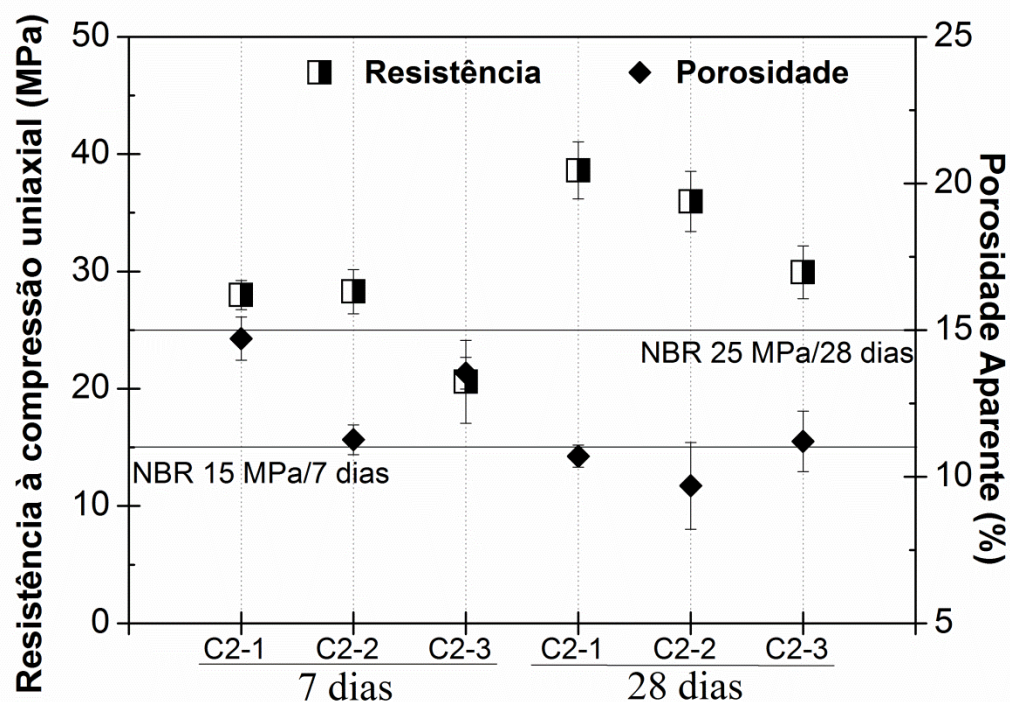


Figura 4.34 Resistência à compressão uniaxial e porosidade aparente das argamassas preparadas com os cimentos de composição C2-1, C2-2 e C2-3.

Destaca-se a elevada resistência à compressão uniaxial desenvolvida pelos corpos de prova preparados com o material C2-1, após os 28 dias de cura. O material C2-3 foi o que apresentou o pior desempenho mecânico. Este resultado pode estar associado ao menor teor de C_3S formado neste clínquer, e também, pela presença de CaO livre identificado pelas fotos de MEV,

Figura 4.31.

A Figura 4.35 apresenta os resultados mecânicos e de porosidade aparente para as argamassas preparadas com C3-1, C3-2 e C3-3, após 7 e 28 dias de cura.

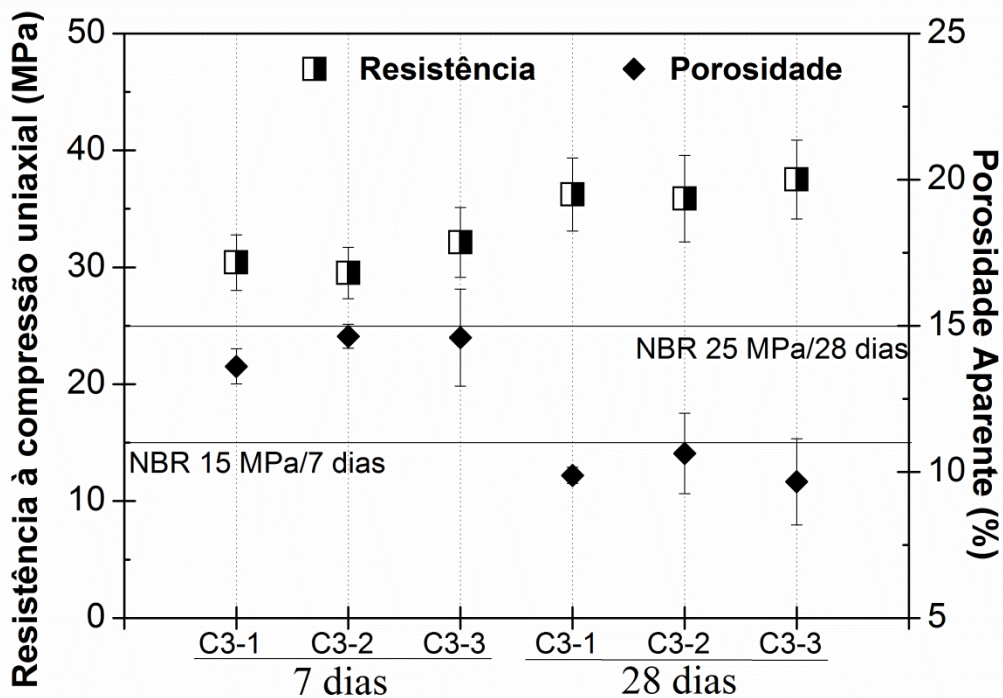


Figura 4.35 Resistência à compressão uniaxial e porosidade aparente das argamassas preparadas com os cimentos de composição C3-1, C3-2 e C3-3.

Pode-se perceber que após 7 dias de cura todos os materiais, C3-1, C3-2 e C3-3 apresentaram bom desempenho mecânico atingindo valores de 30, 29 e 32 MPa, respectivamente. Com o aumento no tempo de cura para 28 dias há um aumento nos valores de resistência a compressão uniaxial acompanhada da redução na porosidade. Baseando-se nos resultados apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.7 notam-se as semelhanças de composição de fases e granulométricas apresentada pelos materiais C3-1, C3-2 e C3-3 o que pode justificar a baixa variação nos valores de resistência mecânica obtidos para estes materiais.

Com isso, pode-se concluir que para este teor de adição o emprego de uma taxa de resfriamento mais lento não afetou significativamente a formação das fases no clínquer e nem o desempenho mecânico das argamassas preparadas com estes materiais.

4.2.8 Avaliação dos Produtos de Hidratação dos Clínqueres de Composição C1 com Diferentes Taxas de Resfriamento

A Figura 4.36 apresenta as curvas da taxa de calor liberado durante a hidratação dos clínqueres C1-1, C1-2 e C1-3 na ausência de gipsita.

Observa-se que o pico exotérmico da reação de hidratação é maior para o C1-1. Este comportamento foi diferente para o clínquer C4-1 em que o pico de liberação de calor foi menor. Levantou-se a hipótese de que este comportamento pode estar relacionado com a diferença na reatividade do C_3A em função das mudanças na sua estrutura cristalina. Na ausência de álcalis prevalece a formação do C_3A cúbico.

Pelo gráfico de composição de fases, Figura 4.20, pode-se observar que o teor de C_3A (cúbico) formado nas amostras C1-1, C1-2 e C1-3 foram de 7,26, 6,09 e 5,13%-p, respectivamente. Para as amostras Também foi observado a formação de CaO livre para o C1-2 (2,17%-p) e C1-3 (4,34%-p).

A quantidade total de calor liberado após 24h de hidratação foi de aproximadamente 200, 187 e 179 J/g para os clínqueres C1-1, C1-2 e C1-3, respectivamente.

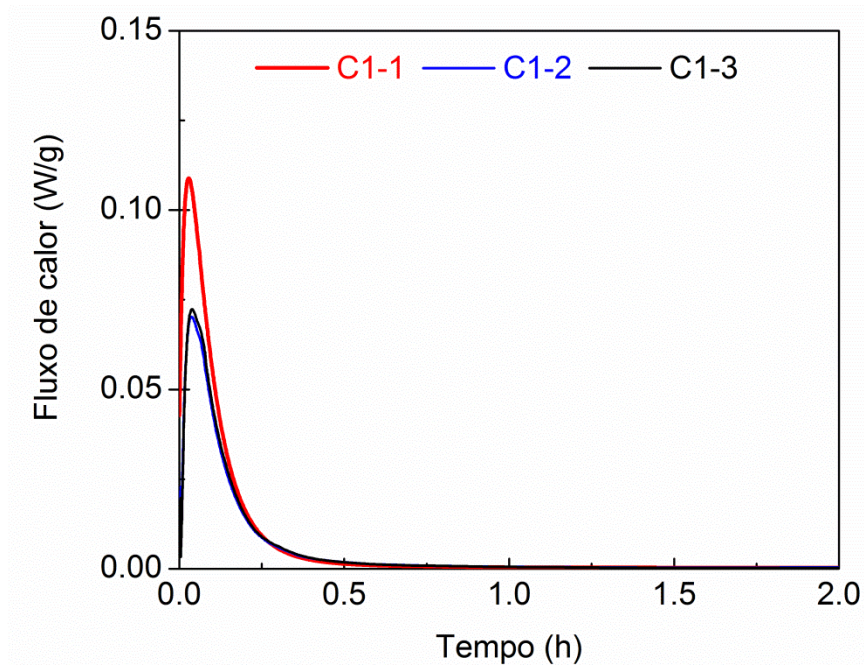


Figura 4.36 Curvas da taxa de calor liberado durante a hidratação dos clínqueres C1-1, C1-2 e C1-3 na ausência de gipsita.

Foram preparadas pastas para se estudar os produtos de hidratação dos cimentos preparados com os clínqueres C1, C2 e C3 resfriados nas diferentes condições. Os difratogramas das pastas do C1-1, C1-2 e C1-3 após 7 e 28 dias de cura estão apresentados na Figura 4.37. O Apêndice 4 apresenta os difratogramas das pastas dos matérias C2 e C3 nas diferentes condições de resfriamento.

Notam-se nos difratogramas que todas as pastas tiveram rápida formação de portlandita, em 7 dias de curas. Os picos de maior intensidade relativa são característicos desta fase e estão identificados pelo número 1. A portlandita é um dos produtos de hidratação das fases C_2S e C_3S e também é proveniente da hidratação do CaO livre. Comparando-se os difratogramas do C1-1, C1-2 e C1-3,

observa-se que em idades mais avançadas o consumo das fases anidras foi mais significativo para o clínquer C1-1.

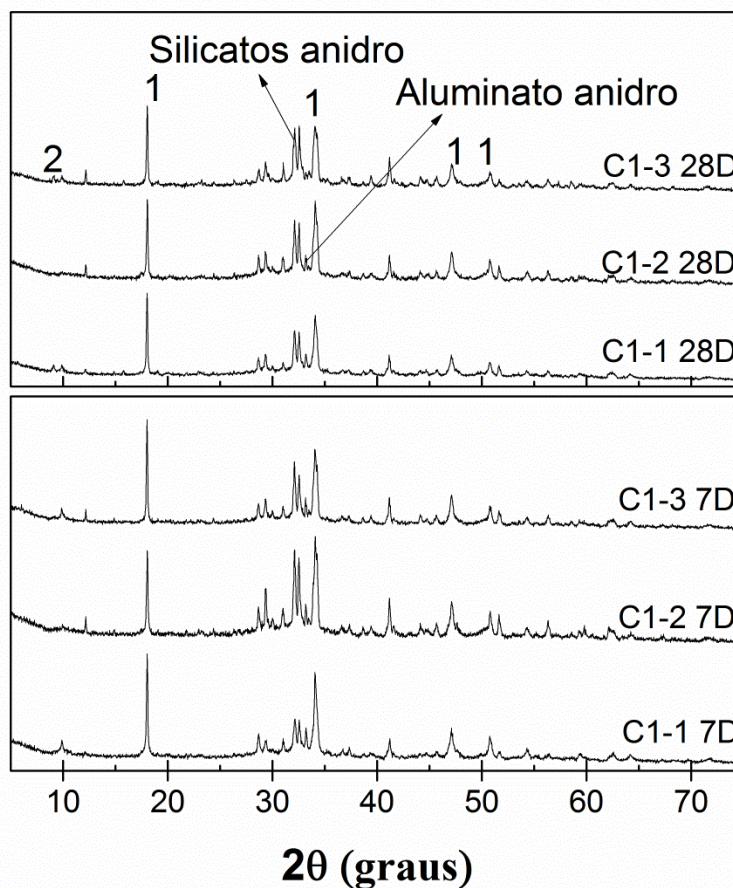


Figura 4.37 Difratomogramas de raios-X das pastas de C3-1, C3-2 e C3-3, após cura de 7 e 28 dias.

Pelas intensidades relativas da fase CH e dos silicatos de cálcio anidro nos clínqueres C1-2 e C1-3, e baseando-se nas composições de fases destes materiais, pode-se deduzir que a formação de portlandita deve-se preferencialmente a hidratação do CaO livre.

Após os 28 dias de cura, a intensidade relativa das fases anidras foi mais evidente nas pastas C2-2 e C2-3 indicando a baixa capacidade de hidratação destes materiais quando comparado com o C2-1.

O perfil de hidratação do clínquer de composição C3, nas diferentes condições de resfriamento, foi semelhante aquele apresentado pelo material C4 em que para todos os materiais os picos de maior intensidade referem-se à portlandita. Em idades mais avançadas observa-se a redução na intensidade relativa das linhas de difração das fases anidras indicando a evolução da hidratação.

4.2.9 Desidratação das Pastas Preparadas com os Cimentos de Composição C1 com Diferentes Taxas de Resfriamento

A Figura 4.38 apresenta os gráficos da análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) das pastas preparadas com o cimento C1-1, C1-2 e C1-3 após 28 dias de hidratação. O Apêndice 5 apresenta os gráficos das pastas preparadas com o C2 e C3 nas diferentes taxas de resfriamento.

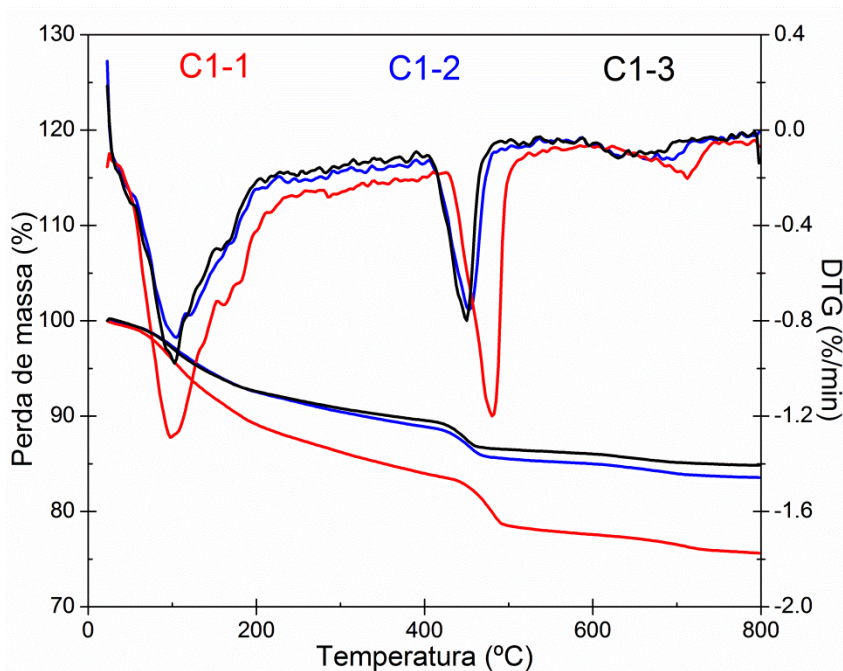


Figura 4.38 Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) das pastas de cimentos C1-1, C1-2 e C1-3, após 28 dias de cura.

Nota-se o comportamento semelhante entre C1-2 e C1-3 que, após os 28 dias de cura, apresentaram menor grau de hidratação. A deficiência na hidratação é observada pela baixa intensidade dos picos de decomposição do hidrato C-S-H e do CH. Acredita-se que a baixa resistência desenvolvida por esses materiais, também pode ser atribuída à escassez dos produtos de hidratação, uma vez que são eles os principais responsáveis pelo ganho de rigidez do corpo.

O resfriamento do clínquer é uma das fases mais importantes da sua formação, pois dele depende a estabilidade e as características das fases formada. Entretanto, baseando-se nos resultados obtidos, observou que emprego de taxas de resfriamento mais lento não afetou significativamente a quantidade das fases formadas e embora tenham ocorrido mudanças morfológicas dos componentes o desempenho mecânico desenvolvido por estes cimentos não ficou comprometido. Contudo, para a formulação com baixa e sem adição de RB este comportamento não foi observado. Quando as composições C1 e C2 foram resfriadas a uma taxa

de 5°C/ min verificou-se uma queda nos valores de resistência mecânica dos corpos de provas preparados com estes clínqueres e notou-se a presença de CaO livre.

Sendo assim, pode-se considerar que a formação das fases em clínqueres preparados em escala laboratorial é mais sensível a presença de impurezas do que a condição de resfriamento empregada.

4.3 Considerações Gerais

Aspectos Técnico e Ambiental

Considerando os tópicos apresentados neste trabalho, observou-se que o cimento Portland é atualmente um dos materiais manufaturados mais utilizados no mundo e baseando-se em dados estatísticos, a indústria cimenteira vem crescendo a passos largos no Brasil. Este fato deve-se principalmente ao crescimento do emprego e da renda, a expansão do crédito imobiliário pelo governo e pelos bancos privados e devido à pressão das obras de infra-estrutura do PAC (Plano de Aceleração do Crescimento) e outros programas governamentais. De acordo com dados oficiais de produção de cimento fornecidos pela ABCP, em 2011 foram produzidas cerca de 60 milhões de toneladas em todo o país.

Quando se estabelece um plano de gerenciamento de resíduo, pelo menos duas questões devem ser levadas em consideração. Uma relacionada com a capacidade da nova aplicação em absorver quantidades significativas de resíduo juntamente com os riscos ambientais e a outra com a viabilidade econômica.

Será feita uma estimativa da quantidade de RB que seria utilizada para atender a produção brasileira de cimento Portland em 2010. Considerando-se que o RB tenha sido adicionado nos teores de 3,6, 7,0 e 13,8%-p que foram as quantidades de resíduos utilizadas nas composições feitas em escala laboratorial (Tabela 3.5). Estes valores estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Estimativa do teor de RB em milhões de toneladas (Mton) que teria sido utilizado no Brasil na produção de cimento Portland em 2010.

Tipo	Produção		Porcentagem de clínquer por classe	Produção de clínquer por classe	Teor de RB utilizado (%-p)		
	(%-p)	(Mton)			3,6	7,0	13,8
CPI	0,2	0,12	99	0,12	0,00	0,01	0,02
CPII	66,5	39,9	89,8	35,83	1,29	2,54	4,94
CPIII	14,4	8,64	45	3,89	0,14	0,28	0,54
CPIV	11,6	6,96	65	4,52	0,16	0,32	0,62
CPV	7,3	4,38	97,5	4,27	0,15	0,30	0,59
Total	100	60		48.63	1,75	3,45	6,71

Baseando-se na produção brasileira de alumina, estimou-se que a geração de RB é em torno de 8,4 milhões de toneladas/ano [12]. Segundo os valores deduzidos na Tabela 4.8 para que o consumo de resíduo seja significativo frente à quantidade gerada, é necessário que o teor de resíduo adicionado seja de 13,8%-p. Sendo assim, se o resíduo de bauxita fosse empregado nessa concentração para produzir todas as classes de cimento Portland no Brasil, a quantidade de resíduo consumida seria de quase 7 milhões de toneladas, um valor de consumo bastante atrativo para o setor. Dentre o grande número de pesquisas desenvolvidas para o consumo do resíduo como indústria cerâmica [34, 37, 38], uso metalúrgico (extração de metais) [68], tratamento de superfícies, agricultura, remediação de solos, tratamento de efluentes, catalisador, pigmentos têxteis, adsorventes de metais pesados, recobrimento de aterros, pavimentação, etc [4, 12, 30, 34] a aplicação na preparação de clínquer de cimento Portland acaba se destacando pelo volume de RB consumido.

Quando se trabalha com resíduos, questões como periculosidade precisam ser rigorosamente consideradas, pois a utilização destes rejeitos sem controle pode resultar em problemas de contaminação maiores do que o seu simples descarte. Por isso, será feita uma breve discussão da composição química do RB.

Levando-se em consideração que a máxima adição de RB será de 13,8%-p e partindo-se da sua composição química, é possível também prever o teor de impurezas adicionadas ao clínquer que, de acordo com os valores apresentados no gráfico da Figura 4.39, será de 2,6%-p, sendo que dentre elas o óxido de sódio, Na_2O , é o que representa a maior concentração, 1,25%-p.

Os óxidos considerados impurezas, entram na formação das principais fases constituintes do clínquer Portland, contudo, segundo a literatura, existe um limite para que estes elementos sejam incorporados como solução sólida sem que ocorra o desenvolvimento de outra fase, desta maneira estes elementos estarão fixos nas matrizes cimentícias. O valor de 2,6%-p de impureza total está dentro dos limites estabelecidos para isso.

Embora, as bases científicas indiquem que estes elementos entrem em solução sólida, minimizando os riscos de lixiviação ou volatilização de compostos perigosos, um estudo rigoroso precisa ser realizado para confirmar o desempenho técnico e ambiental deste novo material.

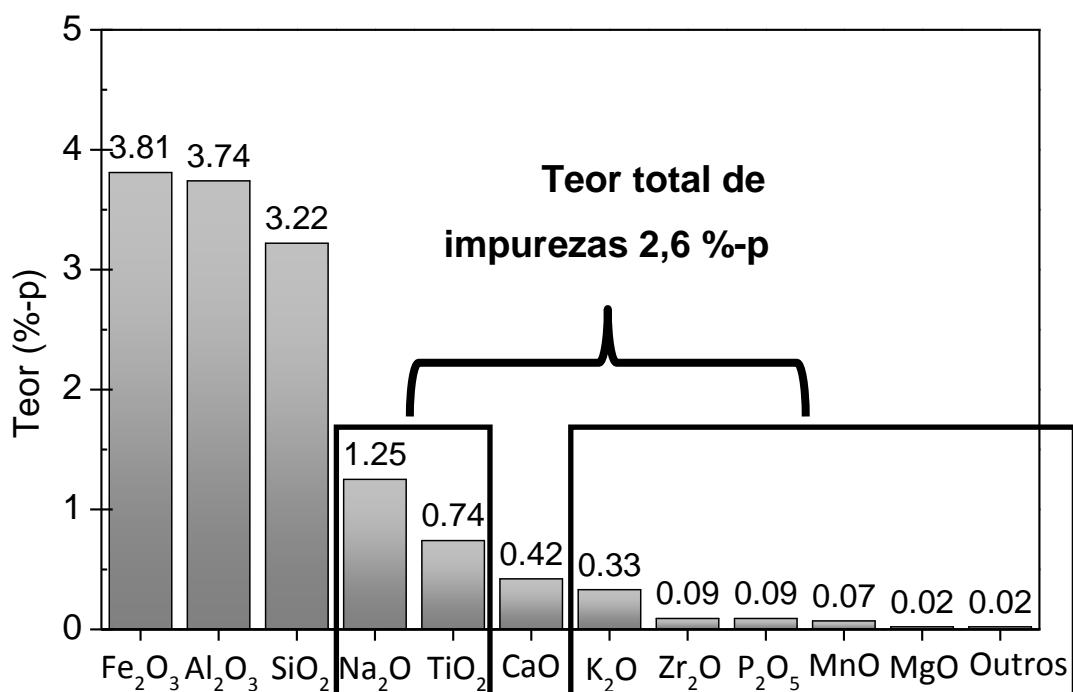


Figura 4.39 Teores dos óxidos incorporados à formulação de clínquer com a adição de 13.8% de RB.

O emprego do resíduo de bauxita na preparação de clínquer de cimento Portland traria benefícios ambientais que contribuiria para a produção sustentável do alumínio metálico e do cimento.

Dentre os principais benefícios pode-se citar o consumo de grandes quantidades de resíduo que reduziria drasticamente o volume do passivo estocado nas plantas produtoras de alumínio e com isso, as chances de contaminações de corpos hídricos ou populações seriam diminuídas.

No caso da indústria cimenteira o grande ganho ambiental seria a dispensa de matérias-primas e pequena redução na emissão de CO₂.

Aspectos econômicos

A análise do potencial econômico do emprego do RB na produção de clínquer é complexa e abrange etapas como as análises do mercado, verificação

da infraestrutura disponível para isso e projeções de faturamento. Para as projeções de faturamento, seria preciso ter acesso a informações industriais que muitas vezes são confidenciais e ficam restritas ao ambiente interno das empresas. Desta maneira, a análise da viabilidade econômica apresentará apenas os tópicos mais relevantes que precisam ser considerados na implementação desta aplicação.

Verificou-se que, tecnicamente, o resíduo de bauxita devido a sua composição química pode ser empregado na produção de cimentos. No entanto, dois aspectos do resíduo gerado dificultam essa aplicação. São eles: elevado teor de umidade que varia de 30 a 90%, dependendo do processo, e o fato de ser considerado um resíduo perigoso devido ao elevado teor alcalino.

O excesso de água no resíduo de bauxita faz com que ele não seja atrativo para a indústria cimenteira, pois, a utilização do resíduo implicaria no aumento dos custos de produção devido aos gastos de energia necessária para remover a água excedente. O transporte do material úmido também ficaria mais caro, pois teria que se transportar uma quantidade maior de resíduo.

São exigidos maiores cuidados no transporte do resíduo devido sua alcalinidade (pH entre 10 e 13). O alto teor alcalino também pode danificar os refratários dos fornos de cimento, diminuindo sua vida útil.

Uma solução para estes dois problemas seria a utilização de filtros instalados após a etapa de clarificação do processo de produção de alumínio. Estes filtros possibilitariam uma redução considerável da umidade e do teor alcalino do resíduo facilitando o seu transporte. Este procedimento deixaria o resíduo mais atrativo para as cimenteiras.

Os custos de implementação destes filtros precisam ser calculados e comparados com o custo atual de disposição do resíduo, ou seja, aqueles relacionados com a construção da área de disposição e gerenciamento do resíduo até o local para saber se financeiramente essa mudança apresenta vantagem econômica.

Outro ponto relacionado ao transporte é a logística de distribuição. A Figura 4.40 apresenta no Brasil a localização das cimenteiras e das refinarias de alumina. Pode-se observar que devido à proximidade de diversas cimenteiras as refinarias da região Sudeste seriam plenamente atendidas. Entretanto, as refinarias da região Norte e Nordeste, que tem maior geração de RB, enfrentariam distâncias maiores, pois o número de cimenteiras localizadas nesta região é bem menor o que poderia comprometer o preço e o volume de RB aplicado.

No entanto, considerando as previsões de aumento da produção de cimento e a grande saturação de plantas no Sul e Sudeste, outras regiões como Norte e Nordeste podem representar alternativas interessantes para futuras instalações. O que seria muito vantajoso para as refinarias de alumina.

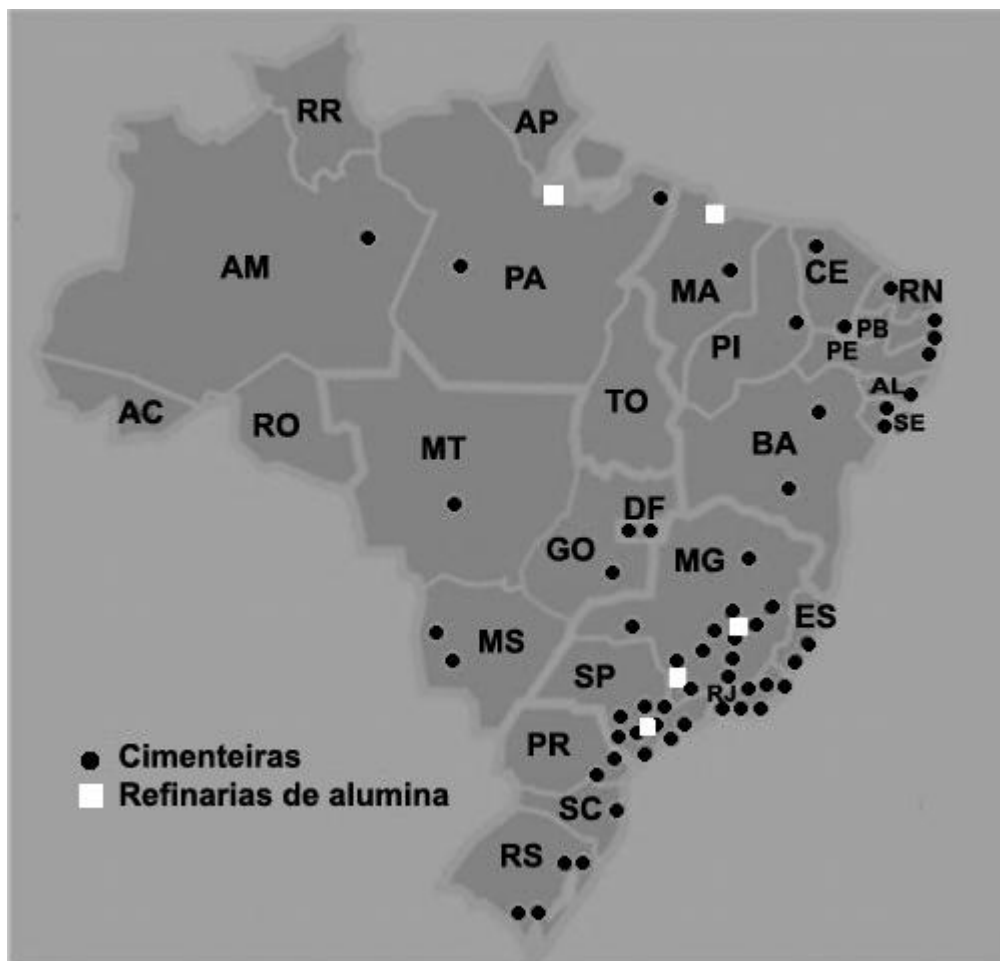


Figura 4.40 Localização no Brasil das cimenteiras e das refinarias de alumina, onde o RB é gerado. [Modificada 66]

Sendo assim, para se considerar a viabilidade econômica desta aplicação todos os indicadores que ajudem na sua mensuração, sob diversos aspectos, precisam ser levantados.

De modo geral, o panorama econômico, técnico e ambiental das atividades de produção e comercialização precisa ser abordado de forma associada. Principalmente, agora que as questões ambientais ganham destaque no setor industrial.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesta tese indicaram que a aplicação do resíduo de bauxita na preparação de clínqueres de cimento Portland pode ser considerada tecnicamente possível. Uma vez que o clínquer contendo o resíduo apresentou composição mineralógica apropriada e boa resistência à compressão após os 7 e 28 dias de cura. Destacando-se que o consumo de grandes quantidades de resíduo por tonelada de cimento produzido reduziria drasticamente o volume do passivo estocado nas plantas de produção, por isso, esta aplicação deve ser fortemente considerada pelas indústrias de alumínio.

Observou-se que a composição química inicial da mistura e as condições de resfriamento influenciam na formação das fases do clínquer. Como resultado, tem-se que a influencia da taxa de resfriamento é muito mais significativa no que se diz respeito ao desenvolvimento das fases para os clínqueres que não continham o resíduo de bauxita.

Com a adição de 13,8%-p de RB o teor total de impurezas incorporadas ao clínquer foi de 2,6%-p, destacando-se que dentre elas o óxido de sódio, Na_2O , é o que representa a maior concentração, 1,25%-p. O valor de 2,6%-p está dentro do limite para que estes elementos sejam incorporados como solução sólida sem que ocorra o desenvolvimento de outra fase como pode ser observado pelos resultados de difração de raios-X.

A difração de raios-X também mostrou que para a condição de resfriamento rápido, a incorporação do resíduo está favorecendo a formação de um material rico em alita e com teores elevados de C_3A dopado com o Na_2O identificado pela estrutura cristalina ortorrômbica. Não foi observado a formação de Na_2O livre o que é muito positivo, uma vez que este composto poderia afetar a durabilidade do cimento comprometendo de imediato a possibilidade desta aplicação. Desta maneira, considera-se que o conteúdo alcalino está sendo incorporado como solução sólida nas fases do cimento. A adição do resíduo também aumenta o teor

de Ti e Fe induzindo a formação de mais alita e, pois estes elementos ajudam na estabilização desta fase. Com isso, o teor de belita e do C_4AF é reduzido.

Pelas fotos de MEV pode-se observar que o uso do RB favoreceu o desenvolvimento de cristais de alita mais angulares. No caso do clínquer C1-1, os cristais de belita são menores, mais arredondados e aparecem como inclusões no C_3S . O material intersticial entre estes cristais é composto principalmente de C_4AF e C_3A na forma semicristalina. Nas amostras C3-1 e C4-1 há predominância do C_3A de hábito alongado indicando a ação dos álcalis.

Os resultados de calorimetria mostraram que o clínquer com maior teor de resíduo poderá substituir, por exemplo, cimentos Portland do tipo CII-Z ou CIII-32, pois, como estes os clínqueres com composição C4 liberaram pouco calor durante a hidratação.

Portanto, pelos resultados das quantificações de fases e morfológicas, verificou-se que embora a adição do RB altere a composição química do clínquer, a incorporação de até 13%-p de resíduo não prejudicou o comportamento mecânico do material. Apesar da proporção entre as fases do cimento ter a maior influência sobre a resistência mecânica do corpo, comprovou-se que existem outros fatores que também afetam fortemente seu desempenho mecânico, como por exemplo, a finura e a morfologia. As argamassas preparadas com estes clínqueres apresentaram resistência a compressão satisfatória, ficando acima dos limites mínimos exigidos pela norma técnica tanto para 7 quanto para 28 dias de cura.

Embora, os resultados obtidos neste trabalho ainda não sejam efetivamente conclusivos, pode-se considerar que o resíduo de bauxita apresenta grande potencial de aplicação como fonte de matéria-prima alternativa na obtenção de clínqueres de cimento Portland. No entanto, novos estudos devem ser realizados para resolver as lacunas e consolidar o entendimento da influência do resíduo na preparação destes clínqueres e no desenvolvimento das suas propriedades principalmente aquelas ligadas à durabilidade. Embora, as bases científicas indiquem que as impurezas entrem como solução sólida, minimizando os riscos de

lixiviação ou volatilização de compostos perigosos, um estudo rigoroso precisa ser realizado para confirmar o desempenho técnico e ambiental deste novo material.

O emprego do resíduo de bauxita na preparação de clínquer de cimento Portland traria benefícios ambientais que contribuiria para a produção sustentável do alumínio metálico e do cimento. Após a parte técnica estar muito bem fundamentada, talvez, incentivos para iniciação e aceleração da implantação do aproveitamento de resíduo precisará ser fornecido. Estas iniciativas podem ser alcançadas com o apoio direto do governo na colaboração da regulamentação desta atividade, bem como a existência de projetos de sinergia entre ambas as indústrias.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Os resultados alcançados neste trabalho, relacionados ao emprego do resíduo de bauxita na síntese de clínqueres de cimento Portland se mostraram muito promissores. Entretanto, por se tratar de um assunto complexo, muitos estudos relacionados à durabilidade destes materiais devem ainda ser realizados para consolidar e complementar o conhecimento nesta área. Com isso, algumas propostas para futuros trabalhos são sugeridas a seguir:

- Ampliar o conjunto de caracterização destes cimentos incluindo: i) tempo de pega; ii) medida de área superficial BET ou Blaine; iii) porosimetria por intrusão de mercúrio e microscopia eletrônica das argamassas.

- Realização de testes com diferentes tipos de aditivos ao clínquer contendo RB, tais como escória de alto-forno, pozolanas e pó de calcário, na tentativa de encontrar a formulação mais adequada para o cimento final.

- Ensaios de durabilidade, dos quais podem se destacar: i) ataque ácido; ii) ataque por sulfato; iii) deterioração por carbonatação e por reação álcali-agregado.

- Mesmo que, os compostos alcalinos do resíduo de bauxita estejam supostamente neutralizados na matriz cimentícia, poucos trabalhos avaliam a lixiviação destes elementos. Sendo assim, um ponto importantíssimo de estudo seria verificar a lixiviação desses materiais.

- Preparação do clínquer de RB em escala piloto.

- Estudar normalização e regulamentação local e internacional sobre a utilização de resíduos nos processos industriais.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] INTERNACIONAL ALUMÍNIO INSTITUTION (IAI). **Aluminium for Future Generations**. London, 2007. 6p.

[2] SCHNEIDER, m. et. al. Sustainable Cement Productions- Present and Future. **Cement and Concrete Research**, 2011, v. 41, p. 642-650.

[3] Ribeiro, D. V.; Morelli, M. R. Resíduos Sólidos Problema ou oportunidade. Editora Interciência, 2009.

[4] RED MUD PROJECT. Disponível em: <<http://www.redmud.org/> Acesso em: 20 de junho de 2010.

[5] CONSTANTINO V. R. L. et al. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, 2007, v. 25, n. 3.

[6] HUDSON, L. K. **Alumina Production**. EUA: Alcoa Research Laboratories, 1987, 288p.

[7] HIND, A. R.; BHARGAVA, S. K.; GROCCOTT, S. C. The Surface Chemistry of Bayer process solids: a review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 1999, n. 146, 359-374p.

[8] MCZURA, G.; FRANCIS, T.L.; ROESEL, R.E. Special aluminas for ceramics and other industrial applications, **Interceram**, 1976, v. 25, 3p.

[9] MONODO, M. Alumina Raw Materials for the Refractory Industry, **CN-Refractories**, 1999, v. 6, n. 3, 54-63p.

- [10] BALASUBRAMANIAN, S.; KUMAR, R. V. Waste into Wealth, Light Metals, Edited by: David H. De Young, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2008, 25-28p.
- [11] LORETTA, Y. Li; RUTHERFORD, G. K. Effect of bauxite properties on the settling of red mud, **Int. J. Miner. Process**, 1996, v.48, 169-182p.
- [12] SILVA, F. E. B; ALVES, M.C. M; MOTA, D.M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas, **Revista Matéria**, 2007, v. 12, n. 2, 322-338p.
- [13] BRUNORI, C. ET AL. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. **Journal of Hazardous Materials**,2005, v.117, n. 1, 55-63p.
- [14] SINGH, M. et al. Preparation of special cements from red mud. **Waste Management**, 1996, v. 16, n. 8, 665-670p.
- [15] VANGELATOS, I.; ANGELOPOULOS, G. N.; BOUFONOS, D. Utilization of ferroalumina as raw material in the production of Ordinary Portland Cement. **Journal of Hazardous Materials**,2009, v. 168, n.1, 473-8p.
- [16] LIU, W.; YANG, J.; XIAO, B. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues. **Journal of Hazardous Materials**, 2009, v. 161, n. 1, 474-478p.
- [17] SINGH, M.; UPADHAYAY, S.N.; PRASAD, P.M. Preparation of iron rich cements using red mud. **Cement and Concrete Research**, 1997, v. 27, n. 7, 1037-1046p.

[18] RED MUD PROJECT. **Red Mud Characteristics**. Disponível em: <<http://www.redmud.org/Characteristics.html>> Acesso em: 04 abr. 2011b.

[19] TSAKIRIDS, P.E.; AGATZINI-LEONARDOU, S.; OUSTADAKIS, P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. **Journal of Hazardous Materials**, 2004, n. 116, 103-110p.

[20] MISRA, V. N.; RATH, P. C.; PARAMGURU, R. K. Trends in red mud utilization. **Mineral Processing & Extractive Metal**, 2005, v. 26, 01-08p.

[21] Disponível: <<http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/country/2010/myb3-2010-br.pdf>> Acessado em: 10 de agosto de. 2012.

[22] KLAUBER, C.; GRÄFE, M.; POWER, G. Bauxite residue issues: II. options for residue utilization. **Hydrometallurgy**, 2011, v.108, 11-32p.

[23] UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Bauxite and Alumina**. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/bauxitealumina.pdf>> Acessado em: 20 de março de. 2012.

[24] PAN, Z. H. et al. Hydration products of alkali-activated red mud-slag cementitious material, **Cement and Concrete Research**, 2002, V.32, 357-362p.

[25] PAN, Z. H. et al. Properties and microstructure of the hardened alkali-activated red mud-slag cementitious material, **Cement and Concrete Research**, 2003, v.33, 1437-1441p.

[26] SGLAVO, M. V. et al. Bauxita “red mud” in the ceramic industry. Part 1: thermal behaviour, **Journal of de European Ceramic Society**, 2000, v. 20, 235-244p.

[27] SGLAVO, M. V. et al. Bauxita “red mud” in the ceramic industry. Part 2: production of Clay-based ceramics, **Journal of de European Ceramic Society**, 2000, v. 20, 245-252p.

[28] YANG, J. et.al. Preparation of glass-ceramics from red mud in the aluminium industries, **Ceramic International**, 2008, v.34, 125-130p.

[29] LIU, JET AL. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues, **Journal of Hazardous Materials**, 2009,v.161, 474–478p.

[30] PERA, J.; BOUMAZA, R.; AMBROISE, J. Development of a pozzolanic pigment from red mud, **Cement and Concrete Research**, 1997, v.27, 1513-1522p.

[31] DUVALLET et al. Low-energy, low CO₂-emitting Cements Produced from coal combustion by-products and red mud, **World of Coal Ash (WOCA) Conference**, mai. 2009.

[32] RIBEIRO, D. V.; MORELLI, M. R. Estudo da viabilidade da utilização do resíduo de bauxita como adição ao cimento Portland. Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas, PE.

[33] MONTINI, M. **Aplicações de resíduo de bauxita e cinza pesada da indústria do alumínio na fabricação de cimento Portland**. 2009. 132 pág. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

[34] MONTINI M. et al. Aplicações do resíduo de bauxita e da cinza pesada da Indústria do alumínio na fabricação de cimento Portland. In: 53º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Guarujá-SP, 2009.

[35] TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. 2. ed., London: AcademicPres, 1992.

[36] NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. Tradução de Salvador E. Giammusso. 2. ed. São Paulo: EditoraPini, 1997, 827p.

[37] JOHANSEN, V. Cement Production and Cement Quality, Materials Science of Concrete I. Edited by Skalny, J. P. **The American Ceramic Society**, Inc. Westerville, OH, 1989, 27-72p.

[38] KLEMM, W.A. Cementitious Materials: Historical Notes, Materials Science of Concrete I. Edited by Skalny, J. P. **The American Ceramic Society**, Inc. Westerville, OH, 1989, 1-26p.

[39] SORRENTINO, F. Chemistry and engineering of the production process: State of the art. *Cement and Concrete Research*, 2011, v.41, 616-623p.

[40] TENÓRIO, J. A. S. et al. Decomposição da fase majoritária do cimento Portland-Parte I: Alita Pura. **Revista da Escola de Minas**, 2003, v. 56, n. 2, 01-08p.

[41] TENÓRIO, J. A. S. et al. Decomposição da fase majoritária do cimento Portland-Parte II: Alita com adições de Fe e Al. **Revista da Escola de Minas**, 2003, v. 56, n. 2, 113-117p.

[42] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). **Guia básico de utilização do cimento Portland**. 7 ed. São Paulo, 2002. 28p.

[43] GOBBO, L. A. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de Cimento Portland**, 2009. 251 pág. Tese (Doutorado em: Recursos Minerais e Meio Ambiente) - Instituto de Geociências (IGc), Universidade de São Paulo, São Paulo.

[44] Curso de Microscopia de Clínquer de Cimento Portland, por Departamento de Físico-Química da ABCP, 1984. Disponível em <plugin-curso_microscopia_clinker.pdf>

[45] RODRIGUES, F. A. Synthesis of Chemically and Structurally Modified Dicalcium Silicate. **Cement and Concrete Research**, 2003, v. 33, 823-827p.

[46] RODRIGUES, F. A. Low-Temperature Synthesis of Cements From Rice Hull Ash. **Cement and Concrete Research**, 2003, v. 33, 1525-1529p.

[47] KIRCHHEIM, A. P. Aluminatos tricálcico cúbico e ortorrômbico: análise da hidratação in situ e produtos formados, 2008. 265 pág. Tese (Doutorado em: Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

[48] GOBBO, L.; SANT'AGOSTINO, L.; GARCEZ, L. C₃A polymorphs related to industrial clinker alkalies content. **Cement and Concrete Research**, 2003, v.34, 657-664p.

[49] STEPHAN, D.; WISTUBA, S. Crystal structure refinement and hydration behaviour of doped tricalcium aluminate. **Cement and Concrete Research**, 2006, v.36, 2011-2020p.

[50] MEHTA, P. K., MONTEIRO, J. M. 1994. Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais, Ed. Pini. 1ª Edição, São Paulo, p. 572.

- [51] KIHARA, Y.; CENTURIONE, S. L. O Cimento Portland. In: ISAIA, G. C. **Concreto Ensino, Pesquisa e Realizações Vol I**. Santa Maria, RS: Ibracon, 2005, 295-322p.
- [52] SCRIVENER, K.L., NONAT, A. Hydration of Cementitious Materials, Present and Future. **Cement and Concrete Research**, 2011, v. 41, 651-665p.
- [53] CHEN, I. A.; JUENGER, M. C. G. Synthesis and hydration of calcium Sulfoaluminate-belite cements with varied phase compositions. **Journal of Materials Science**, 2011, 46, 2568–2577p.
- [54] REGOURD, M. Slags and Slags Cement. **Cement Replacement Materials**, 1986, v. 3, 73-99p.
- [55] HIDALGO, I., CISCAR, J. C., SORIA, C.A. CO₂ emission trading within the European Union and Annex B countries: the cement industry case, **Energy Policy**, 2006, v.34, p.72–87.
- [56] PEREIRA, R. F. et al., New waste based clinkers: Belite and lime formulations, **Cement and Concrete Research**, 2008, v. 38, 511–521p.
- [57] <http://www.holcim.com.br/produtos-e-servicos/resotec/coprocessamento.html>. Acesso em: 15 de janeiro 2012.
- [58] ROCHA, S. D. F. et. al. Aspectos do co-processamento de resíduos em fornos de clínquer, **EngSanit . Ambient**, 2011, v.16, n., 10p.
- [59] Coprocessamento<http://www.cimento.org/site/coprocessamento.htm>

[60] Resolução CONAMANº 264/1999 - "Licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividades de co-processamento de resíduos".

[61] Resolução CONAMANº 316/2002 - "Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos".

[62] ODLER, I. Special Inorganic Cements, Ed. Taylor& Francis Group, 1ª Edition, London and New York. 2000. 395p.

[63] **Revista_Concreto_54.pdf (objeto application/pdf)**. Disponível em: <http://www.ibracon.org.br/publicacoes/revistas_ibracon/rev_construcao/pdf/Revista_Concreto_54.pdf>. Acesso em: 28 de agosto. 2012.

[64] **Efeito de adições ativas na mitigação das reações álcali-sílica e álcali-silicato**. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3146/tde-10012008-100734/pt-br.php>>. Acesso em: 10 de maio 2012.

[65] Boletim Técnico: Guia Básico de Utilização do Cimento Portland (BT-106), Associação Brasileira de Cimento Portland, 7 ed., 28p., São Paulo, 2002.

[66] SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC). **Relatório Anual 2009**. Rio de Janeiro, 2009a, 49p.

[67] OLIVEIRA, C. H; ARANHA, I. B. Caracterização mineralógica de minérios brasileiros de gipsita, **XIX ENTMME** – Recife, Pernambuco - 2002.

[68] ASTM C133 Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories, 1994

[69] WESSELSKY, A.; JENSEN, O.M. Synthesis of pure Portland cement phases. **Cement and Concrete Research**, 2009, v.39, 973–980p.

[70] BARBOSA, Marcos R.; BASTOS, Paulo Sérgio. **Traços de concreto para obras de pequeno porte**. UNESP Disponível em 17 de outubro de 2012:<http://www.feb.unesp.br/pbastos/site_paulo/Artigo%20Traco%20Concreto-Paulo%20Bastos.pdf>

[71] ZHANG, Y., ZHANG, X. Research on effect of limestone and gypsum on C3A, C3S and clinker system. **Construction and Building Materials**, 2008, v.22, n. 8, 1634-1642p.

[72] STEPHAN, D. e WASTUBA, S. Crystal structure refinement and hydration behavior of doped tricalcium aluminate. **Cement and Concrete Research**, 2006, v. 36, 2011-2020p.

[73] SAMET, B., SARKAR, S. L. The influence of calcium sulfate form on the initial hydration of clinkers containing different alkali combinations. **Cement and Concrete Research**, 1997, v. 27, n. 3, 369-380 p.

APÊNDICE 1

Planilha para a formulação de clínqueres. Utilizando-se como exemplo os resultados para a preparação do clínquer C1(13,8-%p de RB).

Baseada nas seguintes equações de fases:

- Para a formação do C₃S: $3\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
- Para a formação do C₂S: $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
- Para a formação do C₃A: $3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
- Para a formação do C₄AF: $4\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

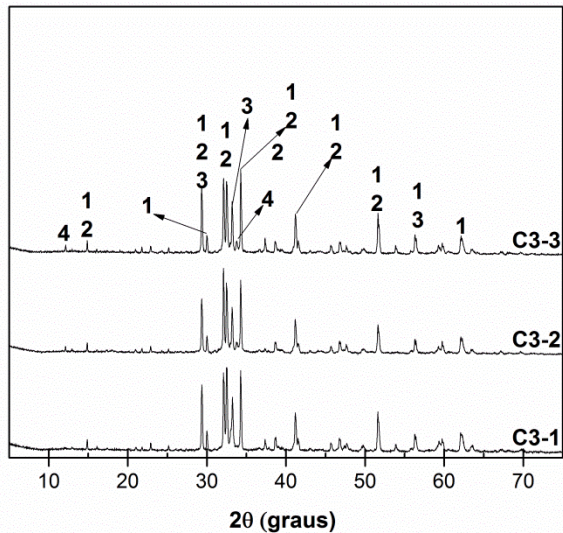
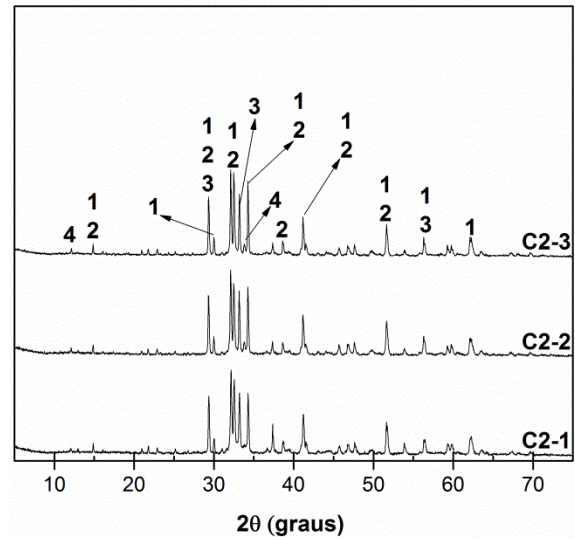
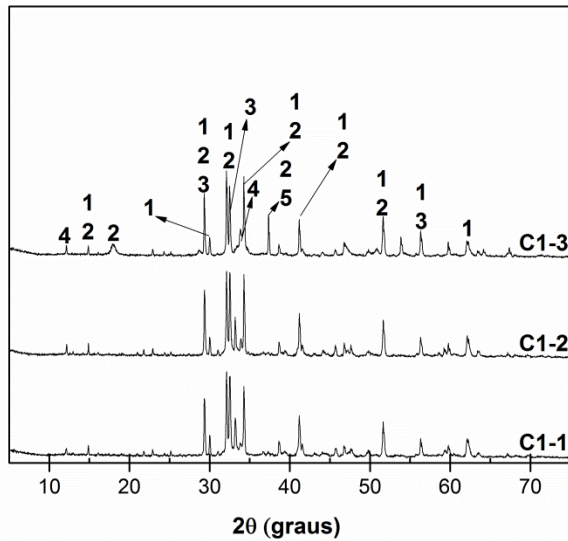
Formulação Alvo		Base de 1 kg de "cimento" clínquer			Partindo de 1 kg de Resíduo de Bauxita				
Comp.	%-p			ALVO		Resultado		Teste	Resultado - ALVO
		Componente	peso (kg)	%-p		(Kg)	%-p		Diferença (%-p)
C3S	58.000	CaO	0.621	62.100	CaO	3.304	62.941	excesso	0.841
C2S	15.000	Al ₂ O ₃	0.051	5.117	Al ₂ O ₃	0.291	5.537	excesso	0.420
C3A	8.000	SiO ₂	0.205	20.497	SiO ₂	1.126	21.440	excesso	0.943
C4AF	10.000	Fe ₂ O ₃	0.033	3.286	Fe ₂ O ₃	0.314	5.974	excesso	2.688
Gipsita	0.000	Gipsita	0.000	0.000	Gipsita	0.000	0.000	falta	0.000
outros	9.000	Outros	0.100	12.990	Outros	0.000	0.000	falta	-12.990
Na ₂ O	0.000	Na ₂ O	0.000	0.000	Na ₂ O	0.100	1.904	excesso	1.904
TiO ₂	0.000	TiO ₂	0.000	0.000	TiO ₂	0.054	1.024	excesso	1.024
Fluoretos	0.000	Fluoretos	0.000	0.000	Fluoretos	0.000	0.000	falta	0.000
Carbono	0.000	Carbono	0.000	0.000	Carbono	0.000	0.000	falta	0.000
0.000	0.000	K ₂ O	0.000	0.000	K ₂ O	0.046	0.881	excesso	0.881
0.000	0.000	MgO	0.000	0.000	MgO	0.009	0.171	excesso	0.171
0.000	0.000	SO ₃	0.000	0.000	SO ₃	0.000	0.000	falta	0.000
0.000	0.000	P ₂ O ₅	0.000	0.000	P ₂ O ₅	0.007	0.128	excesso	0.128
0.000	0.000		0.000	0.000		0.000	0.000	falta	0.000
Soma	100.000	Soma	1.000	100.000	Soma	5.250	100.000		

Proporção das matérias-primas	
Res.Baux.	13.79
Calcário	75.60
Areia	10.61
Total	100.00

APÊNDICE 2

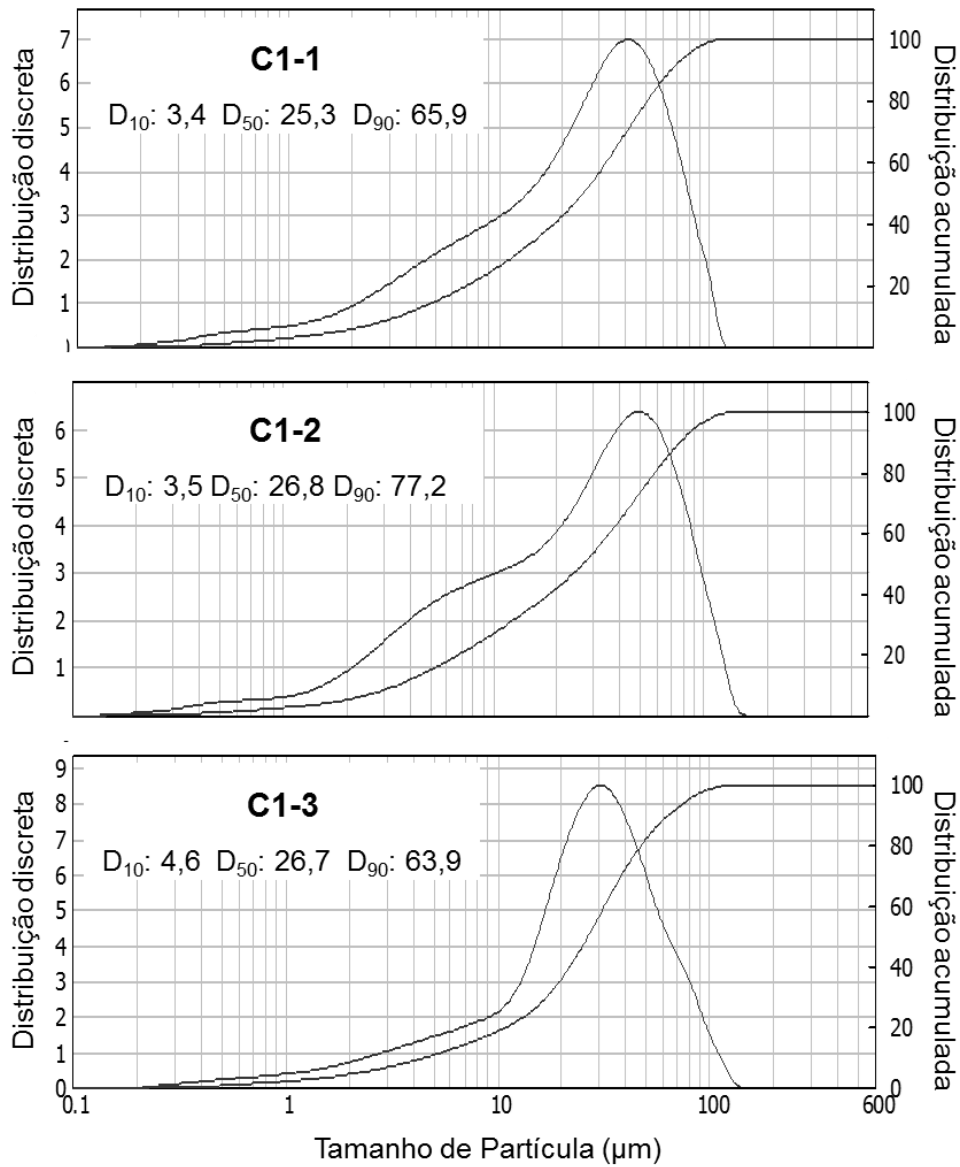
Gráficos de difração de Raios-X dos clínqueres C1, C2 e C3 resfriados nas três condições diferentes.

Legenda: 1-C₃S; 2 -C₂S; 3- C₃A; 4-C₄AF; 5-CaO.

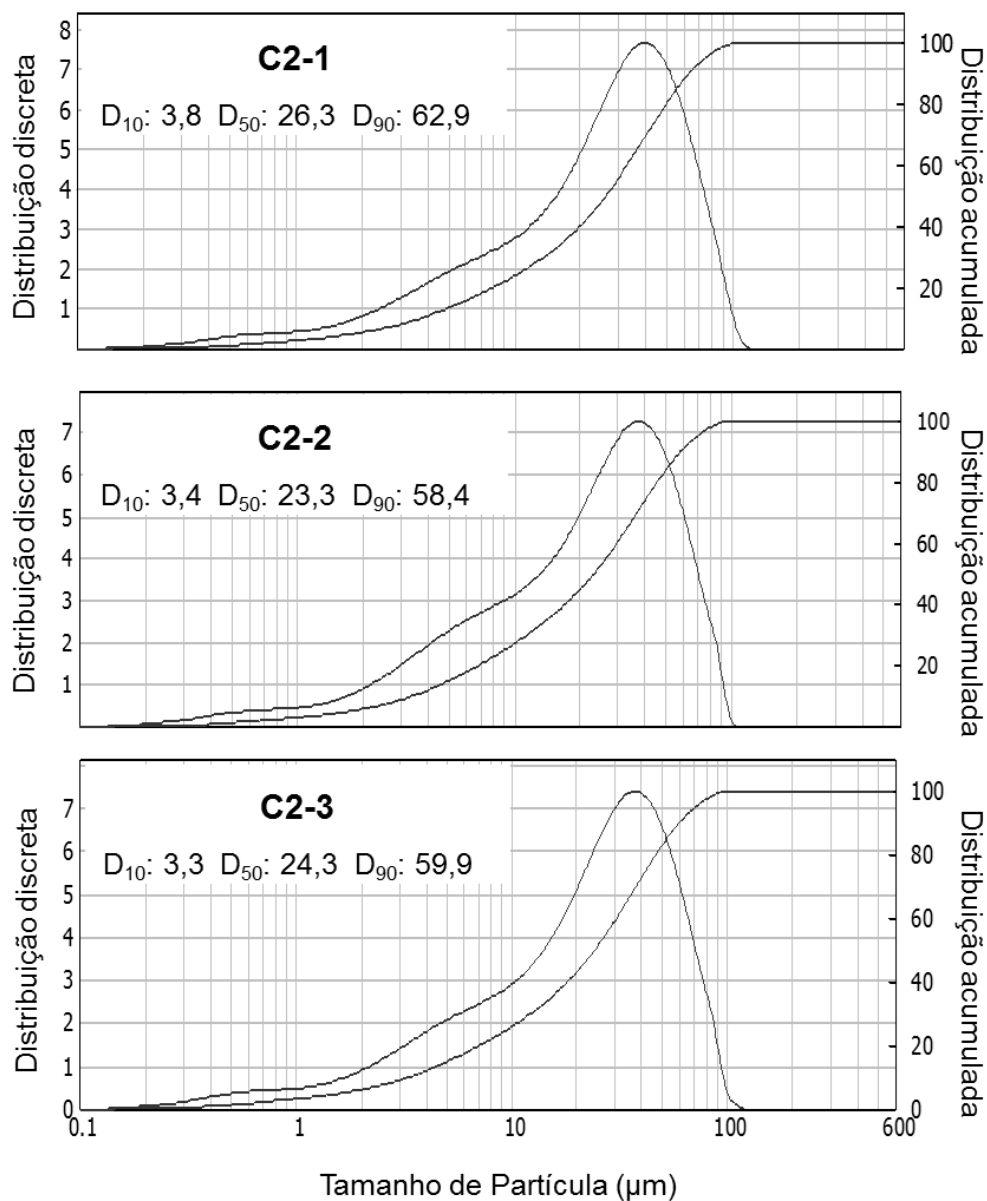


APÊNDICE 3

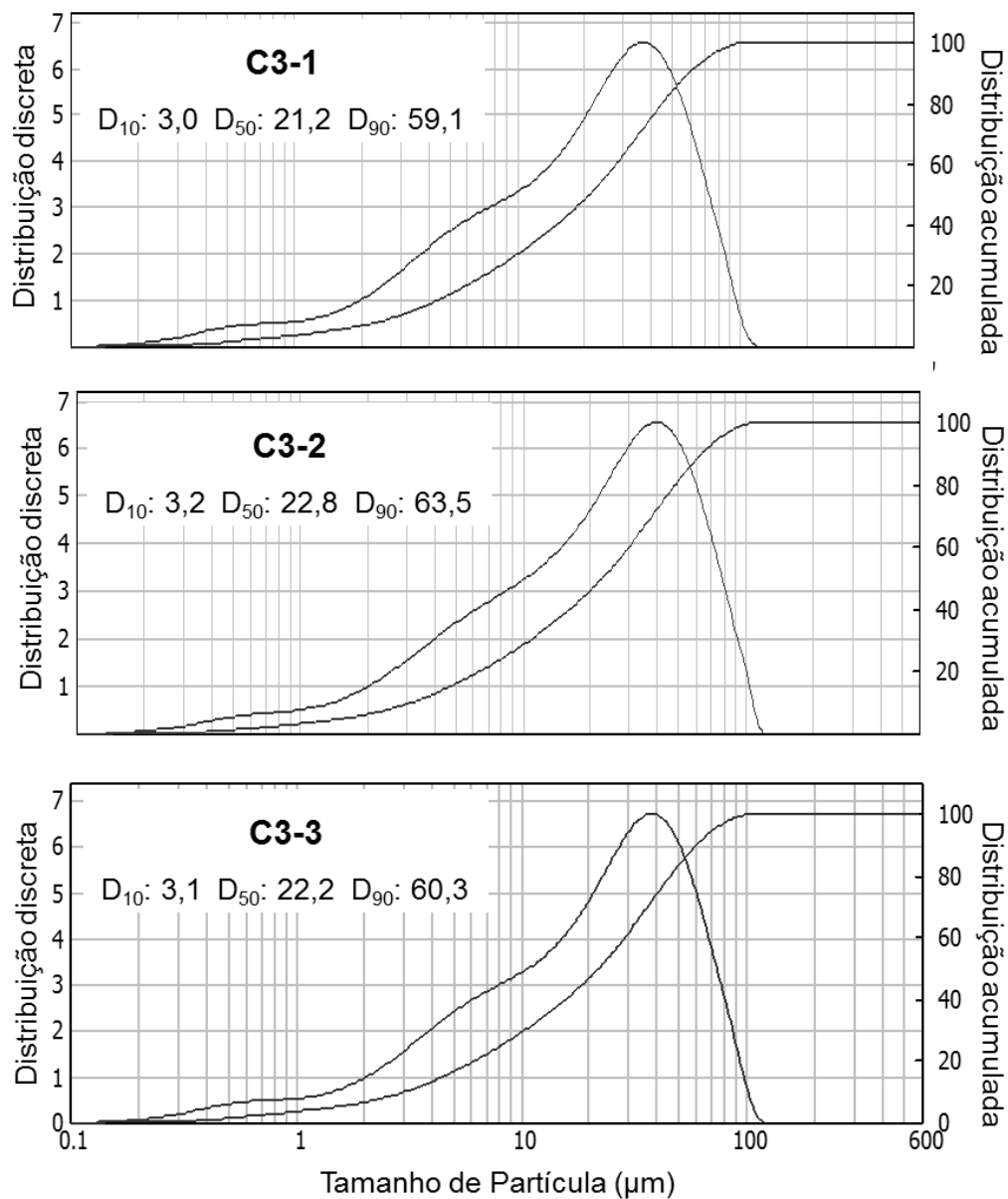
Análise de distribuição do tamanho de partícula por difração a laser dos clínqueres de composição C1, C2 e C3 sintetizados com diferentes taxas de resfriamento (-1: rápido, -2: 10°C/min e -3: 5°C/min).



Análise de distribuição do tamanho de partícula por difração a laser dos clínqueres C1-1, C1-2 e C1-3.



Análise de distribuição do tamanho de partícula por difração a laser dos clínqueres C2-1, C2-2 e C2-3.

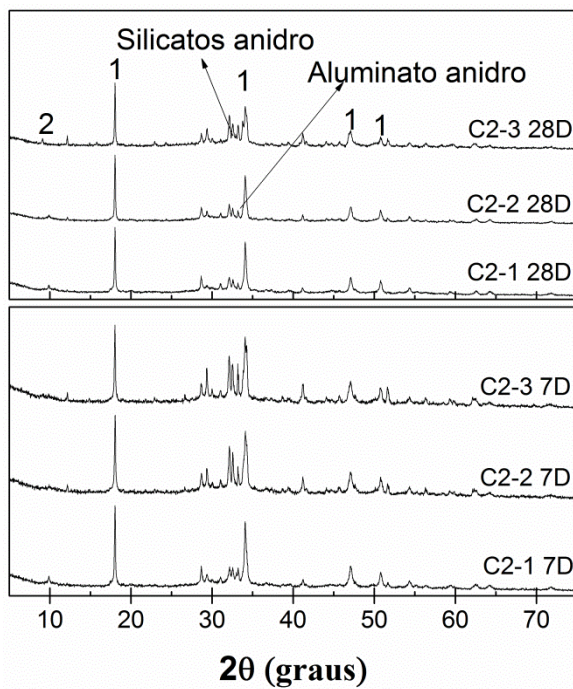


Análise de distribuição do tamanho de partícula por difração a laser dos clínqueres C3-1, C3-2 e C3-3.

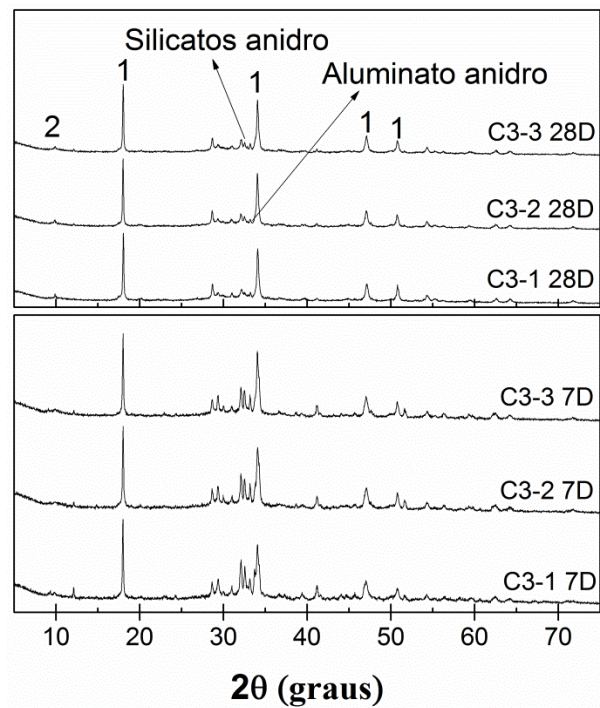
APÊNDICE 4

Gráficos de difração de Raios-X dos produtos de hidratação das pastas de cimentos de composição C2 e C3 resfriados nas três condições diferentes.

Legenda: 1: Ca(OH)_2 ; 2: $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$.



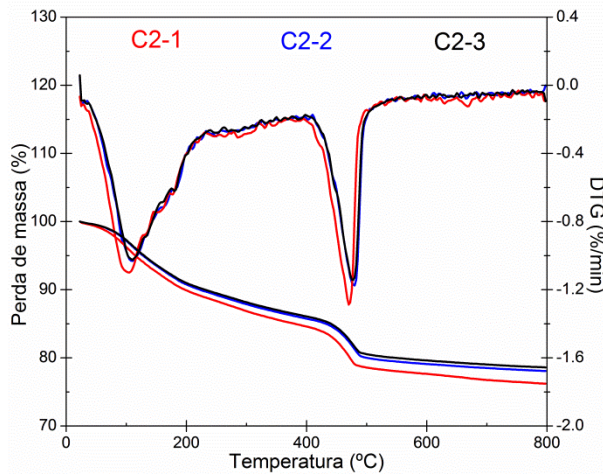
Difratogramas de raios-X das pastas C2-1, C2-2 e C2-3 após cura de 7 e 28 dias.



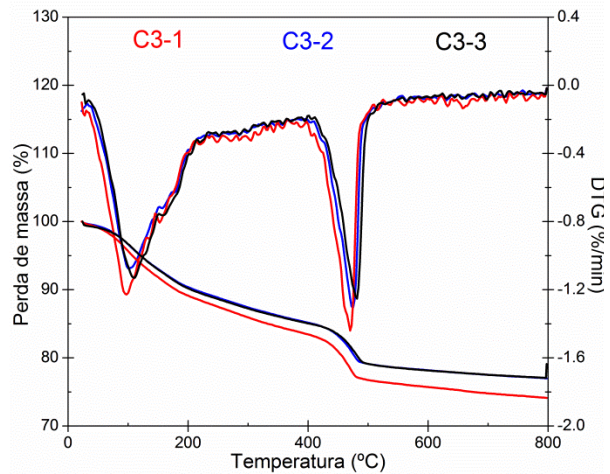
Difratogramas de raios-X das pastas C3-1, C3-2 e C3-3, após cura de 7 e 28 dias.

APÊNDICE 5

Gráficos de análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) das pastas de cimentos de composição C2 e C3 resfriados nas três condições diferentes.



Desidratação das pastas de cimento de composição C2-1, C2-2 e C2-3, após cura de 28 dias.



Desidratação das pastas de cimento de composição C3-1, C3-2 e C3-3, após cura de 28 dias.