

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

**APLICAÇÕES DE RESÍDUO DE BAUXITA E CINZA PESADA DA INDÚSTRIA
DO ALUMÍNIO NA FABRICAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND**

Marcelo Montini

São Carlos

2009

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

**APLICAÇÕES DE RESÍDUO DE BAUXITA E CINZA PESADA DA INDÚSTRIA
DO ALUMÍNIO NA FABRICAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND**

Marcelo Montini

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

Orientador: Dr. José de Anchieta Rodrigues

São Carlos
2009

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

M792ar

Montini, Marcelo.

Aplicações de resíduo de bauxita e cinza pesada da indústria do alumínio na fabricação de cimento Portland / Marcelo Montini. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
132 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Cimento Portland. 2. Rejeito de bauxita. 3. Resíduos sólidos. I. Título.

CDD: 666.94 (20ª)

DEDICATÓRIA

A minha filha Marcela, aos meus pais Suzana e Renato e aos meus irmãos
Gilberto, Márcia e Marcos.

VITAE DO CANDIDATO

Químico de Aplicações e Desenvolvimento – Alcoa Alumínio S/A (2006),
Bacharel em Química pela UFSCar (2005).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
MARCELO MONTINI
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 20 DE FEVEREIRO DE 2009.

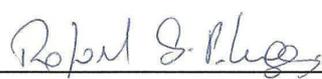
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. José de Anchieta Rodrigues
Orientador
DEMa/UFSCar – São Carlos



Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi
DEMa/UFSCar – São Carlos



Prof. Dr. Rafael Giuliano Pileggi
USP – São Paulo

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José de A. Rodrigues, que além da dedicação e empenho na orientação deste trabalho, esteve sempre comprometido com o meu crescimento pessoal e profissional.

Ao Dr. Jorge B. Gallo, que além de acreditar no meu potencial e contribuir de forma decisiva para o meu futuro profissional, ensinou-me que é necessário ter muita persistência e paciência para se alcançar a excelência.

Ao engenheiro Jean Yamamoto, pelo apoio, confiança e motivação.

A Alcoa Alumínio S.A pela oportunidade e apoio financeiro.

Ao pessoal do Grupo de Estudo de Microestruturas dos Materiais (GEMM) da UFSCar, em especial a Ligia, Rafaela e Eloa, pela contribuição significativa em toda a parte experimental deste trabalho bem como pela dedicação, sugestões e amizade.

A Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), em especial a Marcelo Pecchio, pela excelente qualidade dos serviços prestados e pelas valiosas sugestões e direcionamentos.

Aos meus amigos de trabalho do Departamento de Aplicações da Alcoa: Alexandre, Antônio, Bruno, Leonardo, Júlio, Paschoal e Felipe, pela amizade, cooperação, confiança, apoio e ensinamentos diários que tornaram-me um profissional mais maduro.

A minha maravilhosa filha Marcela, por me ensinar a ser pai e por me fazer enxergar os verdadeiros valores da vida.

Ao meu pai Renato, minha mãe Suzana e meus irmãos Gilberto, Márcia e Marcos, pelo incondicional apoio, dedicação, amor e pelos preciosos ensinamentos.

Ao meu grande amigo Mário, pela amizade, companheirismo, apoio, conselhos e “puxões de orelha”.

Aos meus irmãos “escolhidos” durante o período de graduação: Carlão, Carlinhos, Carol, “Crisão”, “Crisinha”, Dalci, Fernando, Josiane, Iuri, Marcus, Rafaela, Raphael, Renata, Sara, Thais e Vanessa (Piu), que me ensinaram o verdadeiro valor da amizade e tornaram a minha passagem em São Carlos um dos momentos mais inesquecíveis da minha vida.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, que de alguma maneira colaboraram para a realização desse trabalho.

RESUMO

Atualmente, o desenvolvimento sustentável é considerado fundamental para a competitividade e o sucesso do negócio de qualquer empresa. Acreditando nisso, as maiores empresas brasileiras produtoras de alumínio investiram, nos últimos 2 anos, mais de U\$S 50 milhões em programas focados em sustentabilidade. Nesse contexto, a indústria do alumínio não está poupando esforços para encontrar aplicações economicamente e ambientalmente viáveis para os seus principais resíduos sólidos. Assim, o objetivo desse projeto de dissertação foi investigar a possibilidade de adicionar cinza pesada e resíduo de bauxita (in natura e calcinado), resíduos sólidos gerados durante o processo de produção do alumínio, em formulações de cimento Portland como aditivo pozolânico. Adicionalmente, avaliou-se o uso do resíduo de bauxita como matéria-prima para o clínquer Portland. Para estudar as propriedades pozolânicas desses resíduos, os mesmos foram submetidos aos testes de atividade pozolânica com cimento e com cal, segundo as normas NBR 5752/92 e NBR 5751/92 respectivamente e numa etapa posterior, preparam-se cimentos CP II-Z e o CP IV (25 e 32 MPa) com 6%, 14%, 30% e 50% de resíduo. Já para a preparação do clínquer com resíduo de bauxita, adicionaram-se 5,9 e 12,0% desse co-produto na formulação da farinha e em seguida essa mistura foi sinterizada em temperatura de 1450°C. Os resultados de atividade pozolânica e dos ensaios físicos-mecânicos (tempo de pega, expansibilidade e resistência á compressão) mostraram que ao adicionar até 46,0% de cinza, a qualidade dos cimentos Portland produzidos não foi afetada negativamente. Entretanto, o resíduo de bauxita não foi considerado um material pozolânico, pois apresentou atividade pozolânica (cal e cimento) abaixo das exigências das normas brasileiras. Os clínqueres produzidos com de resíduo de bauxita obtiveram características mineralógicas semelhantes aos clínqueres industriais. Adicionalmente, a argamassa (clínquer de RB + gesso) apresentou boa resistência mecânica aos 7 e 28 dias de cura.

APPLICATION OF RED MUD AND BOTTOM ASH FROM ALUMINUM PRODUCTION IN THE MANUFACTURE OF PORTLAND CEMENT

ABSTRACT

Presently, a sustainable development is considered fundamental for the success and competitiveness of companies. Believing in such, the major Brazilian aluminum manufacturers have invested, over the last two years, more than US\$ 50 million on programs focused at sustainability. With this in mind, the aluminum industry is not saving efforts to find applications ecologically and economically feasible for its main waste. Thus, the target of the present research work was to investigate the possibility of adding red mud (in natura and calcinated) and bottom ash, solid wastes resulting from the aluminum production on Portland cement, as pozzolanic additive to the cement. Additionally, was evaluated the use of red mud on the raw meal for the production of Portland cement clinker. In order to study the pozzolanic properties (according to NBR 5752/92 e NBR 5751/92) from these wastes, tests on determination of the pozzolanic activity were carried out and one further step were prepared Portland cement samples with 6%, 14%, 30% and 50% of residue. Besides that, clinkers Portland cement were produced with 5.9 and 12% by sintering the raw meals at 1450°C. The results of the pozzolanic activity and physical and mechanical essays (setting time, expansibility and compressive strength) showed the addition of up to 46% of bottom ash did not affect negatively the quality of the produced cement. However, the red mud couldn't be considered a pozzolanic material because it has presented pozzolanic activity below the demanded limits from the Brazilian Cement Standards. The clinkers produced with red mud presented chemical and mineralogical characteristics similar to the clinker from a cement plant industry. In addition, the mortar (clinker from red mud + gypsum) presented a good compressive strength after 7 and 28 days of curing.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	5
3 RELEVÂNCIA DO PROJETO.....	7
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
4.1 Processo de Fabricação de Cimento Portland.....	9
4.1.1 Cimento Portland.....	9
4.1.2 Fabricação.....	9
4.1.3 Compostos Química do Cimento Portland.....	13
4.1.3.1 Principais Compostos do Cimento Portland.....	13
4.1.3.2 Compostos Minoritários no Cimento Portland.....	15
4.1.4 Módulos Químicos.....	21
4.1.5 Tipos de Cimento.....	22
4.1.5.1 Principais Tipos de Cimento Portland.....	22
4.1.5.2 Outros Tipos de Cimentos.....	23
4.1.6 Hidratação do Cimento Portland.....	24
4.1.7 O Co-processamento na Fabricação de Cimento Portland.....	27
4.2 Mercado de Cimento Portland.....	28
4.2.1 Panorama Internacional para o Mercado de Cimento Portland.....	28
4.2.2 A indústria Brasileira de Cimento.....	31
4.3 A indústria de Alumínio e a Geração de Resíduos	38

4.3.1 Produção Industrial de Alumínio.....	38
4.3.1.1 Processo Bayer.....	38
4.3.1.2 Processo Hall-Hèrout.....	40
4.3.2 Resíduos da Indústria do Alumínio.....	45
4.3.2.1 Resíduo de Bauxita (RB).....	46
4.3.2.1.1 Geração de RB na Alcoa de Poços de Caldas.....	46
4.3.2.1.2 Características Química, Física e Mineralógica do RB.....	47
4.3.2.2 Cinzas.....	48
4.3.2.2.1 Geração de Cinzas.....	49
4.3.2.2.1.1 Geração de Cinzas na Alumar.....	50
4.3.2.2.2 Características Química, Física, Morfológica e Mineralógica das Cinzas.....	52
4.3.2.2.3 Moagem das Cinzas.....	53
4.4 Uso de Resíduo de RB e Cinzas na Fabricação de Cimento Portland..	54
4.4.1 Resíduo de Bauxita como Aditivo Pozolânico.....	54
4.4.2 Cinzas Volantes na Fabricação do Cimento Portland.....	56
4.4.3 Resíduo de Bauxita em Clinquer Portland.....	58
5 MATERIAIS E MÉTODOS	59
5.1 Caracterização dos Resíduos.....	59
5.1.1 Amostragem.....	59
5.1.2 Técnicas Experimentais.....	59
5.1.2.1 Composição Química.....	59
5.1.2.2 Fases Cristalinas.....	60
5.2 Preparação e Caracterização de Cimento Pozolânico com Resíduos...	61
5.2.1 Preparação das Amostras.....	61
5.2.2 Determinação da Atividade Pozolânica dos Resíduos.....	62
5.2.3 Preparação de Cimentos Pozolânicos.....	64
5.2.4 Determinação da Atividade Pozolânica dos Cimentos Produzidos (Ensaio de Fratini).....	65 64
5.3 Caracterização dos Cimentos Pozolânicos Produzidos.....	66

5.4 Preparação e Caracterização de Clinquer Portland com RB.....	72
5.4.1 Matérias-Primas.....	72
5.4.2 Preparação.....	72
5.4.2.1 Laboratório do GEMM (UFSCar).....	72
5.4.2.2 Laboratório da ABCP.....	78
5.4.3 Caracterização do Clinquer com RB.....	80
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	85
6.1 Caracterização dos Resíduos.....	85
6.1.1 Composição Química.....	85
6.1.2 Fases Cristalinas.....	86
6.2 Análise de Atividade Pozolânica dos Resíduos.....	88
6.2.1 Características Físicas dos Resíduos.....	88
6.2.2 Determinação da Atividade Pozolânica com Cal.....	89
6.2.3 Determinação da Atividade Pozolânica com Cimento.....	90
6.3 Resultado da Atividade Pozolânica das Formulações de Cimento contendo Cinza Pesada (Método de Fratini).....	94
6.4 Caracterização Físico-Mecânica dos Cimentos com Cinza Pesada.....	96
6.5 Produção de Clinquer Portland com RB.....	104
6.5.1 Caracterização das Matérias-primas.....	104
6.5.1.1 Composição Química.....	104
6.5.1.2 Fases Cristalinas.....	105
6.5.2 Clinquer Produzido no GEMM-UFSCar.....	107
6.5.2.1 Composição Química e Mineralógica do Clinquer de RB.....	108
6.5.2.1.1 Composição Química.....	108
6.5.2.1.2 Composição Mineralógica.....	109
6.5.2.2 Resistência à Compressão do Clinquer de RB.....	112
6.5.3 Clinquer Portland Produzido na ABCP.....	114
6.5.3.1 Índice de Queimabilidade da Farinha com RB.....	114
6.5.3.2 Composição Química e Mineralógica do Clinquer de RB.....	117
6.5.3.2.1 Composição Química.....	117

6.5.3.2.2 Composição Mineralógica.....	118
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	121
8 CONCLUSÕES.....	125
9 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	127
10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 4.1 – Teores dos compostos principais do cimento Portland.....	10
Tabela 4.2 – Composição dos principais tipos de cimento Portland no Brasil.....	23
Tabela 4.3 – Principais características dos produtos de hidratação do cimento Portland.....	26
Tabela 4.4 – Maiores produtores de cimento do mundo.....	29
Tabela 4.5 – Maiores consumidores de cimento do mundo.....	29
Tabela 4.6 – Produção e consumo de cimento na América Latina em 2004.....	30
Tabela 4.7 – Fábricas de cimento no Brasil.....	31
Tabela 4.8 – Características tecnológicas da indústria cimenteira brasileira.....	34
Tabela 4.9 – Consumo brasileiro energético para a produção de cimento	35
Tabela 4.10 – Participação dos estados brasileiros na produção anual de cimento Portland.....	36
Tabela 4.11 – Produção anual de cimento Portland no Brasil, segundo os tipos.....	37
Tabela 4.12 – Concentrações dos componentes no banho eletrolítico numa cuba de redução de alumínio.....	41
Tabela 4.13 – Composição do resíduo de bauxita de várias partes do mundo.....	48
Tabela 5.1 – Composição das argamassas produzidas a partir do RB, RB calcinado e CP (atividade pozolânica com cal)	65
Tabela 5.2 – Composição das argamassas produzidas a partir do RB, RB calcinado e CP (atividade pozolânica com cimento).....	64
Tabela 5.3 – Dosagem da farinha no laboratório do GEMM.....	74

Tabela 5.4 – Dosagem da farinha no laboratório da ABCP.....	79
Tabela 5.5 – Classificação da queimabilidade de farinhas para cimento Portland.....	82
Tabela 6.1 – Composição química típica do RB e do CP.....	86
Tabela 6.2 – Caracterizações físicas do Cimento CPI-S, do RB, do RB calcinado e do CP.....	88
Tabela 6.3 – Ensaio de atividade pozolânica (Fratini).....	95
Tabela 6.4 – Composição química da areia, argila, calcário e do minério de ferro.....	105
Tabela 6.5 – Composição química estimada da farinha de RB produzido no GEMM.....	108
Tabela 6.6 – Composição química estimada dos clínqueres de RB produzidos no GEMM.....	109
Tabela 6.7 – Composição mineralógica potencial, segundo Bogue, dos clínqueres de RB produzido no GEMM.....	109
Tabela 6.8 – Composição química e módulos de dosagem da farinha produzida na ABCP.....	115
Tabela 6.9 – Índice de queimabilidade e classificação da farinha de RB produzida na ABCP.....	116
Tabela 6.10 – IQ x FSC estimados para a Farinha de RB.....	117
Tabela 6.11 – Composição química estimada do clínquer de RB produzido na ABCP.....	118
Tabela 6.12 – Composição mineralógica potencial, segundo Bogue, do clínquer de RB produzido na ABCP.....	118
Tabela 6.13 – Caracterização semi-quantitativa por difratometria de raios X do clínquer produzido na ABCP.....	120

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 4.1 – Processo via - seca de fabricação de cimento Portland.....	10
Figura 4.2 – Transformações de fase na farinha industrial para a produção de clínquer em um sistema de forno com pré-aquecedor e pré-calcinador.....	12
Figura 4.3 – Estruturas polimórficas da belita.....	14
Figura 4.4 – Fluxo de materiais no sistema reagente do forno rotativo na produção de clínquer.....	16
Figura 4.5 – Efeito do fluoreto no tempo de pega e na resistência à compressão do cimento produzido com adição de fluoreto.....	20
Figura 4.6 – Localização das fábricas de cimento no Brasil.....	33
Figura 4.7 – Participação das regiões brasileiras na produção de cimento Portland em 2005.....	35
Figura 4.8 – Perfil do consumo de cimento Portland no Brasil em 2005.....	37
Figura 4.9 – Fluxograma de produção de alumínio.....	38
Figura 4.10 – Fluxograma geral do processo Bayer.....	39
Figura 4.11 – Cubas Söderberg e Prebaked.....	44
Figura 4.12 – Principais resíduos sólidos gerados na indústria do alumínio.....	45
Figura 4.13 – Área de disposição de RB da Alcoa na unidade Poços de Caldas-MG.....	47
Figura 4.14 – Fluxograma da caldeira com destaque aos fluxos de arraste das cinzas na unidade da Alumar.....	51
Figura 5.1 – Espectrômetro de fluorescência de raios X.....	60
Figura 5.2 – Difratorômetro de raios X.....	61
Figura 5.3 – Equipamentos empregados na preparação das amostras de RB e CP.....	62
Figura 5.4 – Determinação da atividade pozolânica em cal.....	63

Figura 5.5 – Fluxograma de preparação de cimento com RB e CP como pozolanas.....	65
Figura 5.6 – Aparelho de Blaine empregado para a determinação da área específica.....	67
Figura 5.7 – Frasco de Le Chatelier.....	68
Figura 5.8 – Determinação do tempo de pega.....	69
Figura 5.9 – Ensaio de expansibilidade.....	70
Figura 5.10 – Determinação da resistência à compressão.....	71
Figura 5.11 – Fluxograma de caracterização físico-mecânica dos cimentos CP II-Z e CP IV produzidos.....	71
Figura 5.12 – Planilha para formulação de clínquer com o resultado para o cimento com RB.....	73
Figura 5.13 – Curva de queima do clínquer.....	75
Figura 5.14 – Pastilhas do clínquer Portland com RB após a queima a 1400 °C.....	76
Figura 5.15 – Moinho excêntrico, no qual o clínquer Portland de RB foi moído.....	76
Figura 5.16 – (a) pelotas de farinha de RB; (b) pelotas do clínquer Portland com RB após a queima a 1450°C.....	77
Figura 5.17 – Fluxograma geral da preparação do clínquer de RB no laboratório do GEMM.....	78
Figura 5.18 – Mufla utilizada para a fabricação do clínquer com RB na ABCP.....	79
Figura 5.19 – Fluxograma geral da preparação do clínquer de RB na ABCP.....	80
Figura 6.1– Difratoograma de raio X do resíduo de bauxita.....	87
Figura 6.2– Difratoograma de raio X da cinza pesada.....	87
Figura 6.3 – Índice de atividade pozolânica com cal das argamassas com RB, RB calcinado e CP.....	90
Figura 6.4 – Resistência à compressão das argamassas com RB, RB	91

calcinado e CP.....	
Figura 6.5 – Índice de atividade pozolânica com cimento das argamassas com RB, RB calcinado e CP.....	92
Figura 6.6 – Água requerida nas argamassas com RB, RB calcinado e CP. A linha tracejada se refere ao limite máximo permitido pela norma NBR 12653/92 para as pozolanas de classe N.....	94
Figura 6.7 – Gráfico de isoterma de solubilidade de Ca(OH)_2 à 40°C, em presença de álcalis dos cimentos em função do teor de CP.....	95
Figura 6.8– Resíduo na peneira de 0,075 mm (Finura) dos cimentos em função do teor de CP.....	97
Figura 6.9– Área específica das amostras de cimento em função do teor de cinza pesada.....	98
Figura 6.10– Água de pasta de consistência normal dos cimentos em função do teor de cinza.....	99
Figura 6.11– Evolução dos tempos de início e fim de pega dos cimentos em função do teor de cinza.....	100
Figura 6.12– Evolução das resistências à compressão aos 3, 7 e 28 dias de cura dos cimentos em função do teor de CP.....	101
Figura 6.13– Evolução da resistência à compressão relativa (em porcentagem) dos cimentos experimentais quando comparada com a resistência mecânica do cimento de referência CP-IS com 0% de adição.....	106
Figura 6.14– Expansão de Le Chatelier dos cimentos em função do teor de cinza, em milímetros. A linha tracejada se refere ao limite máximo permitido pela norma NBR 5736/91.....	104
Figura 6.15– Difratoograma de raios X da areia.....	106
Figura 6.16– Difratoograma de raios X do calcário.....	106
Figura 6.17– Difratoograma de raios X da Argila São Simão.....	107
Figura 6.18– Difratometria de raio X de clínqueres Portland com e sem RB apresentado no trabalho de Tsakiridis et al.....	110

Figura 6.19– Difratoograma de raios X do clínquer Portland de RB com resfriamento lento.....	111
Figura 6.20– Difratoograma de raios X do clínquer Portland de RB com resfriamento rápido.....	111
Figura 6.21– Resistência à compressão uniaxial aos 7 e 28 dias para os Corpos de prova dos cimentos Portland de RB preparados no GEMM.....	112
Figura 6.22– Evolução do IQ com o fator de saturação de cal da farinha com RB produzida na ABCP.....	117
Figura 6.23– Difratomia de raio X do clínquer com RB produzido na ABCP.....	119

1 INTRODUÇÃO

A obtenção do alumínio metálico em escala industrial se dá, usualmente, por meio de duas etapas:

1) Processo Bayer: obtenção de óxido de alumínio, em que o minério de bauxita é digerido quimicamente por uma solução cáustica, tendo as seguintes etapas: digestão, clarificação, precipitação e calcinação;

2) Processo Hall-Hèroult: obtenção do alumínio primário, em que o óxido de alumínio é dissolvido em um banho de criolita e reduzido eletroliticamente em alumínio metálico, no intervalo de temperatura de 940 a 970°C.

Na produção de alumínio, podem ocorrer significativos impactos ambientais relacionados com emissões gasosas, efluentes e geração de resíduos sólidos. Os resíduos sólidos, em especial, exigem operações de gerenciamento normalmente custosas e não-definitivas, sendo comumente depositados em aterros.

O Instituto Internacional do Alumínio (IAI), que reúne empresas do setor de todo o mundo, responsáveis por mais de 70% da produção global de alumínio primário, lançou em 2003 o programa “Alumínio para Futuras Gerações”, com o intuito de mostrar à sociedade de maneira transparente, os desafios e as ações do setor em relação aos aspectos econômico, social e ambiental de suas atividades [1]. O programa estabelece metas e objetivos audaciosos para serem alcançados pelas empresas de alumínio. Para avaliar o progresso do setor rumo à sustentabilidade foram definidos vinte e dois indicadores, dos quais, a geração de resíduos sólidos faz parte do escopo. Segundo o programa, serão avaliados a geração, a deposição, o processamento e a reutilização dos principais resíduos, por tonelada de alumínio.

O Brasil é o sexto maior produtor mundial de alumínio primário do mundo, e nesse contexto, como qualquer outro setor da indústria, causa impactos no meio ambiente, especialmente aqueles relacionados à biodiversidade, ao uso de recursos naturais e à liberação de potenciais poluentes [2]. Para minimizar, evitar ou eliminar esses impactos, conforme a

estratégia global de sustentabilidade do setor, as empresas de alumínio brasileiras não estão poupando esforços para alcançarem um modelo sustentável que englobe desde seus processos e produtos até seu relacionamento socialmente responsável com todas as partes interessadas e com o meio ambiente.

O resíduo de bauxita (RB) é o principal resíduo gerado na industrial do alumínio, sendo produzido no mundo em torno de 30 milhões de toneladas por ano [3]. Segundo Misra [3], a geração de RB é de 1-2,5 toneladas por tonelada de alumínio produzido. Atualmente, pode-se dizer que praticamente toda a sua geração é disposta em lagoas projetadas especialmente para este fim, representando um passivo ambiental importante para a indústria do alumínio, impactando de forma significativa os custos ambientais e, adicionalmente, sendo associado a riscos de contaminação do meio ambiente, caso o seu manejo e disposição não sejam feitos adequadamente [4].

Diversos trabalhos [3,4,5] mostram os esforços que estão sendo realizados em todo o mundo para encontrar aplicações para o resíduo de bauxita que sejam economicamente viáveis, além, é claro, de não causar impactos negativos no meio ambiente. As principais aplicações estudadas são as utilizações do RB na construção civil, na indústria cerâmica, no tratamento de superfícies, na agricultura, remediação de solos, tratamento de efluentes, catalisador, pigmentos têxteis, adsorventes de metais pesados, recobrimento de aterros, pavimentação, etc. Todavia, nenhum desses desenvolvimentos levou o uso do resíduo de bauxita para a escala industrial [4].

Outros resíduos sólidos de bastante importância gerados em algumas indústrias de alumínio do mundo são as cinzas. Essas são materiais normalmente provenientes da combustão de carvão mineral, em caldeiras industriais, em unidades específicas para a geração de vapor. Devido à instalação dos complexos termoeletrônicos, a região Sul do Brasil se destaca, no cenário nacional, como a maior geradora de cinzas, para as quais estima-se uma disponibilidade na ordem de 3 milhões de toneladas/ano [6]. A reutilização das cinzas como aditivo pozolânico para cimento Portland tem sido a destinação mais empregada no Brasil, visto que esta contribui não somente

pela economia proporcionada ao fabricante de cimento, mas principalmente por possibilitar a obtenção de características técnicas mais vantajosas, além de reduzir a emissão de gás carbônico e consumo específico de energia por tonelada equivalente de cimento [7].

JOHN e ÂNGULO [8] resumem de uma maneira simplificada e linear as etapas para a seleção de reciclagem de resíduos sólidos. Para um resíduo ser convertido em produto, necessita-se partir primeiramente para a caracterização do resíduo e como etapas posteriores, a escolha da aplicação, análise de mercado, análise econômica e ambiental.

Neste trabalho, escolheu-se como aplicação, o uso do resíduo de bauxita e da cinza pesada para a produção de cimento Portland, para os quais foram percorridas as etapas de avaliação recomendadas por JOHN e ÂNGULO [8].

Assim, apesar de existirem em todo o mundo muitos estudos sobre a reutilização desses resíduos, a identificação de uma aplicação viável do ponto de vista técnico, econômico e ambiental ainda é um desafio que só poderá ser alcançado a partir de uma abordagem sistêmica do assunto, envolvendo a avaliação do desempenho dos produtos, aliado ao estudo de mercado e impactos ambientais.

Finalmente, o conjunto de resultados gerados ao longo deste trabalho procurou indicar caminhos futuros para a destinação ou comercialização dos resíduos estudados, em linha com as necessidades industriais, mas sem deixar de lado a abordagem científica.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho foi encontrar soluções para a utilização dos principais co-produtos da indústria do alumínio, realizando uma análise do potencial de aproveitamento das cinzas pesadas e do resíduo de bauxita como aditivo pozolânico em cimento Portland dos tipos CP II-Z e CP IV; e em paralelo uma investigação para avaliar o uso do resíduo de bauxita como matéria-prima para a fabricação do clínquer Portland.

De modo a alcançar o objetivo principal dessa dissertação, realizaram-se os seguintes objetivos secundários:

- Elaboração de uma ampla revisão de literatura;
- Levantamento do panorama nacional e internacional do mercado de cimento Portland;
- Realização das caracterizações química, física e mineralógica dos resíduos;
- Determinação da atividade pozolânica com cal e com cimento dos resíduos (RB e CP);
- Preparação de formulações de cimentos Portland dos tipos CP II-Z e CP IV, adicionando teores de 6,0; 14,0; 30,0 e 50% de resíduos em sua composição;
- Determinação da atividade pozolânica dos cimentos Portland produzidos por meio do método de Fratini;
- Avaliação das propriedades físico-mecânicas dos cimentos Portland produzidos, através dos ensaios de resistência à compressão, tempo de pega e expansibilidade;
- Preparação de clínquer Portland com RB como fonte principal de Al_2O_3 e Fe_2O_3 .
- Caracterização mineralógica e físico-mecânica (resistência à compressão) do clínquer Portland de RB;

3 RELEVÂNCIA DO PROJETO

A Alcoa mundial estabeleceu um plano de estratégia audacioso com metas claras para o reaproveitamento e a reciclagem dos resíduos. Tal fato reforçou a importância de um trabalho que se focasse na aplicação ecologicamente e socialmente responsável dos resíduos, sem desconsiderar os fatores econômicos.

A Alcoa Alumínio S.A. possui duas unidades fabris no Brasil, uma localizada em São Luís - MA (Alumar) e outra em Poços de Caldas – MG com produção de alumínio primário na ordem de 400.000 e 100.000 t/ano, respectivamente. Considerando ambas as plantas, até início desse projeto de mestrado, o RB representava 97,0% (massa/massa) da geração de resíduos sólidos, consumindo cerca de 67,0% do custo ambiental.

No Brasil, apenas a unidade de São Luís possui caldeiras que usam carvão mineral como combustível. Com isso, na planta da Alumar para cada 100 ton de carvão mineral queimado é gerada 1,3 t de cinzas, da qual 75% são cinzas volantes (CV) e 25% são as chamadas cinzas pesadas (CP). Devido à baixa eficiência de queima da caldeira, as cinzas volantes possuem alto teor de carbono (cerca de 50%), e com isso, são vendidas a cimenteiras, que as empregam como substituinte secundário de combustível no forno de clínquer. Entretanto, as cinzas pesadas apresentam características físico-químicas diferentes das cinzas volantes (baixo teor de carbono e formato granular) e, portanto, não alcançaram o mesmo mercado, constituindo, assim, a formação de um grande volume de passivo, pois toda a sua geração é depositada em aterro.

Nesse contexto, é que o presente trabalho buscou avaliar, em escala laboratorial, o desempenho de cimentos Portland aditivados com resíduo de bauxita e cinza pesada, de forma a se encontrar uma utilização viável para estes materiais. Além do mais, o uso desses co-produtos em cimento poderá eliminar ou reduzir o volume de resíduos dispostos em lagoas especiais de modo a se estabelecer diferenciais competitivos não somente para a Alcoa, mas, também, para a indústria brasileira do alumínio.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Processo de Fabricação de Cimento Portland

4.1.1 Cimento Portland

Cimento Portland é um pó fino com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob a ação da água, e mesmo que seja novamente submetido à ação da água, não reage mais [9].

Em 1824 o construtor inglês Joseph Aspdin por meio de uma patente criou o cimento Portland. O nome do cimento foi baseado na semelhança de cor e dureza do produto cimentício patenteado com a pedra da ilha de Portland, onde naquela época era comumente usada para construções [9].

4.1.2 Fabricação

O Cimento Portland é formado majoritariamente pela mistura de silicatos de cálcio, aluminatos e ferroaluminato de cálcio possuindo os seguintes constituintes químicos principais: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Como fontes de cal, são utilizados minerais naturais de calcário e argila para suprir os teores de sílica, ferro e alumina. Quando a argila não possui quantidades suficientes de alumina e óxido de ferro, estes são corrigidos incorporando-se matérias-primas secundárias, como bauxita e minério de ferro [10].

O cimento Portland pode ser produzido por dois processos: via - úmida e via - seca. No processo via - úmida, as matérias-primas são moídas e misturadas com água para formar uma pasta com 30 a 40% de umidade [11]. Essa pasta é seca e calcinada em um forno. Após esta etapa, o material que deixará o forno será resfriado para posteriormente ser moído com gesso. Devido ao aumento de preço dos combustíveis, o processo via - úmida foi sendo substituído pelo processo via - seca [11]. As plantas modernas de cimento funcionam pelo processo via - seca.

O processo via - seca de fabricação do cimento envolve basicamente as seguintes etapas (Figura 4.1) [12]:

- 1) As matérias-primas (argila e o calcário) são extraídas da mina;
- 2) Beneficiamento das matérias-primas (britagem, moagem e mistura). Esta etapa é de suma importância para a produção do cimento, devido a sua influência no desempenho da mistura durante a queima, na composição mineralógica do clínquer e na qualidade do produto final [10];
- 3) A mistura homogênea das matérias-primas, também conhecida como “farinha”, passa por um pré-aquecedor que está à temperatura de 800°C iniciando o processo de descarbonatação do calcário. Então, a farinha é queimada em um forno rotativo a temperatura de 1450°C , ocorrendo uma fusão incipiente e formando pelotas, conhecidas como clínquer [11]. A composição e textura do clínquer variam de acordo com a finura, composição química e mineralógica da farinha [11].

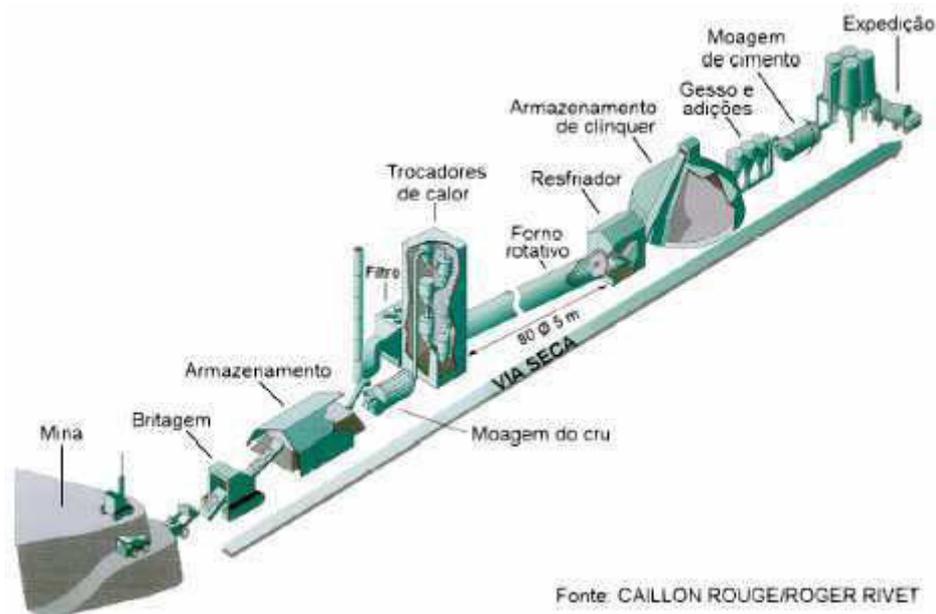
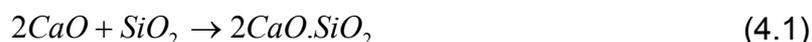


Figura 4.1 Processo via - seca de fabricação de cimento Portland [12].

No forno rotativo ocorrem as seguintes reações (Figura 4.2) [12]:

- ⇒ **Até 700°C:** desidroxilação de argilominerais e conversão do quartzo α em quartzo β .
- ⇒ **De 700 a 900°C:** descarbonatação do CaCO_3 , formação de aluminatos e ferroaluminatos de cálcio, transformação de quartzo β em cristobalita.
- ⇒ **De 900 a 1200°C:** conversão dos aluminatos e ferroaluminatos nas fases $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ e $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ e formação da belita ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$) conforme:



- ⇒ **1250 a 1350°C:** aparecerá a fase líquida devido à fusão das fases de aluminatos e ferroaluminatos de cálcio e início da cristalização da alita ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$) a partir da belita e do CaO não combinado conforme se segue:



- ⇒ **Acima de 1350°C:** desenvolvimento dos cristais de alita (C_3S) e belita (C_2S) na fase líquida.

As propriedades mecânicas do cimento Portland estão relacionadas com as características do clínquer, mais especificamente com o teor de alita no clínquer [13].

4) Resfriamento do clínquer: O clínquer sai do forno com temperatura entre 1100 e 1350°C e passa pelo resfriador que dependendo do tipo, a temperatura final será reduzida para o intervalo entre 60 e 300°C [12]. Segundo Tenório [14], a taxa de resfriamento do clínquer afeta a estabilidade da alita, de modo que em taxas baixas ocorre a decomposição dessa fase em cal livre e belita.

5) Adição de gesso: O clínquer resfriado será moído conjuntamente com pequenas adições de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), produzindo o cimento comercialmente mais utilizado no mundo, o cimento Portland [6]. A composição química do cimento é controlada pelas características do clínquer e do gesso. Entretanto, durante a moagem e posterior estocagem do cimento, podem ocorrer reações químicas entre o clínquer e o gesso. O calor produzido no processo de moagem causa a desidratação do gesso, impactando em algumas propriedades físicas do cimento, como: mudança na reologia e na resistência à compressão [11]. Como quanto maior o grau de desidratação maior é a resistência à compressão do cimento, o gesso empregado nas plantas de cimento possui graus de desidratação da ordem de 85 a 90% [11].

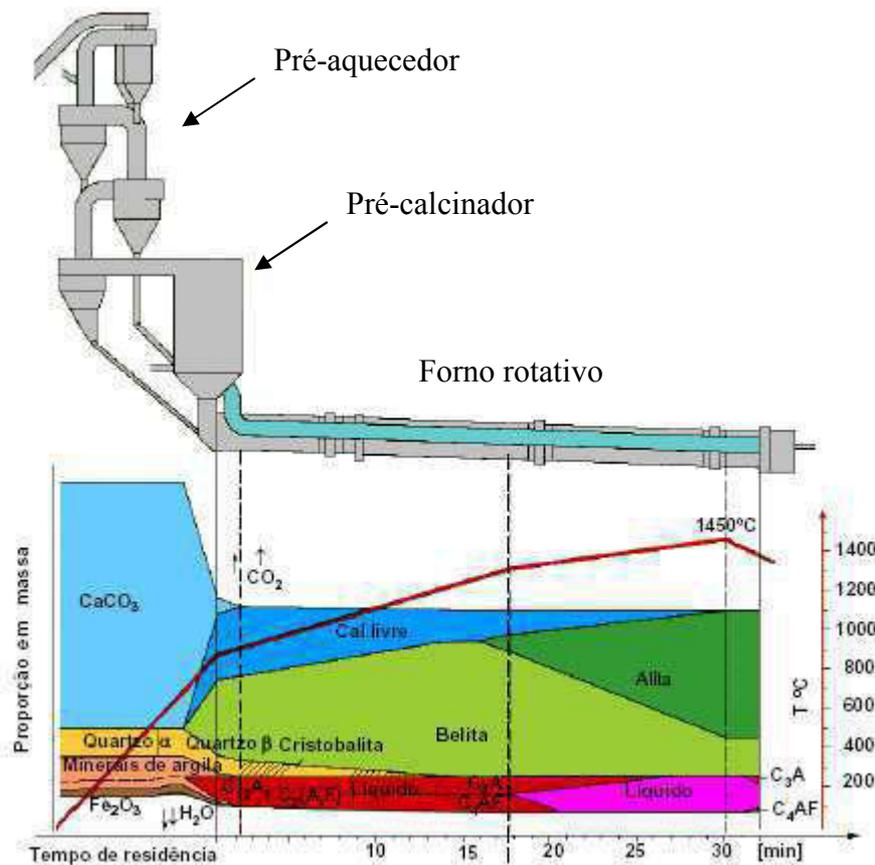


Figura 4.2 Transformações de fase na farinha industrial para a produção de clínquer em um sistema de forno com pré-aquecedor e pré-calcinador [12].

4.1.3 Composição Química do Cimento Portland

O cimento Portland é formado por quatro compostos principais, conforme a tabela 4.1.

Tabela 4.1 Teores dos compostos principais do cimento Portland (% em peso) [9].

Nome do Composto	Composição em óxidos	Abreviação	Composição no clínquer (%)
Silicato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ou Ca_3SiO_5	C_3S	35 - 65
Silicato dicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ou Ca_2SiO_4	C_2S	10 - 40
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C_3A	0 - 15
Ferroaluminato tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ou $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$	C_4AF	5 - 15

Os compostos do cimento podem também ser representados por uma letra, como: $\text{CaO} = \text{C}$; $\text{SiO}_2 = \text{S}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{A}$; e $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{F}$. No cimento hidratado, o H_2O é indicado por H [13].

Para estimar a composição potencial ou teórica do cimento Portland usando os dados em base do teor de óxidos, são utilizadas as equações de BOGUE, conforme expostas abaixo [10]:

$$\%C_3S = 4,07 \cdot \text{CaO} - 7,60 \cdot \text{SiO}_2 - 6,72 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,43 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2,85 \cdot \text{SO}_3 \quad (4.3)$$

$$\%C_2S = 2,87 \cdot \text{SiO}_2 - 0,75 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \quad (4.4)$$

$$\%C_3A = 2,65 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,69 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (4.5)$$

$$\%C_4AF = 3,04 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (4.6)$$

4.1.3.1 Principais Compostos do Cimento Portland

➤ Silicato Tricálcico (C_3S)

Conhecido como alita, é o constituinte majoritário (35 - 65%-p) do cimento Portland. Aparece como pequenos grãos equidimensionais incolores e a sua estrutura cristalina é formada de tetraedros de SiO_4^{4-} , íons cálcio e íons

oxigênio. A coordenação dos íons de oxigênio ao redor dos íons de cálcio é irregular de modo que sobram grandes vacâncias estruturais que são as responsáveis pela alta reatividade da estrutura, requisito fundamental para o comportamento de hidratação do cimento [12].

Durante a queima no forno rotativo, o C_3S consegue estabilidade a 1450°C , de modo que em temperaturas inferiores tende a se decompor em CaO e C_2S [14]. Tenório [14] mostrou que para se obter um clínquer com alto teor de C_3S a taxa de resfriamento do clínquer deve ser elevada.

➤ Silicato dicálcico Beta (C_2S - β)

Conhecido como belita, apresenta cinco formas polimórficas, conforme a Figura 4.3 [12].

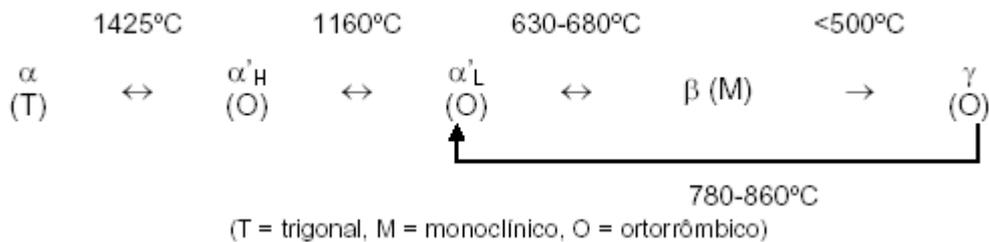


Figura 4.3 Estruturas polimórficas da belita [12].

Na Figura 4.3, pode-se ver que o C_2S - α é gerado em temperaturas superiores a 1425°C ; se a temperatura estiver entre 1160 e 1425°C , forma-se α' . Durante o resfriamento do clínquer, a fase C_2S - α se transforma em C_2S - β entre 630 e 680°C . A estabilidade da estrutura polimórfica da belita está relacionada com a taxa de resfriamento do clínquer, sendo que nas condições de resfriamento de cimentos comerciais, a estrutura polimórfica C_2S - β se mantém e é a forma predominante [13].

A Belita é o primeiro complexo de Ca e Si formado no forno rotativo, onde toda a sílica presente reage para formar C_2S , a 1200°C .

De forma semelhante à alita, a estrutura da belita é irregular e possui vazios intersticiais. No entanto, os vazios da estrutura cristalina da belita são menores que os da alita, tornando a primeira menos reativa [12].

➤ Aluminato Tricálcico (C_3A)

Possui estrutura cristalina cúbica e não possui polimorfismos. A rede cristalina é constituída de íons Ca^{+2} e anéis de sete tetraedros AlO_4^{-5} , de fórmula $Al_6O_{18}^{18-}$ [12].

➤ Ferro Aluminato de Cálcio (C_4AF)

Conhecido como Ferrita, é pertencente à série de soluções sólidas das ferritas C_2A-C_2F (F_{ss}) [12].

Na produção do clínquer, as fases C_4AF e C_3A formam líquidas a aproximadamente $1300^\circ C$, acelerando a difusão iônica do meio e favorecendo a formação do C_3S [14].

4.1.3.2 Compostos Minoritários no Cimento Portland

Correspondem de 3 a 4% da composição do cimento Portland e têm importante influência sobre o processo de produção do clínquer e sobre a qualidade final do cimento [15].

A volatilidade dos compostos minoritários é um fator importante dentro da atmosfera quente, alcalina e oxidante do forno rotativo. A volatilidade dos compostos e elementos está relacionada com a energia de ligação entre os átomos e pode ser classificada como [14]:

- 1) Compostos não-voláteis: MgO , TiO_2 , P_2O_5 , Mn_2O_3 , BaO , SrO , NiO , Co_2O_3 , CuO , Cr_2O_3 .
- 2) Compostos com baixa volatilidade: V_2O_5 , As_2O_3 e F ;
- 3) Compostos voláteis: SO_2 , K_2O , Na_2O , ZnO , Cl , PbO ;

4) Compostos altamente voláteis: CdO, Tl₂O e Hg.

Os compostos não-voláteis entram na composição do clínquer. Já os demais, a altas temperaturas, passam para a fase gasosa, formando novos compostos que condensam em regiões mais frias do forno ou do pré-aquecedor, precipitando no material de alimentação ou no pó do forno [16].

O comportamento dos materiais no sistema do forno na produção de clínquer está ilustrado na Figura 4.4.

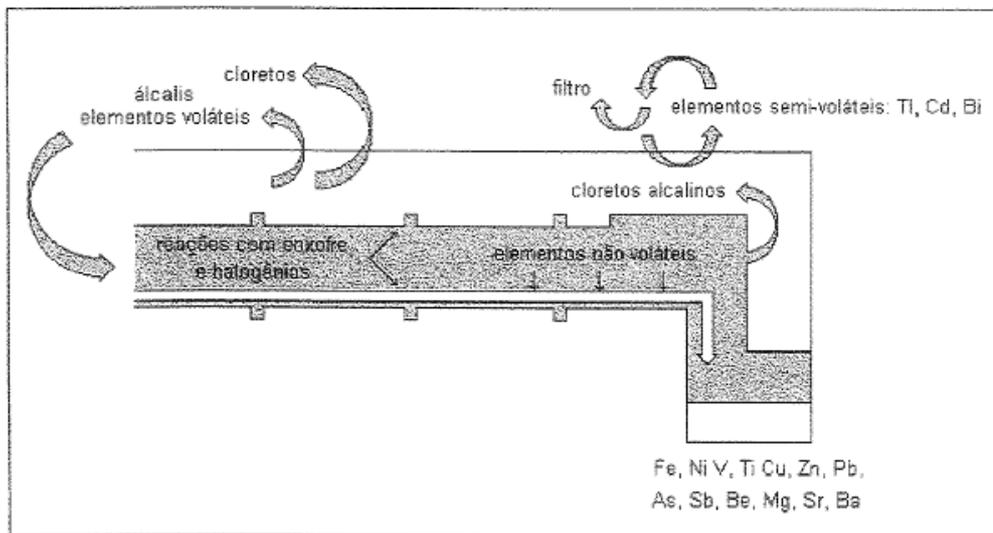


Figura 4.4 Fluxo de materiais no sistema reagente do forno rotativo na produção de clínquer [16].

Os principais compostos minoritários do clínquer são:

⇒ MgO

A dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), é uma impureza presente no calcário e é a responsável pela origem do magnésio no cimento Portland. Quantidades de até 2% de óxido de magnésio, faz com que o mesmo entre no cimento como solução sólida. Entretanto em teores mais elevados, ocorre a formação de MgO cristalino, que é conhecido como periclásio. Na hidratação do cimento, o

periclásico se converte em hidróxido de magnésio, dando início a uma reação lenta e expansiva, que pode danificar ou causar imperfeições no concreto [10].

⇒ CaO livre ou não-combinado

Pode estar presente no cimento Portland pelo seguintes motivos: proporcionamentos errôneos de matérias-primas, moagem e homogeneização inadequadas, tempo de permanência insuficiente na zona de queima do forno e etc. O CaO no cimento reage lentamente com a água para formar hidróxido de cálcio, que também contribui para deterioração dos concretos endurecidos [10].

⇒ Na₂O e K₂O

Os álcalis no clínquer do cimento Portland são oriundos das matérias-primas (argila, calcário ou xisto) presentes na farinha ou no carvão. Também estão presentes nas matérias-primas secundárias como: escória de alto forno e cinzas volantes [10]. Monteiro [10] relata que a quantidade de álcalis é expressa por Na₂O equivalente (Na₂O + 0,64K₂O), que varia conforme o intervalo de 0,3 a 1,5% . Os álcalis são compostos voláteis e, portanto, se acumulam no pó dos ciclones e apresentam baixa retenção no clínquer. Quando presentes em altas concentrações tendem a formar incrustações (colagem) no forno, podendo gerar entupimentos e conseqüentemente uma dispendiosa manutenção operacional [12].

Os álcalis, na presença de enxofre, formam sulfatos solúveis tais como a langbeinita (CaK₂(SO₄)₂) e a aphthitalita (NaK(SO₄)), sendo que o excesso é dissolvido nos silicatos, aluminatos e ferritas [6]. Na falta de sulfatos, os álcalis são consumidos pelas fases 3CaO.Al₂O₃ e CaO.SiO₂, modificando-os em complexos do tipo Na₂O.8CaO.3Al₂O₃ e K₂O.23CaO.12SiO₂, respectivamente [10].

Johansen [11] mostra que a adição de K₂O e Na₂O no clínquer diminui a taxa de formação da alita no forno, pois diminui a força motriz da reação de formação da fase C₃S. Nesse mesmo trabalho, o autor mostra que a

resistência à compressão aos 28 dias se correlaciona bem com a quantidade de alita e com os álcalis solúveis no clínquer. Essa correlação é descrita pela seguinte equação:

$$\sigma = 51,9 - 10,3K_s + 0,15C_3S \quad (4.7)$$

em que, o valor de K_s é o total solúvel de álcalis e esse parâmetro varia de acordo com os teores de Na_2O , K_2O e SO_3 do clínquer.

O mesmo autor ainda cita um estudo de caso, no qual ocorreu uma mudança na qualidade do concreto devido à variação na qualidade do carvão. O teor de SO_3 mudou de 1,32 para 2,02%, o que causou uma mudança do teor de álcalis solúveis de $K_s = 0,88$ para 2,83%. O efeito na resistência do concreto foi drástico, ocorrendo à diminuição da resistência à compressão (28 dias) de 305 para 242 kgf/cm².

Ainda do mesmo trabalho, foram dosados de 0 a 2,5% de K_2SO_4 em uma argamassa e mediu-se a resistência à compressão para 1, 3, 7 e 28 dias. Os resultados mostraram que com o aumento da dosagem de álcali houve um aumento de resistência na fase inicial e uma redução de resistência nas fases finais [11].

➤ SO_3

A quantidade de sulfato no forno de cimento é originária principalmente do combustível. Também, alguns tipos de calcário e argila podem conter enxofre na forma de sulfatos e sulfetos [10].

A reação de adsorção de enxofre no clínquer pode ser descrita em duas etapas conforme as seguintes equações [17]:



Os compostos de enxofre são voláteis a altas temperaturas e conseqüentemente condensam em regiões mais frias do forno ou do pré-aquecedor, precipitando no material de alimentação ou no pó do forno [16].

Santi [16] mostra que cerca de 84% que é liberado no forno fica retido no clínquer na forma de sulfato e a fração que não é absorvida no fluxo de matérias-primas, deixa o sistema de forno de clínquer na forma de SO_2 juntamente com outros gases de combustão.

Bhatty [17] relata que os sulfatos presentes no clínquer são menos reativos e não contribuem significativamente com o tempo de pega do cimento, sendo imprescindível a etapa de adição de sulfato na forma de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). No entanto, esse comportamento depende do teor de C_3A , e a quantidade de sulfato no clínquer não deve exceder o limite máximo especificado pela norma ASTM 150, que é de 4,0% (para cimentos tipo I, II, III e IV). O excesso de sulfato no cimento pode ocasionar expansão e danificar o concreto.

As emissões de SO_x nas chaminés das cimenteiras são rigorosamente controladas devido às implicações ambientais, como: riscos à saúde por inalação e formação de chuva ácida ao reagir com a água da atmosfera [15].

Johansen [11] mostra que o SO_3 impacta negativamente na taxa de aglomeração do clínquer, pois diminui a viscosidade e a tensão superficial da fase líquida, resultando em nódulos menores e mais fracos. Como o clínquer apresentará uma menor resistência, ele quebrará mais facilmente e possivelmente aumentará a formação de pó dentro do forno.

➤ Fluoretos

Está presente em pequenas quantidades nas matérias-primas como calcário, argila e carvão.

O flúor em quantidades controladas (em torno de 0,25%) na farinha desempenha um importante papel na fabricação de cimento, agindo como agente mineralizador e fluxante, causando o abaixamento da temperatura de queima do clínquer para temperaturas inferiores a 1250°C , abaixa a

temperatura de formação da fase líquida e acelera a formação da alita, aumentando a sua estabilidade termodinâmica em relação à belita. Devido às vantagens apontadas, o flúor é frequentemente adicionado à farinha na forma de fluoreto de cálcio (CaF_2) [15].

Alguns estudos indicam que a utilização de fluoretos como mineralizantes piora a atividade hidráulica do cimento, aumentando o tempo de pega [15]. Bhatti [17] conseguiu máxima resistência à compressão às primeiras idades, com adição de 0,2% de fluoreto e para as últimas idades, adicionou 0,75% (Figura 4.5).

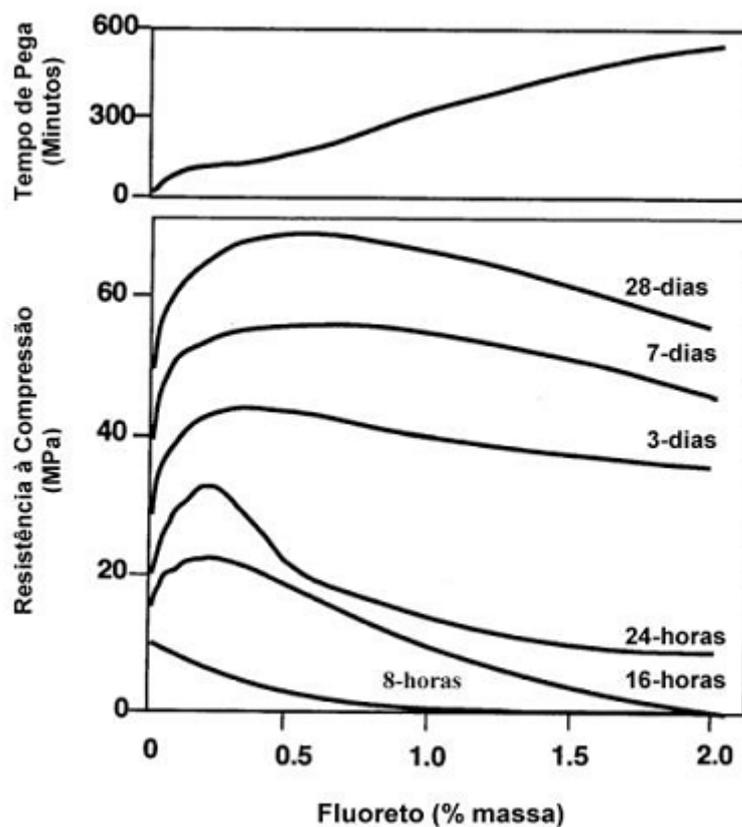


Figura 4.5 Efeito do fluoreto no tempo de pega e na resistência à compressão do cimento produzido com adição de fluoreto [10].

4.1.4 Módulos Químicos

Nas cimenteiras a composição química do clínquer é definida de maneira prática com o auxílio dos seguintes módulos [12].

⇒ Fator de Saturação de Cal (FSC)

$$FSC = \frac{100.CaO}{2,8.SiO_2 + 1,18.Al_2O_3 + 0,65.Fe_2O_3} \quad (4.10)$$

⇒ Módulo de Sílica (MS)

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (4.11)$$

⇒ Módulo de Alumina (MA)

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (4.12)$$

Os módulos químicos definem as proporções dos minerais principais do clínquer e segundo que os valores ótimos de FSC, MS e MA encontram-se nos seguintes intervalos: 88 a 98, 2 a 3 e 1,2 a 3,2, respectivamente [12].

As reações de clínquerização estão relacionadas com os módulos químicos. O FSC como o próprio nome evidencia, está relacionado com o teor de CaO em relação ao demais constituintes químicos principais, e mostra a proporção potencial de C₃S/C₂S. O MS indica a proporção dos silicatos de cálcio (alita + belita) em relação ao aluminato e ferroaluminato de cálcio, que formam a fase líquida a alta temperatura, podendo ser este um módulo de controle da quantidade da fase líquida. Para FSC = 100%, a quantidade de fase líquida pode ser calculada pela seguinte equação [11]:

$$PorcentagemFaseLiquida = \left[\left(\frac{0,78}{MS + 0,53} \right) \left(\frac{MA + 0,74}{MA + 1} \right) \right] \cdot 100 \quad (4.13)$$

Por fim, o MA indica a proporção entre aluminato e ferroaluminato de cálcio, apresentando forte influência na temperatura de clinquerização, já que a presença dessas fases, devido à fusão das mesmas e o aparecimento da fase líquida, acelera a formação da alita [12].

4.1.5 Tipos de Cimento

4.1.5.1 Principais Tipos de Cimento Portland

No Brasil os tipos de cimento de maiores demandas pelo mercado da construção civil são (Tabela 4.2) [9]:

- **Cimento Portland Comum:** primeiro tipo de cimento inaugurado no mercado brasileiro. É composto apenas pela mistura de clínquer e gesso e é adequado para uso em construções de concreto em geral sem o contato com sulfatos do solo ou de águas subterrâneas.
- **Cimento Portland Composto:** surgiu no mercado brasileiro em 1991 e apresenta composição intermediária entre os cimentos Portland comuns e o cimento Portland com adições (escória de alto-forno e pozolânico). Corresponde a aproximadamente 75% da produção industrial brasileira e é utilizado na maioria das aplicações do Portland comum.
- **Cimento Portland de Alto-Forno:** o grande consumo de energia na produção de cimento motivou à busca de diversas alternativas para a redução desse consumo. Uma delas foi o uso de escórias granuladas de alto forno na composição dos chamados cimentos Portland de alto-forno. As escórias granuladas de alto-forno, quando moídas e ativadas pela cal liberada durante a hidratação do clínquer, é ativada quimicamente, passando a possuir propriedades de aglomerante hidráulico.
- **Cimento Portland Pozolânico:** são cimentos compostos de 15 a 50% de materiais pozolânicos. O efeito da pozolanicidade ainda não é muito

bem entendido, porém acredita-se que os materiais pozolânicos se tornam aglomerantes hidráulicos ao reagirem com o Ca(OH)_2 e com o C_3A ou com seus produtos de hidratação. Os materiais pozolânicos podem ter origem natural ou artificial e os mais comuns encontrados são: cinzas vulcânicas, pumicita, opalina, micas, calcedônias, terras diatomáceas calcinadas, argila calcinada e cinza da queima de casca de arroz.

Tabela 4.2 Composição dos principais tipos de cimento Portland no Brasil [9].

Tipo de Cimento Portland	Sigla	Composição (% em massa)			
		Clínquer + Gesso	Escória granulada de alto-forno (sigla E)	Material pozolânico (sigla Z)	Material Carbonático (sigla F)
Comum	CP I	100		***	
	CP I-S	99-95		1 a 5	
Composto	CP II-E	94-56	6 a 34	***	0 a 10
	CP II-Z	94-76	***	6 a 14	0 a 10
	CP II-F	94-90	***	***	6 a 10
Alto-Forno	CP III	65-25	35 a 70	***	0 a 5
Pozolânico	CP IV	85-45	***	15 a 50	0 a 5

4.1.5.2 Outros Tipos de Cimentos

Devido a aplicações especiais e à baixa oferta, esses cimentos possuem pouca demanda de consumo e são classificados em [9]:

- **Cimento Portland de Alta Resistência Inicial:** cimento que possui elevada resistência inicial (curto tempo de pega) que é conseguida moendo o cimento a uma elevada finura bem como uma dosagem diferenciada de calcário e argila.
- **Cimento Portland Resistente Aos Sulfatos:** cimentos resistentes a ataques químicos de sulfatos, encontrados em ambientes como redes de esgotos, água marinha e em alguns tipos de solos. O ataque de

sulfatos ocorre pela reação do aluminato de cálcio hidratado com o sulfato proveniente do meio externo, formando o sulfoaluminato de cálcio e resultando numa gradativa degradação do concreto. Para obter eficientemente a propriedade de resistência a sulfatos, a norma brasileira estipula teores de no máximo 8% em massa de C_3A para esse tipo de cimento. Um segundo tipo de ataque por sulfatos é a substituição básica entre o hidróxido de cálcio e os sulfatos, resultando na formação de gesso e causando aumento de volume da fase sólida em 124% e, por conseguinte, uma expansão prejudicial ao concreto.

- **Cimento Portland Branco:** cimentos com coloração branca devido aos baixos teores de ferro e manganês. As condições de baixo teor de ferro podem ser alcançadas utilizando-se matérias-primas (argila e calcário) sem ferro, moinhos com bolas e revestimentos cerâmicos e etc. No Brasil, esse tipo de cimento é classificado em dois subtipos: cimento Portland branco estrutural e cimento Portland branco não-estrutural.
- **Cimento para Poços Petrolíferos:** cimentos utilizados em aplicações específicas, como graute ou calda para ser bombeada a milhares de metros da crosta terrestre, onde as condições existentes são de elevadas temperaturas e pressões.

4.1.6 Hidratação do Cimento Portland

O processo da reação das fases majoritárias do cimento com a água, para formar produtos hidratados com características aglomerantes, é conhecido comumente como “hidratação do cimento” [10].

Os mecanismos de hidratação do cimento podem ocorrer de duas maneiras [10]:

- **Dissolução-precipitação:** solubilização dos compostos anidros para, numa etapa posterior, formarem hidratos, que devido à sua baixa solubilidade serão precipitados, originando a característica pastosa e posteriormente o endurecimento do cimento.

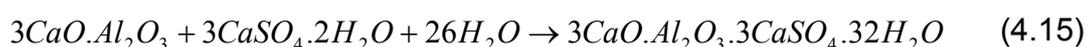
⇒ **Hidratação no estado sólido (topoquímico):** diferentemente do mecanismo por dissolução-precipitação, a hidratação no estado sólido não acontece numa solução, mas sim na superfície dos componentes do cimento anidro.

Estudos apontam que tanto a via dissolução-precipitação quanto a hidratação no estado sólido são as responsáveis pelo processo de hidratação do cimento, sendo a primeira dominante nos estágios iniciais de hidratação e a segunda durante os estágios posteriores, quando a mobilidade iônica se torna inexpressiva com o enrijecimento do material [10].

O cimento Portland é formado por uma mistura de compostos que apresentam diferentes reatividades frente à presença da água, tendo como conseqüências, diferentes velocidades de hidratação. Os aluminatos (C_3A e C_4AF) são conhecidos pela rápida formação de hidratos, sendo responsáveis pelo enrijecimento (ganho de consistência) e a pega (solidificação) da pasta plástica do cimento Portland [6]. A hidratação do aluminato de cálcio pode ser representada pela seguinte equação [13]:



Para se evitar a instantânea hidratação do aluminato é adicionado de 5 a 6% de gesso ($CaSO_4.2H_2O$) ao clínquer Portland. O gesso e o C_3A reagem formando a estringita ($3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$), que é um sulfoaluminato insolúvel, como mostrado na equação seguinte:



No processo de hidratação, devido às baixas concentrações disponíveis de íons aluminatos e sulfatos na fase aquosa, a pasta de cimento vai permanecer trabalhável até aproximadamente 45 min para logo em seguida começar a ocorrer à precipitação da estringita, tendo como conseqüência o

início do enrijecimento, da pega e do desenvolvimento da resistência inicial do cimento [10].

Os silicatos, que são a alita e a belita correspondem, aproximadamente, a 75% da composição do cimento e apresentam forte influência na taxa de desenvolvimento da resistência mecânica (enrijecimento). A formação dos compostos hidratados a partir da reação dos silicatos com a água está representada nas duas equações que se seguem [13]:



Mostra-se na Tabela 4.3 as principais características dos produtos de hidratação do cimento Portland.

Tabela 4.3 Principais características dos produtos de hidratação do cimento Portland [10].

Produto	Quantidade	Formas	Características
Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H)	50% a 60% do volume de sólidos	partículas de 1nm a 100nm	<ul style="list-style-type: none"> ▪ arranjo irregular de lamelas entrelaçadas; ▪ criam espaços de diferentes formas e tamanhos (5Å a 25Å) ▪ Água capilar - vazios até 50 Å ▪ água livre - nenhum efeito na evaporação. ▪ Água adsorvida - ligada por pontes de hidrogênio (15Å); liberada em 30% U.R., responsável pela retração de secagem.
Portlandita Ca(OH)₂ ou CH	20% a 25% de volume de sólidos	cristais grandes prismas hexagonais 1µm	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sua contribuição para a resistência se dá por força de van der Waals
Sulfoaluminatos	15% a 20% de volume de sólidos		<ul style="list-style-type: none"> ▪ desempenham papel menos importante na resistência mecânica ▪ vulneráveis ao ataque por sulfatos.

4.1.7 O Co-processamento na Fabricação de Cimento Portland

O co-processamento é o tratamento/recuperação de resíduos industriais e de passivos ambientais em fornos de cimento para a produção de clínquer Portland. Amplamente utilizada na Europa, Estados Unidos e Japão, a técnica já é utilizada no Brasil desde o início da década de 90. O co-processamento utiliza resíduos em substituição parcial ao combustível que alimenta a chama do forno que transforma calcário e argila em clínquer e/ou substituição de matérias-primas do cimento. A combustão, por meio da oxidação dos combustíveis no maçarico do forno rotativo, libera uma grande quantidade de calor, sendo esta, a etapa principal do processo de fabricação de cimento, pois ocorrerá a transformação das matérias-primas em clínquer [18].

O co-processamento oferece as seguintes vantagens [18]:

- Eliminação definitiva do resíduo, de forma ambientalmente correta e segura tanto para os trabalhadores do setor quanto para a comunidade que reside em torno das fábricas.
- Preservação de recursos energéticos não-renováveis pela substituição do combustível convencional e pela incorporação na massa do produto, em substituição à parte das matérias-primas que compõem a fabricação do cimento, sem alteração de suas características e atendendo às normas internacionais de qualidade.

No Brasil, aproximadamente 70% das fábricas integradas (com fornos) instaladas estão licenciadas para co-processar, perfazendo um total de mais de 80% da produção nacional de clínquer [18].

A geração nacional de resíduos perigosos nos diversos segmentos industriais (siderurgia, petroquímica, automobilística, produção de alumínio, tintas, papel e pneumáticos) é cerca de 2,7 milhões de toneladas por ano, sendo co-processado por ano cerca de 800 mil toneladas [18].

A capacidade de queima de resíduos no setor cimenteiro brasileiro está crescendo tanto, que poderá chegar até 1,5 milhão de toneladas por ano [18].

No ano de 1999 foi criada a Resolução CONAMA 264 definindo procedimentos, critérios e aspectos técnicos específicos para o licenciamento ambiental para o “co-processamento de resíduos em fornos rotativos de clínquer de cimento”, tendo como destaque a obrigatoriedade da realização de estudos de análise de risco (crônico e agudo), monitoramento ambiental e padrões de emissão de poluentes atmosféricos [16].

A resolução CONAMA 264/99 estabelece, que um resíduo somente poderá ser co-processado com fim de substituição de matéria-prima se contiver na sua composição elementos comumente empregados no processo de manufatura de cimento, incluindo mineralizadores e fundentes [16]. A resolução restringe o co-processamento para resíduos organoclorados, agrotóxicos, radioativos, explosivos, hospitalares e sólidos domiciliares.

Em alguns estados como em São Paulo, Rio Grande do Sul e Minas Gerais, para um resíduo ser co-processado como combustível secundário necessita possuir poder calorífico inferior (PCI) com valor maior ou igual a 2800 kcal/kg (11704 kJ/kg) [16].

4.2 Mercado de Cimento Portland

4.2.1 Panorama Internacional para o Mercado de Cimento Portland

A produção mundial de cimento alcançou 2.139 milhões de toneladas em 2004, com o Brasil ocupando a décima segunda posição de produção e a nona posição quanto ao consumo. O consumo per capita de cimento no Brasil, em 2004, foi de 188 kg/habitante, estando muito abaixo dos patamares de países desenvolvidos (Tabelas 4.4 e 4.5) [19].

Os maiores produtores de cimento do mundo são: China, com 933,7 milhões de toneladas; Índia com 136,9 milhões de toneladas; Estados Unidos com 97,4 milhões de toneladas; Japão com 72,4 milhões de toneladas; Coréia do Sul com 55,8 milhões de toneladas e Espanha com 46,6 milhões de toneladas, em todos os casos, por ano (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 Maiores produtores de cimento do mundo (em milhões de toneladas) [19].

Países	Quantidade Produzida (10 ⁶ ton)			Participação Percentual (%)		
	2002	2003	2004	2002	2003	2004
China*	704,1	813,6	933,7	38,8	47,5	43,6
Índia	110,1	124,5	136,9	6,1	6,9	6,4
Estados Unidos	89,7	92,8	97,4	4,9	4,9	4,6
Japão	76,4	73,8	72,4	4,2	3,7	3,4
Coréia do Sul	56,4	59,7	55,8	3,1	2,8	2,6
Espanha	42,4	44,8	46,6	2,3	2,4	2,2
Itália	41,5	43,5	46,1	2,3	2,3	2,2
Rússia	40,1	42,6	45,9	2,2	2,3	2,1
Turquia	37,2	38,1	41,3	2,0	2,1	1,9
Indonésia	35,1	34,9	37,9	1,9	1,9	1,8
Tailândia	38,8	35,6	36,7	2,1	1,9	1,7
Brasil	38,0	34,0	34,4	2,1	1,7	1,6
México	32,0	32,6	33,9	1,8	1,7	1,6
Alemanha	31,5	33,4	32,8	1,7	1,7	1,5
Irã	28,8	30,5	31,5	1,6	1,6	1,5

(*) Na China são considerados todos os tipos de cimento produzidos, sendo que alguns deles não correspondem à normalização internacional.

Tabela 4.5 Maiores consumidores de cimento do mundo (em milhões de toneladas) [19].

Países	Quantidade Consumida (10 ⁶ ton)			Participação Percentual (%)		
	2002	2003	2004	2002	2003	2004
China	699,8	808,9	928,8	38,6	41,2	43,4
Índia	105,0	117,2	129,6	5,8	6,0	6,1
Estados Unidos	108,2	112,3	120,1	6,0	5,7	5,6
Japão	64,6	60,1	58,0	3,6	3,1	2,7
Coréia do Sul	54,3	58,3	54,9	3,0	3,0	2,6
Espanha	44,1	46,2	48,0	2,4	2,4	2,2
Itália	41,3	43,5	46,4	2,3	2,2	2,2
Rússia	38,3	40,6	43,3	2,1	2,1	2,0
Brasil	38,0	33,8	34,2	2,1	1,7	1,6
México	30,8	31,6	32,5	1,7	1,6	1,5
Turquia	26,8	28,1	30,7	1,5	1,4	1,4
Indonésia	27,2	27,5	30,2	1,5	1,4	1,4
Irã	27,5	29,7	29,7	1,5	1,5	1,4
Alemanha	28,9	30,0	29,1	1,6	1,5	1,4
Egito	26,5	26,2	26,2	1,5	1,3	1,2

O Brasil lidera tanto a produção quanto o consumo na América Latina, tendo participações de 29,3% e 29,9%, respectivamente. Os maiores produtores de cimento da América Latina, em 2004, foram: Brasil, com 34.413.000 toneladas; México com 33.900.000 toneladas; Colômbia com 7.822.000 toneladas; Venezuela com 6.268.000 toneladas e Argentina com 6.254.000 toneladas (Tabela 4.6).

Tabela 4.6 Produção e consumo de cimento na América Latina em 2004
[19].

Países	Produção		Consumo	
	10 ³ ton	%	10 ³ ton	%
Brasil	34.413,0	29,3	34.176,0	29,9
México	33.900,0	28,9	32.500,0	28,4
Colômbia	7.822,0	6,7	5.730,0	5,0
Venezuela	6.268,0	5,3	3.600,0	3,1
Argentina	6.254,0	5,3	6.063,0	5,3
Peru	4.731,0	4,0	4.040,0	3,5
Chile	3.798,0	3,2	4.023,0	3,5
Equador	3.300,0	2,8	3.317,0	2,9
Outros Países	16.891,0	14,4	20.920,0	18,3
Total	117.377,0	100,0	114.369,0	100,0

Ainda no Brasil, a produção de cimento Portland em 2005 foi de 36.673.000 toneladas, com aumento de 6,6% em relação a 2004. Com o aumento da produção em 2005, ocorreu um significativo aumento nas exportações de cimento que atingiram 922 mil toneladas, com evolução de 67%. Também no mesmo ano, exportou-se 488 mil toneladas de clínquer, quantidade 19% superior a 2004 [19].

As importações de cimento e clínquer em 2005 apresentaram quedas de 12 % e 51% , alcançando quantidades de 233 mil toneladas e 86 mil toneladas, respectivamente [19].

4.2.2 A indústria Brasileira de Cimento

A indústria cimenteira do Brasil teve início no final do século XIX e o cimento começou a ser produzido em escala industrial a partir de 1926 [18].

A atual indústria brasileira de cimento é composta por 10 grandes grupos cimenteiros que reúnem 58 unidades de produção espalhada pelo país, sendo 11 delas de moagem e 47 fábricas (Tabela 4.7 e Figura 4.6) [18]. O parque industrial cimenteiro possui capacidade instalada de 62 milhões de ton/ano e está plenamente capacitado a atender as necessidades internas. Atualmente, a indústria cimenteira está operando com 60% de sua capacidade [18].

Tabela 4.7 Fábricas de cimento no Brasil [19].

Fábricas	Denominação	Localização	Grupo Controlador
Região Norte			
1	Itautinga	Manaus-AM	João Santos
2	Cibrasa	Capanema-PA	João Santos
3	Itatiuba	Itatiuba-PA	João Santos
Região Nordeste			
4	Itapicuru	Codô-MA	João Santos
5	Itapissuma	Fronteiras-PI	João Santos
6	Poty	Sobral-CE	Votorantim
7	Itapuí	Barbalha-CE	João Santos
8	Itapetinga	Mossoró-RN	João Santos
9	Cimpor	João Pessoa - PB	Cimpor
10	Poty	Caaporã-PB	Votorantim
11	Itapessoca	Goiana-PE	João Santos
12	Cimpor	São M. dos Campos - AL	Cimpor
13	Cimesa	Laranjeiras-SE	Votorantim
14	Itaguassu	N.Sra do Socorro-SE Campo	João Santos
15	Cimpor	Formoso-BA	Cimpor
16	Cimpor	Brumado-BA	Cimpor
Região Centro-Oeste			
17	Ciplan	Sobradinho-DF	Ciplan
18	Tocantis	Sobradinho-DF	Votorantim
19	Cimpor	Cezarina-GO	Cimpor
20	Tocantis	Nobres-MT	Votorantim

		Camargo	Bodoquema-	Camargo
	21	Côrrea	MS	Côrrea
	22	Itaú	Corumbá-MS	Votorantim
Região Sudeste				
	23	Lafarge	Montes Claros-	Lafarge
		Camargo	MG	Camargo
	24	Côrrea	Santana do	Côrrea
	25	Lafarge	Paraíso-MG	Lafarge
			Matozinhos-MG	
	26	Soeicom	Vespaziano-	Soeicom
			MG	
	27	Holcim	Pedro	Holcim
		Camargo	Leopoldo-MG	Camargo
	28	Côrrea	Pedro	Côrrea
	29	Lafarge	Leopoldo-MG	Lafarge
	30	Lafarge	Uberaba-MG	Lafarge
			Arcos-MG	
	31	Itaú	Itaú de Minas-	Votorantim
	32	Tupi	MG	CP Cimento
	33	Holcim	Carandaí-MG	Holcim
		Camargo	Barroso-MG	Camargo
	34	Côrrea	Ijaci-MG	Côrrea
	35	Holcim	Serra-ES	Holcim
			C. de	
	36	Itabira	Itapemerim-ES	João Santos
	37	Rio Branco	Cantagalo-RJ	Votorantim
	38	Lafarge	Cantagalo-RJ	Lafarge
	39	Holcim	Cantagalo-RJ	Holcim
			Rio de Janeiro-	
	40	Rio Branco	RJ	Votorantim
			Volta Redonda-	
	41	Tupi	RJ	CP Cimento
			Volta Redonda-	
	42	Rio Branco	RJ	Votorantim
	43	Holcim	Sorocaba-SP	Holcim
	44	Rio Branco	Votorantim-SP	Votorantim
			Salto de	
	45	Rio Branco	Pirapora-SP	Votorantim
	46	Rio Branco	Cubatão-SP	Votorantim
	47	Lafarge	Itapeva-SP	Lafarge
		Ribeirão	Ribeirão	
	48	Grande	Grande-SP	CP Cimento
			Mogi das	
	49	Tupi	Cruzes-SP	CP Cimento
		Camargo		Camargo
	50	Côrrea	Apiaí-SP	Côrrea
	51	Cimpor	Cajati-SP	Cimpor

Região Sul

52	Rio Branco	Rio Branco do Sul - PR	Votorantim
53	Itambé	Balsa Nova-PR	Itambé
54	Rio Branco	Itajaí-SC	Votorantim
55	Cimpor	Nova Santa Rita-RS	Cimpor
56	Rio Branco	Esteio - RS	Votorantim
57	Cimpor	Candiota-RS	Cimpor
58	Rio Branco	Pinheiro Machado - RS	Votorantim

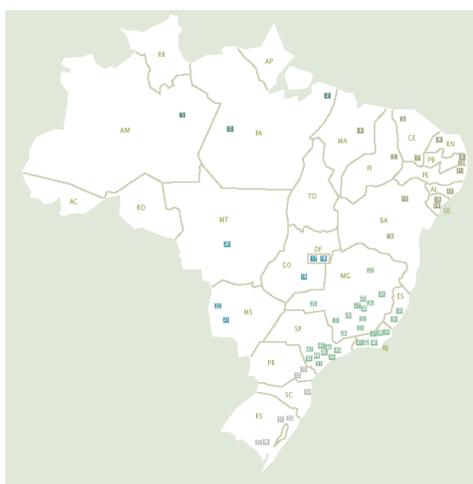


Figura 4.6 Localização das fábricas de cimento no Brasil [19].

As indústrias cimenteiras brasileiras fabricam cimento Portland pelo processo “via - seca” com consumo de energia na faixa de 780 a 900 kcal/kg (3260 a 3762 kJ/kg) de clínquer (energia térmica) e de 80 a 150 kWh/ton de energia elétrica (Tabela 4.8).

Tabela 4.8 Características tecnológicas da indústria cimenteira brasileira [12].

Parâmetros	Dados
Processo	Via - seca
Planta de clínquer	Forno rotativo horizontal, pré-aquecedor, pré-calcinador, resfriador de clínquer
Sistema de moagem	75% dos moinhos operando em circuitos fechados
Utilização	98% da capacidade instalada no país
Consumo específico de energia térmica	780 a 900 kcal/kg (3260 a 3762 kJ/kg) de clínquer
Consumo específico de energia elétrica	80 a 150 kWh/ton, dos quais 70% nos sistemas de moagem
Combustíveis	Óleo combustível, coque de petróleo, finos de carvão vegetal, resíduos industriais

O setor cimenteiro brasileiro se destaca pelo elevado consumo de energia, consumindo no ano de 2000 o equivalente a 15,5 milhões MWh para produzir 39,5 milhões de toneladas de cimento, o que correspondeu a 5% do consumo total do setor industrial [12].

A partir de 1997, houve no Brasil uma mudança significativa no consumo de insumos energéticos para a produção de cimento Portland, substituindo o óleo combustível pelo coque de petróleo [12]. Em 1999 o consumo de coque de petróleo pela indústria de cimento foi de 33,7% contra 19,6% de óleo combustível e em 2000, o consumo foi respectivamente de 38,1% contra 19,7% (Tabela 4.9).

Devido à instabilidade do mercado internacional do petróleo, acarretando, frequentemente, graves “crises”, a indústria cimenteira foi motivada a buscar fontes alternativas de energia, ocorrendo nos anos 90, o reconhecimento da importância do emprego de resíduos nos fornos de clínquer como uma opção economicamente interessante. A partir desse período, observa-se um movimento crescente para a instalação de sistemas

tecnológicos de alimentação de resíduos nos fornos das cimenteiras e o surgimento, em alguns locais, de um mercado de resíduos [12].

Tabela 4.9 Consumo brasileiro energético para a produção de cimento [12].

Energético	Consumo					
	10 ³ tEP*			(%)		
	1998	1999	2000	1998	1999	2000
Gás Natural	45	50	71	1,1	1,2	1,6
Carvão Mineral	321	165	125	7,8	3,9	2,8
Lenha	8	13	13	0,2	0,3	0,3
Óleo Diesel	21	25	24	0,5	0,6	0,5
Óleo Combustível	1587	830	884	40,8	19,6	19,5
Eletricidade	1289	1309	1254	31,2	31	28
Carvão Vegetal	198	150	152	4,8	3,6	3,4
Coque de petróleo	460	1425	1708	11,1	33,7	38,3
Outras	106	257	251	2,5	5,1	5,6
Total	4235	4224	4480	100	100	100

* Fator de conversão: 0,29 tEP = 1 MWh.

No Brasil, a região Sudeste é a maior produtora de cimento, atingindo a produção de 18 milhões de toneladas de cimento em 2005, representando 48,2% do total produzido no país (Figura 4.7).

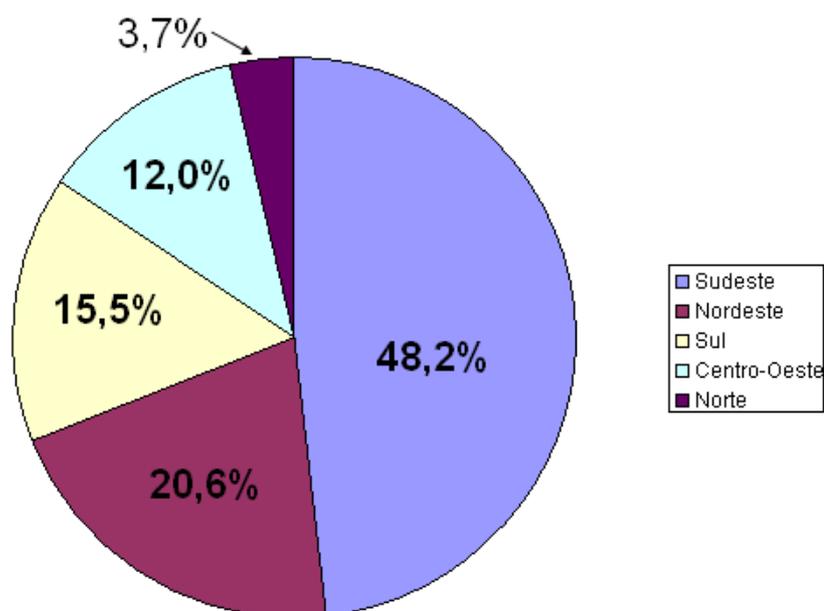


Figura 4.7 Participação das regiões brasileiras na produção de cimento Portland em 2005 [19].

Em termos de estados, Minas Gerais, São Paulo, Paraná e Rio de Janeiro possuem grande relevância na produção de cimento, com participações, em 2005, do total de cimento produzido na ordem de 24%, 14,4%, 11% e 6,3%, respectivamente, sendo os outros estados restantes responsáveis por 44,3% da produção brasileira de cimento (Tabela 4.10).

Tabela 4.10 Participação dos estados brasileiros na produção anual de cimento Portland (em mil toneladas) [19].

Estados	Quantidade Produzida (10 ³ ton)			Participação Percentual (%)		
	2003	2004	2005	2003	2004	2005
Minas Gerais	7.953,0	7.640,0	8.786,0	23,4	22,2	24,0
São Paulo	5.386,0	5.197,0	5.268,0	15,8	15,1	14,4
Paraná	3.944,0	4.059,0	4.018,0	11,6	11,8	11,0
Rio de Janeiro	2.402,0	2.382,0	2.304,0	7,1	6,9	6,3
Outros Estados	14.325,0	15.135,0	16.297,0	42,1	44,0	44,3
Total	34.010,0	34.413,0	36.673,0	100,0	100,0	100,0

A maior parte do consumo de cimento Portland nacional, em 2005, foi em pontos de revenda, com quantidades da ordem de 69% do volume total consumido. O segundo maior consumidor compreende o segmento de consumidores industriais, reagrupados em fabricantes de concretos, fibrocimentos, pré-moldados, artefatos e argamassas. O terceiro maior consumidor compreende o segmento de consumidores finais, que abrange construtoras e empreiteiras, órgãos públicos e prefeituras. Por fim, uma inexpressiva parte do consumo de cimento Portland aparece via importação, com quantidade próxima de 1% (Figura 4.8).

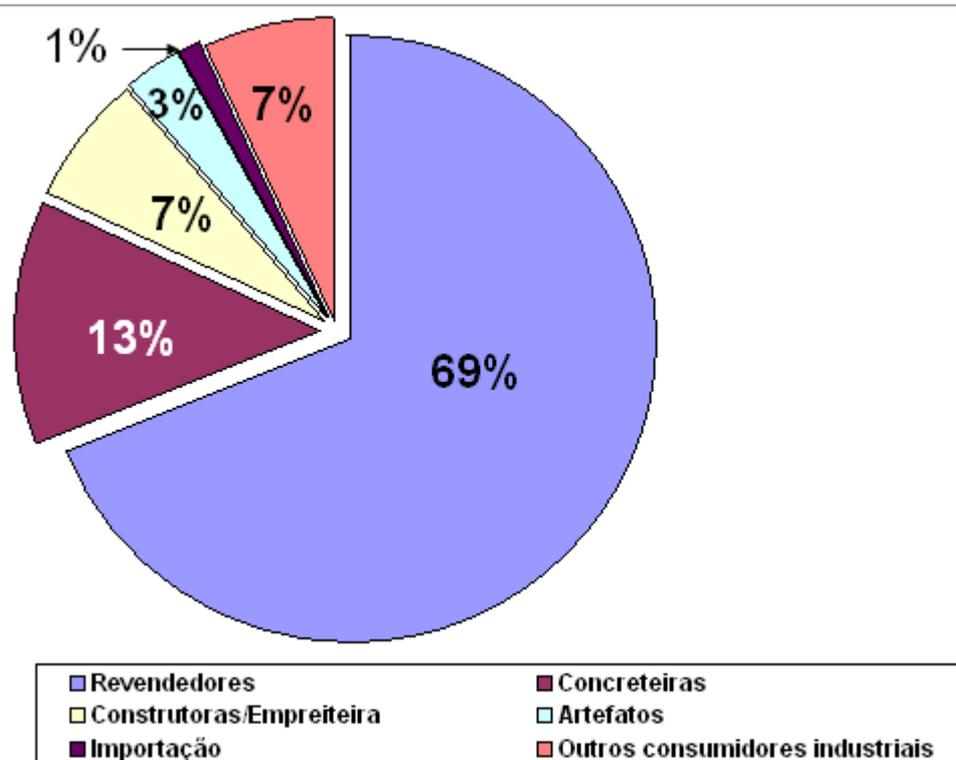


Figura 4.8 Perfil do consumo de cimento Portland no Brasil em 2005 (% em peso) [19].

Os cimentos Portland compostos (CP II) são os mais encontrados no mercado brasileiro, respondendo por cerca de 68 % da produção industrial. Na segunda e terceira posições estão os cimentos CPIII e CP IV correspondendo, respectivamente, a 18% e 7% da produção nacional de cimento (Tabela 4.11).

Tabela 4.11 Produção anual de cimento Portland no Brasil, segundo os tipos [19].

Tipos de Cimento	Quantidade Produzida (ton)			Quantidade Produzida (%)		
	2003	2004	2005	2003	2004	2005
CP I	643.392,0	682.881,0	785.621,0	1,9	2,0	2,1
CP II	24.392.601,0	23.829.155,0	24.779.953,0	71,7	69,2	67,6
CP III	4.423.673,0	5.155.370,0	6.522.554,0	13,0	15,0	17,8
CP IV	2.580.709,0	2.793.614,0	2.545.596,0	7,6	8,1	6,9
CP V	1.969.740,0	1.952.268,0	2.039.746,0	5,8	5,7	5,6
Total	34.010.115,0	34.413.288,0	36.673.470,0	100,0	100,0	100,0

4.3 A indústria de Alumínio e a Geração de Resíduos

4.3.1 Produção Industrial de Alumínio

O alumínio metálico é comercialmente produzido a partir do processamento da bauxita, via duas rotas seqüenciais principais (Figura 4.9):

- 1) Processo Bayer;
- 2) Processo Hall-Heroult;

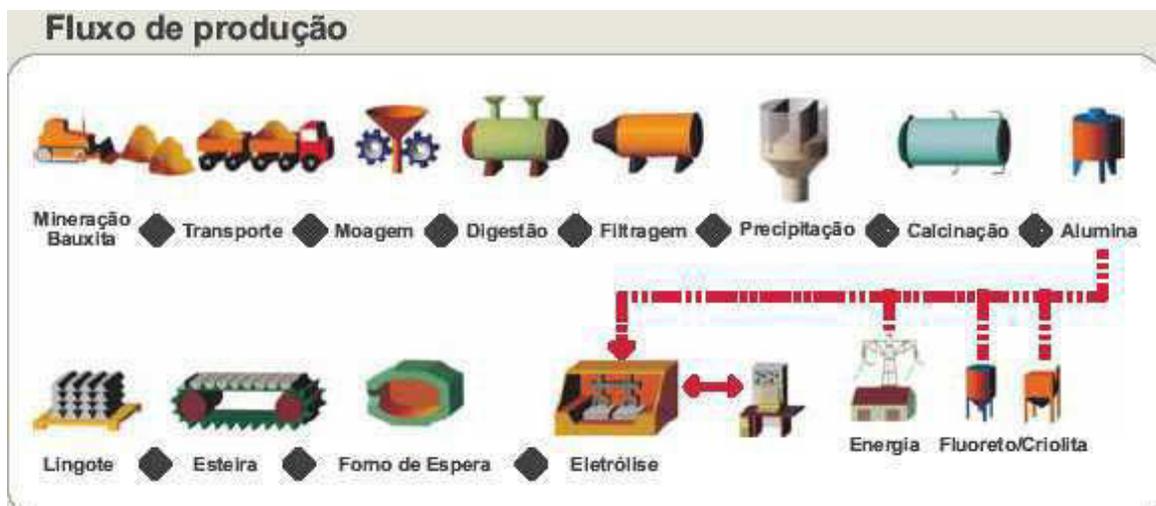


Figura 4.9 Fluxograma de produção de alumínio [2].

4.3.1.1 Processo Bayer

Em 1888, Karl Josef Bayer desenvolveu e patenteou o processo que seria a base da indústria mundial para a produção de alumínio. O Processo Bayer, como ficou conhecido, é utilizado para refinar a bauxita (assim denominada em homenagem ao distrito de Les Baux, na França, onde foi minerada pela primeira vez) até a obtenção da alumina, precursora do alumínio. Dependendo da qualidade do minério, são necessários entre 1,9 e 3,6 toneladas de bauxita para se produzir 1 tonelada de alumínio.

O Processo Bayer envolve a digestão da bauxita moída em hidróxido de sódio concentrado (soda cáustica) em temperaturas de até 270°C. Como fontes

de hidróxido de alumínio na bauxita existem, comumente, três tipos diferentes de minerais: gibsita, boemita e diáspora. As temperaturas de digestão para cada mineral são respectivamente: 135-150°C, 205-245°C e altas pressões e temperaturas. No Brasil, as bauxitas possuem predominantemente a gibsita. Na digestão, a maior parte das espécies minerais que contém o alumínio é dissolvida, deixando um resíduo insolúvel (chamado, na indústria de produção de alumínio, de lama vermelha ou “*red mud*”, ou ainda, resíduo de bauxita (RB)). Esse resíduo é removido por filtração na etapa de Clarificação.

Depois da separação dos sólidos, o tri-hidróxido de alumínio (gibsita: $\text{Al}(\text{OH})_3$) presente agora no licor verde (chamado de “*green liquor*”), é precipitado. Isto é conseguido pelo resfriamento do licor em conjunto com a adição de semente (tri-hidróxido de alumínio fino anteriormente precipitado), revertendo o processo inicial de digestão. Após a precipitação, a gibsita é lavada e calcinada (a temperaturas entre 1000 e 1300°C) para ser convertida em alumina.

A obtenção da alumina a partir da bauxita pode ser resumida no fluxograma da Figura 4.10, base para quase todas as indústrias de refino de bauxita no mundo.

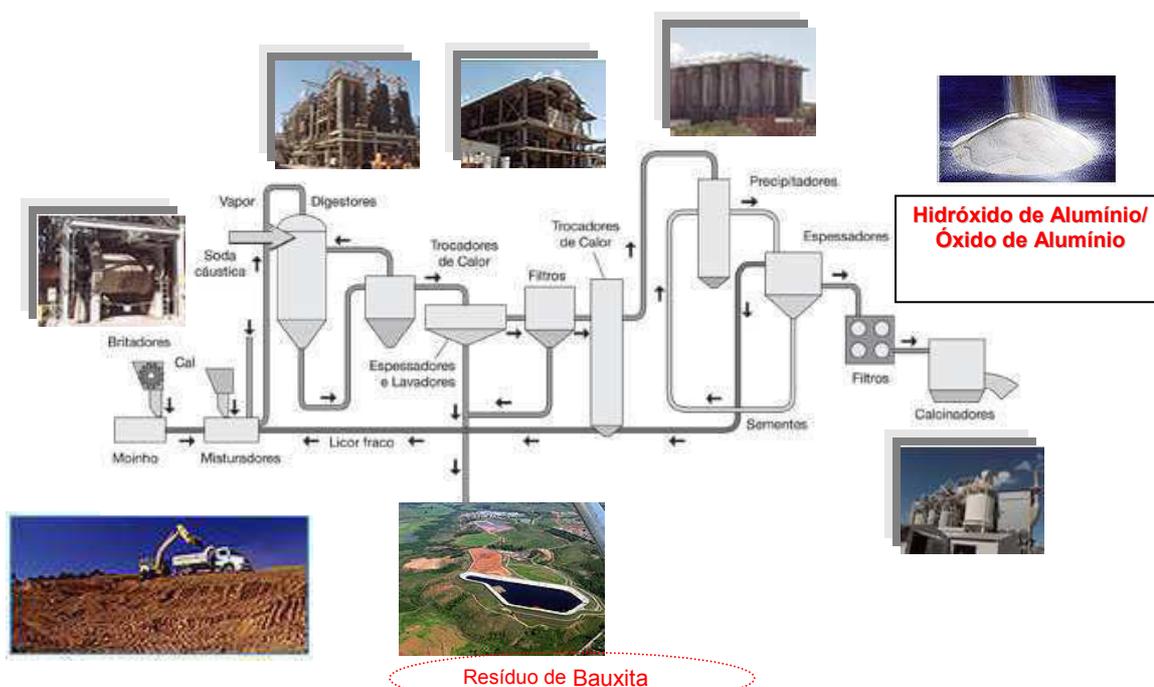
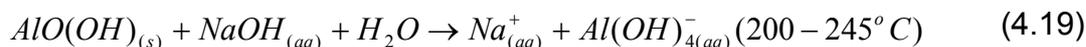


Figura 4.10 Fluxograma geral do processo Bayer.

As reações químicas envolvidas no Processo Bayer são as seguintes:

Extração:



Precipitação:



Calcinação:



4.3.1.2 Processo Hall-Hèrout

O processo de obtenção de alumínio metálico pela redução da alumina dissolvida em banho criolítico foi desenvolvido simultaneamente por C. M. Hall e L.T. Hèroult, nos Estados Unidos e na França, respectivamente, no final do século XIX (1886). O advento desse processo tornava economicamente viável a produção em escala industrial de um metal anteriormente tido como nobre e de altíssimo custo.

Base de toda a produção contemporânea de alumínio o processo Hall-Hèroult destaca-se pela produtividade e características operacionais. O balanço global de massa no processo prevê uma quantidade de 1,9 a 3,6 toneladas de bauxita para se produzir uma tonelada de alumínio, dependendo das características do minério e eficácia do processo.

Os átomos de Al que compõem o óxido de alumínio se apresentam neste composto com carga positiva 3 (Al^{3+}). Para alcançar a condição de metal, é necessário que o cátion de alumínio receba 3 elétrons e seja transformado para a forma reduzida do alumínio (Al^0). Para tanto, lança-se mão de uma

reação de oxi-redução onde o Al^{+3} é reduzido à sua espécie química fundamental (Al^0) agrupando-se dessa forma como um material metálico.

O sistema em que tais reações se processam é denominado **cuba eletrolítica**. Esse é um recipiente capaz de fornecer as condições necessárias para que o óxido seja reduzido a metal através da ação de corrente elétrica. Dessa forma, a energia elétrica se apresenta como a principal protagonista na quebra da estrutura do óxido e liberação dos átomos de Al para que os mesmos possam se agrupar na forma metálica.

Por outro lado, existem outros facilitadores capazes de tornar essas reações energeticamente mais favoráveis. Para facilitar e otimizar as condições operacionais, a alumina é dissolvida em um banho eletrolítico rico em criolita (Na_3AlF_6) que atuará dissolvendo a alumina e aumentando a condutividade elétrica do sistema. O banho é composto adicionalmente por fluoreto de alumínio (AlF_3), fluoreto de cálcio (CaF_2) e, em alguns casos, contendo fluoreto de lítio e/ou de magnésio.

Além de atuar como eletrólito, o banho auxilia na formação de fase líquida em temperaturas próximas a 950°C , o que é economicamente favorável visto que o ponto de fusão da alumina é da ordem de 2050°C . A Tabela 4.12 refere-se às concentrações percentuais de cada componente do banho [20].

Tabela 4.12 Concentrações dos componentes no banho eletrolítico numa cuba de redução do alumínio (% em peso) [20].

Constituinte	Concentração (%)
Na_3AlF_6	73 – 86
Al_2O_3	2 – 4
AlF_3	6 – 13
CaF_2	4 – 6
$\text{LiF} / \text{MgF}_2$	2 – 4

O banho não pode atuar exclusivamente dissolvendo a alumina. Ele também precisa ter uma voltagem de decomposição superior à da alumina, possuir uma boa condutividade elétrica quando fundido e uma temperatura de fusão aceitável. Além disso, ele não deve reagir apreciavelmente com carbono, ou alumínio, deve formar um fundido com baixa viscosidade, possuir pressão

de vapor relativamente baixa e, por fim, possuir densidade menor que a do alumínio, o que o torna um líquido sobrenadante na cuba eletrolítica.

A densidade do banho é também muito importante para a operacionalidade de uma cuba. Por possuir densidade muito próxima a do metal, ($2,11 \text{ g/cm}^3$ do banho contra $2,3 \text{ g/cm}^3$ do alumínio) flutuações nesse valor podem fazer com que a separação entre os mesmos fique prejudicada. A grosso modo, é como se o metal líquido não sofresse muita resistência ao se misturar ao banho, podendo dessa forma alcançar o ânodo causando um fenômeno conhecido como ruído. Essa propriedade nada mais é do que uma oscilação na resistência da cuba o que promove queda na eficiência da corrente [20].

A temperatura de operação de uma cuba é determinada pela temperatura *liquidus* do banho. É necessário se operar cerca de 5°C acima dessa temperatura ($945\text{-}950^\circ\text{C}$) para se manter um bom balanço das condições operacionais da cuba (balanço térmico com aresta, cátodo limpo, crosta em boas condições). Por outro lado, é sabido que operando em temperaturas mais baixas a cuba apresentará uma melhor eficiência de corrente [20]. Contudo, isso dificulta a dissolução da alumina e ainda, em um caso de descontrole operacional extremo, pode levar ao congelamento do banho. Entretanto, não se deve operar em temperaturas muito altas, o que pode ocasionar queda na eficiência de corrente (desperdício de energia), aumento das emissões de fluoretos e outros gases e ainda, derretimento da aresta lateral.

A solubilidade da alumina é fator crucial no desempenho de uma cuba de alumínio. Aluminas que se dissolvem mais facilmente representam maior disponibilidade de material para produção de alumínio e menor probabilidade de formação de lama (concentração de material não-dissolvido). Esse parâmetro é altamente influenciado pela temperatura do banho, quantidade de alumina dissolvida no banho (quanto menos alumina no banho, maior a solubilidade desta, entretanto baixos teores podem levar à incidência de efeito anódico) e logicamente depende das propriedades da alumina [20].

O controle granulométrico da alumina é muito importante, visto que partículas mais finas tendem a sobrenadar e demorar mais tempo para se

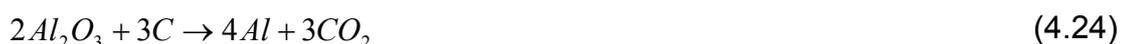
dissolverem, ao passo que partículas grandes podem decantar no fundo da cuba, depositando-se no cátodo e promover uma série de transtornos operacionais. A dissolução no banho se faz, na verdade, por meio de uma reação com íons fluoreto segundo as equações abaixo [20]:



ou



Nessas condições, através de uma reação eletrolítica, a alumina é reduzida eletroquimicamente em alumínio metálico, de acordo com a reação das seguintes equações:



ou



Como mostrado pelas reações 4.24 e 4.25, o ânodo tem papel crucial no desempenho da cuba de alumínio, uma vez que no decorrer da eletrólise, o mesmo é consumido. Dessa maneira, sabe-se que o fator teórico de consumo de carbono é de 0,333 kg de carbono por 1 kg de alumínio metálico produzido. Entretanto, esse fator depende, além das condições operacionais, das características do ânodo e, conseqüentemente, da cuba.

Dependendo das características do ânodo, podem-se dividir as atuais cubas de alumínio em dois tipos principais: **Cubas Söderberg** e **Cubas Pre-baked**. As primeiras (Figura 4.11) possuem o ânodo cozido localmente, com a cuba em operação, e o mesmo apresenta uma composição média de 70-75% de coque de petróleo com 25-30% de piche de alcatrão. Assim sendo, observa-se relativa emissão de voláteis de piche (CTPV) que são, sobretudo, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos altamente prejudiciais à saúde e ao meio ambiente.

Por outro lado, nas cubas *Pre-baked* é utilizada maior quantidade de coque de petróleo, na ordem de 85-88% e menores teores de piche de alcatrão, 12-15%. Como impacto direto, há menores teores de emissão de CTPV. Entretanto, de maneira geral, um bom ânodo deve possuir densidade aparente na faixa de 1,6 a 1,7 g/cm^3 , baixa reatividade ao ar e CO_2 , menor quantidade possível de piche, baixa permeabilidade e poucos contaminantes.

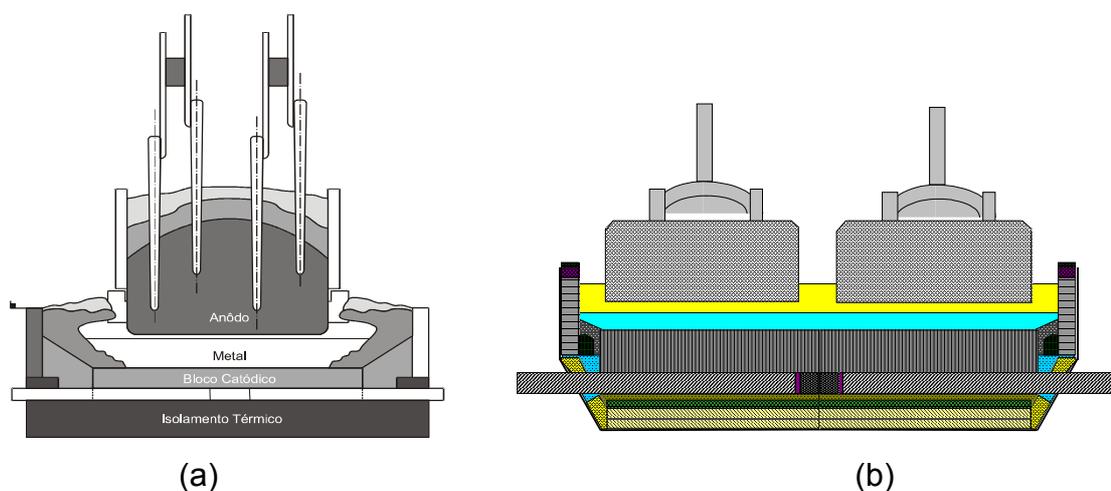


Figura 4.11 Cubas Söderberg (a) e Prebaked (b) [20].

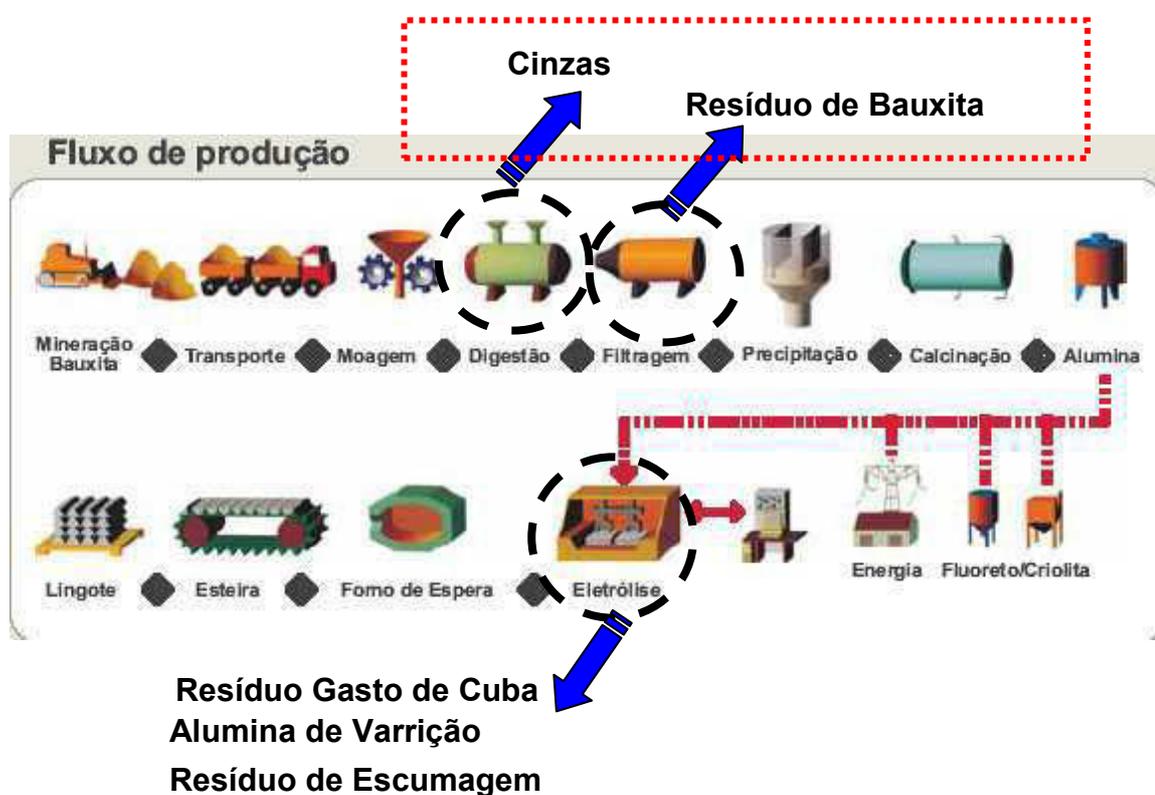
A alimentação é também um fator diferencial entre as cubas Söderberg e Pre-baked. A primeira opera por um sistema de alimentação lateral, na qual a alumina forma uma “crosta” que é periodicamente quebrada por um veículo especial adicionando, assim, mais alumina ao banho. Já as cubas “Pre-baked” operam por alimentação pontual, segundo um sistema que o faz pelo topo, denominado “*point-feeder*”.

A principal vantagem da utilização das cubas Söderberg é não necessitar de uma unidade produtiva para conformação e tratamento térmico dos ânodos. Isso impacta diretamente no volume de capital investido e custo com alocação de mão-de-obra para tal unidade. Por outro lado, tal decisão traz consigo maior consumo dos blocos anódicos, menor eficiência de corrente, maior emissão de CTPV, maior consumo de energia e maiores quedas na voltagem do ânodo, quando comparados com cubas Pre-baked [20].

4.3.2 Resíduos da Indústria do Alumínio

Na indústria do alumínio são gerados diversos resíduos sólidos, dos quais os principais são: resíduo de bauxita (RB), cinzas, resíduo gasto de cuba (RGC), alumina de varrição e carvão de escumagem (Figura 4.12).

Devido á questões de volume de geração, ambientais e grau de dificuldade para desenvolvimento de aplicação, nesta dissertação foram escolhidos o resíduo de bauxita e a cinza pesada para estudo da viabilidade do uso em cimento Portland.



Figuras 4.12 Principais resíduos sólidos gerados na indústria do alumínio.

4.3.2.1 Resíduo de Bauxita (RB)

Misra et al. estima que para cada 1 tonelada de alumínio são gerados 1-2,5 toneladas de resíduo de bauxita [3] e a produção mundial anual desse material está acima de 66 milhões de toneladas [21].

4.3.2.1.1 Geração de RB na Alcoa de Poços de Caldas

Na etapa de digestão do Processo Bayer, a maior parte das espécies minerais que contém o alumínio são dissolvidas, deixando um resíduo insolúvel (chamado, na indústria de produção de alumínio, de lama ou “*red mud*”). A lama é bombeada para filtros prensa para ser filtrada, formando uma torta comumente chamada de lama vermelha vermelha ou resíduo de bauxita e o licor filtrado é, então, devolvido para o processo, para ser reaproveitado, já que possui aluminato de sódio em sua composição.

A lama vermelha retida no meio filtrante na forma de tortas ainda contém uma grande quantidade de soda cáustica impregnada. Logo, na tentativa de se recuperar o máximo de soda, que por sua vez pode ser reutilizada no processo, realiza-se a lavagem das tortas com a água do reservatório da Alcoa. Após a lavagem, a torta é removida dos filtros e enviada ao misturador de lama (“*mud mixer*”) e, em seguida, bombeada para os lagos de rejeito, apesar de ainda conter pequenas quantidades de aluminato de sódio bem como soda. Ao ser depositada no lago (Figura 4.13), a lama decanta e a camada superficial de água é bombeada de volta ao processo, sendo utilizada na lavagem dos filtros, na limpeza das áreas gerais da fábrica (para tentar maximizar a recuperação de aluminato de sódio), etc.

Existem, além de um sistema de tubulação (chamado de “*flautas*”), camadas de areia e lona plástica na parte inferior do lago, que permitem a impermeabilização do solo, a correta deposição de material e a captação e reaproveitamento da água com aluminato de sódio, soda, etc.



Figura 4.13 Área de disposição de RB da Alcoa na unidade Poços de Caldas-MG.

4.3.2.1.2 Características Química, Física e Mineralógica do RB

O resíduo de bauxita apresenta partículas com tamanho médio abaixo de $10\ \mu\text{m}$ e algumas poucas partículas são maiores do que $20\ \mu\text{m}$. Para se ter uma idéia quantitativa do tamanho das partículas do RB, na refinaria de bauxita da Nalco, aproximadamente 35 % da massa dos sólidos de RB são menores que $5\ \mu\text{m}$ e 80% são menores que $8\ \mu\text{m}$ [3].

A área superficial e a densidade do RB são de 13 a $16\ \text{m}^2/\text{g}$ e $3,30\ \text{g}/\text{cm}^3$, respectivamente [3].

A característica química e mineralógica do RB está relacionada com a composição da bauxita e, portanto, varia conforme o tipo da bauxita, localização da mina, bem como o seu processo de produção. A composição do RB pode variar na seguinte escala: Fe_2O_3 , 20 – 60%; Al_2O_3 , 10 – 30%; SiO_2 , 2 – 20%; Na_2O , 2 – 10%; CaO , 2 – 8%; TiO_2 , traço – 28% (Tabela 4.13) [3].

Tabela 4.13 Composição do resíduo de bauxita de várias partes do mundo [3].

País	Composição principal (%)				
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Na ₂ O
Índia	20,26	19,60	28,00	6,74	8,09
	45,17	27,00	5,12	5,70	3,64
	35,46	23,00	17,20	5,00	4,85
	33,80	15,58	22,50	6,84	5,20
	52,39	14,73	3,30	8,44	4,00
Hungria	38,45	15,20	4,60	10,15	8,12
Jamaica	50,90	14,20	6,87	3,40	3,18
Suriname	24,81	19,00	12,15	11,90	9,29
USA	30,40	16,20	10,11	11,14	2,00
	55,60	12,15	4,50	4,50	1,5-5,0
	50,54	11,13	Traço	2,56	9,00
Taiwan	41,30	20,21	2,90	17,93	3,18
Austrália	40,50	27,70	3,50	19,90	1,0-2,0

O RB é composto de minerais que faziam parte da bauxita, como: Gibsita (α -Al₂O₃·3H₂O), Boemita (α -Al₂O₃·H₂O), Kaolinita (Al₂O₃·2SiO₂·3H₂O), Hematita (α -Fe₂O₃), Goetita (α -FeOOH), Anatase (TiO₂), Ilmenita (FeO·TiO₂) e etc [5].

4.3.2.2 Cinzas

Cinzas são resíduos provenientes da combustão de carvão mineral pulverizado, em caldeira de usinas termoelétricas, ou em caldeiras de indústrias com unidades específicas para a geração de vapor. Normalmente são gerados dois tipos de cinzas: cinza volante (“Fly Ash”) e cinza pesada (“Bottom Ash”) [7].

A China possui a maior reserva de carvão do mundo, com aproximadamente 12% de todas as reservas existentes (114 bilhões de toneladas) e a maior parte da energia gerada naquele país é devido à queima de carvão. Conseqüentemente, a China também ocupa uma posição de destaque na geração de cinzas volantes, produzindo 70 milhões de toneladas no ano de 2000. Todavia, devido ao acelerado crescimento econômico daquele

país, em 2006 a produção de cinzas sofreu um aumento de 65% em relação a 2000 [28].

No Brasil, as principais reservas de carvão mineral estão situadas nos Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná e São Paulo, em ordem decrescente, possuindo um total de 20,9 bilhões de toneladas de carvão. A maior parte do carvão mineral é consumida pelas termelétricas do Sul, gerando um grande volume de cinzas, sobre o qual estima-se uma disponibilidade da ordem de 3 milhões de toneladas/ano [6].

Historicamente, as cinzas começaram a ser adicionadas na fabricação de cimento Portland, a partir de 1970 na França, Itália e Inglaterra e em 1980 na Alemanha. No Brasil, a primeira planta de fabricação de cimento a usar cinzas foi a S. A. Ind. Reunidas Matarazzo, em 1969 [7].

4.3.2.2.1 Geração de Cinzas

Existem basicamente três diferentes tipos de processos para a geração de cinzas, que são [7]:

- ⇒ **Combustão em Câmara de Fusão:** temperatura de combustão entre 1600°C e 1700°C, com fusão e subsequente resfriamento (em banho de água) das cinzas. Com o resfriamento rápido, as cinzas possuem elevado teor de componentes vitrificados (amorfos), com pequena quantidade de espécies cristalinas, como o quartzo, mullita, anidrita. Conseqüentemente, as cinzas apresentam alta reatividade (cerca de 90-95% da sílica é ativa), predominantemente com formato esférico, superfícies lisas e distribuição homogênea;
- ⇒ **Combustão a Seco com Tiragem Artificial:** temperatura da fornalha entre 1200°C e 1300°C, com formação de 10 a 15% de cinza pesada enquanto a porção restante (cinza volante) é arrastada pela corrente de gases e recolhida nos precipitadores de pó. Em relação ao processo anterior, estas cinzas apresentam

de 60 a 70% de componentes vitrificados (reativos), são mais grosseiras e com maior proporção de componentes cristalinos irregulares.

- ⇒ **Sistema de Combustão em Leito Fluidizado com Ar/Gás Circulante:** temperatura da câmara de combustão entre 800°C e 1000°C, não ocorrendo a fusão das cinzas, com formação pequena de componentes esféricos e vitrificados (cerca de 30 a 40%). As cinzas são formadas por cerca de 70% de minerais inertes (cristalinos), não esféricos e irregulares.

4.3.2.2.1.1 Geração de Cinzas na Alumar

Diversas etapas do processo Bayer necessitam de vapores, que são produzidos em caldeiras alimentadas com carvão mineral. Hoje, a alimentação do carvão nas caldeiras da Alumar é feita por quatro alimentadores-espalhadores e a queima se processa, parte em suspensão (partículas finas), parte sobre a grelha rotativa. A caldeira utilizada na Alumar é do tipo *Combustão a Seco com Tiragem Artificial*.

A caldeira utilizada atualmente possui baixa eficiência de queima, gerando cinzas volantes com altos teores de carbono (aproximadamente 50%).

As cinzas volantes procedentes do fundo dos ciclones, do aquecedor de ar e dos filtros manga são recolhidas em tanques específicos conhecidos como moegas, sendo que apenas as cinzas dos ciclones têm opção para reinjeção na fornalha. Neste ponto as cinzas ainda têm um teor de carbono que pode ser aproveitado em termos de energia.

Devido ao aumento do teor de cinzas nos últimos anos, e também a mudanças no carvão de alimentação, desde 2002 tornou-se necessário drenar o excedente das cinzas não suportado pelo sistema de reinjeção. Na linha de reinjeção de cinzas dos ciclones existe uma bifurcação através da qual o material pode ser coletado via caminhões. Daí, as cinzas seguem para o Pátio de cinzas.

As cinzas drenadas pelo sistema automático seguem para o Silo de Cinzas, e de lá também são coletadas de caminhão, indo para o Pátio de Cinzas (Figura 4.14).

Devido ao alto teor de carbono (cerca de 50%) as cinzas volantes são vendidas a uma cimenteira que as emprega como substituinte secundário de combustível no forno de clínquer. Todavia, as cinzas pesadas devido as suas características diferentes, como teor de carbono da ordem de 4,0% apenas e formato granular, não alcançam o mesmo mercado e são atualmente depositadas em aterro.

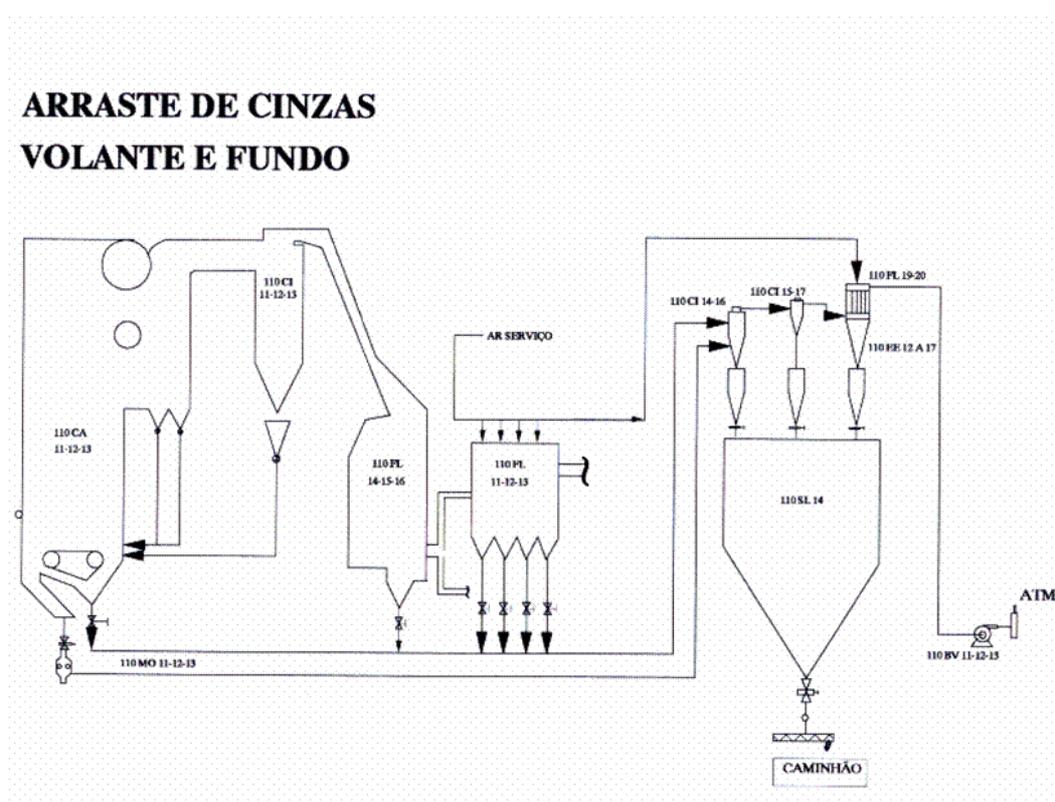


Figura 4.14 Fluxograma da caldeira com destaque aos fluxos de arraste das cinzas na unidade da Alumar.

4.3.2.2.2 Características Química, Física, Morfológica e Mineralógica das Cinzas

A composição das cinzas depende dos seguintes fatores: composição do carvão, do grau de beneficiamento e moagem do carvão, tipo e projeto de operação da caldeira e do sistema empregado para a extração e manuseio das cinzas [6].

A composição química das cinzas depende diretamente da constituição química do carvão, que por sua vez depende da origem e da natureza dos seus constituintes. As cinzas são basicamente formadas de materiais silicosos ou sílico-aluminosos, com predominância de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 e com componentes minoritários como K_2SO_4 , Na_2SO_4 , CaSO_4 , K_2O , Na_2O , CaO , MgO , SO_3 , F, Cl, carbono, metais pesados e etc [7].

A Classificação de cinzas volantes, estabelecida pela ASTM C 618-94a, está relacionada com a origem do carvão mineral usado. Recebe classificação F, as cinzas volantes que possuem na sua composição predominantemente sílica e são originadas da queima de carvão betuminoso. Essas cinzas volantes são as mais comuns [9].

Por outro lado, as cinzas oriundas dos carvões sub-betuminosos e lignita, que são ricas em cal (CaO) são classificadas como Classe C [9].

A ASTM C 618-94a normaliza a composição das cinzas segundo os requisitos: teor mínimo de 70% de sílica, alumina e óxido de ferro; no máximo 5% de SO_3 ; perda ao fogo de até 5%, e um teor máximo de álcalis (em equivalente de Na_2O) de 1,5% [13].

A Cinza volante normalmente é constituída de partículas esféricas e possui uma grande finura, com diâmetro na faixa de $1\mu\text{m}$ e $100\mu\text{m}$ e área superficial Blaine da ordem de 250 a $600\text{ m}^2/\text{kg}$ [13].

Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura mostram que as cinzas possuem as seguintes formas [7]:

- a) partículas amorfas na forma de aglomerados pequenos, esféricos e homogêneos, com tamanho médio de 1 a 20 μm , denominados “Esferólitos”;
- b) aglomerados heterogêneos composto de esferólitos, com tamanho de 20 a 400 μm , denominado Plerosfera;
- c) aglomerados cristalinos com partículas irregulares (10 a 100 μm);
- d) e com pouca frequência, as cinzas possuem partículas esféricas ocas (cenosfera).

Alguns componentes de sílica ou sílico-aluminoso das cinzas são constituídos de cristais instáveis e extremamente reativos, pois o arranjo cristalino do SiO_2 e do Al_2O_3 estão de forma desordenada, conferindo um alto grau de liberdade para o SiO_2 principalmente [7]. Em contrapartida, a fase cristalina das cinzas apresenta SiO_2 e Al_2O_3 com baixo grau de liberdade e, portanto com baixa reatividade (fração inerte), como os cristais de quartzo, mulita, hematita, magnetita, ilita, anidrita, cristobalita e etc. O carbono, o Fe_2O_3 e o Fe_3O_4 por serem estáveis em solução alcalina não participam das reações pozolânicas, agindo na maioria das vezes de forma negativa, pois precipitam na superfície dos esferólitos das cinzas, bloqueando o contato da fase reativa com o hidróxido de cálcio [7].

De uma forma geral, quanto maior a concentração da fase vítrea na cinza, maior será a sua reatividade frente ao hidróxido de cálcio e conseqüentemente melhor será a atividade pozolânica do material [7].

4.3.2.2.3 Moagem das Cinzas

Os materiais pozolânicos em geral, quando reduzidos a partículas muito finas, passam a apresentar a propriedade de ligante hidráulico [9]. No caso das cinzas, a moagem é importante para reduzir a variabilidade granulométrica desse material, considerando que a mesma é formada de aglomerados de partículas.

Segundo Farenzena [7], os principais objetivos da moagem das cinzas são:

- Otimização da fração ativa;
- Liberação dos esferólitos pela trituração da plerosfera, acarretando no aumento da fração superfina para posterior aumento da superfície específica efetiva;
- Ativação da superfície das cinzas, pela remoção do depósito (capa) de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e compostos de sulfatos da superfície dos esferólitos. Essa capa dificulta ou inibe a reação da fase ativa com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$);
- Quebra da plerosfera e cenosfera, melhorando a trabalhabilidade das argamassas e concretos de cimento. Devido às características morfológicas da plerosfera e da cenosfera, estas se comportam como “esponjas” durante a preparação da argamassa, absorvendo muita água e com isso proporcionando um significativo aumento percentual de água de amassamento para manutenção da plasticidade e consistência ótima de trabalho.
- Obtenção de uma fração granulométrica super fina, com Blaine de aproximadamente 500-550 m^2/kg .

4.4 Uso de Resíduo de RB e Cinzas na Fabricação de Cimento Portland

4.4.1 Resíduo de Bauxita como Aditivo Pozolânico

O RB contém componentes que combinados com a cal apresentam comportamento pozolânico, formando aluminato de cálcio hidratado e desenvolvendo altas resistências à compressão. No uso de RB como pozolana, foram citadas duas possibilidades [5]:

- 1) Adição direta de RB seco;
- 2) O RB é filtrado e tratado antes de ser misturado com a cal ou sulfatos.

Misturando simplesmente 70% de RB com 30% de CaO obteve-se um produto com resistência à compressão de 7 MPa [5]. Após 4 dias, observou-se nessa argamassa a formação das fases $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C_4AH_{13} e C_4AH_{11} . Após a adição de 10% de gipsita nessa formulação, o autor comenta que a resistência à compressão chegou a 15 MPa e que isso é devido à formação da estringita que é o produto da reação da alumina do RB com a gipsita.

Excelentes resultados de resistência à compressão, hidratação e durabilidade do cimento Portland foram encontrados utilizando-se RB calcinado a 600°C como aditivo pozolânico. Com a calcinação, ocorrem mudanças na área superficial e na composição mineralógica do RB, alcançando a sua máxima reatividade. Nesse estudo, testaram-se adições de 30 a 50% de RB calcinado e o melhor resultado encontrado para resistência à compressão foi de 30%. Nas avaliações em ambientes salinos (água do mar) e ácidos, o cimento apresentou boa resistência a ataques [5].

Pera et al. [22] avaliaram o desempenho da resistência à compressão aos 2, 7, 28 e 90 dias de formulações de cimento Portland misturadas com 10, 20 e 30% de RB calcinado a temperaturas de 600 a 800°C . Os autores mostraram que a calcinação em temperaturas de até 700°C do resíduo de bauxita, a atividade pozolânica dos materiais com 10 e 20% do resíduo foi satisfatória, com valores médios de resistência à compressão de 2, 7, 28 e 90 dias de 35, 52, 58 e 60 MPa, respectivamente. Quando o resíduo de bauxita foi calcinado acima de 750°C , houve uma drástica redução na resistência inicial do cimento com 20,0% de resíduo. Isso pode ser devido à presença do CaO, o qual apareceu da descarbonatação da calcita (CaCO_3) nessa temperatura. O CaO consome a água do meio para gerar o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), o que prejudica o processo de formação das fases hidratadas do cimento Portland. Uma forma de contornar o problema e obter uma boa atividade pozolânica, foi a pré-hidratação do RB com 25% de água.

Coimbra et al. [23], trabalhando com uma relação água/cimento de 0,5 e adicionando 10% de RB (calcinado em 600°C) em cimento Portland CP-II, obteve uma argamassa com resistência à compressão entre 20 e 25 MPa aos 28 dias. Ao preparar a mesma argamassa, porém utilizando RB in natura, os autores relatam que a resistência à compressão foi reduzida para entre 10 e 15 MPa.

4.4.2 Cinzas Volantes na Fabricação do Cimento Portland

Na produção de cimento é freqüentemente empregado o uso de cinzas (Classe F), devido a sua propriedade pozolânica, sendo adicionado em conjunto com o clínquer e o gesso. Essa adição é perfeitamente viável, obtendo-se vantagens financeiras e muitas vezes técnicas dependendo do tipo de cimento [13].

Segundo as normas brasileiras, é permitido adições de até 5% em massa de cinzas ao cimento Portland Comum (CPI-S), de 6 a 14% ao cimento Portland Composto (CP II – Z), 15-50 % ao cimento Portland Pozolânico (CP IV) [6].

Um material pozolânico é constituído de compostos silicosos ou silico-aluminosos que possuem pouca ou nenhuma propriedade cimentante, porém quando finamente divididos e na presença de água reagem lentamente à temperatura ambiente com o hidróxido de cálcio, formando compostos hidratados com propriedades cimentícias [10].

A característica cimentícia do cimento Portland Comum ocorre pela reação de hidratação entre a alita (C_3S) e a água (H). Já as características cimentícias do cimento Portland Pozolânico acontece pela reação entre o material pozolânico e a Portlandita ($Ca(OH)_2$) que é liberada durante a reação de hidratação do clínquer Portland. A reação da pozolana com o hidróxido de cálcio é chamada de reação pozolânica [6]. Abaixo, seguem as reações de hidratação e pozolânica:

Cimento Portland (Reação Rápida)



Cimento Portland Pozolânico (Reação Lenta)



As vantagens técnicas principais do cimento pozolânico em relação ao Portland comum, são [7, 12]:

- 1) A reação pozolânica é lenta e por conseqüência a energia liberada e o desenvolvimento da resistência mecânica também ocorrerão lentamente. Assim sendo, o cimento pozolânico se caracteriza por ser de baixo calor de hidratação;
- 2) Na reação pozolânica, o hidróxido de cálcio é consumido, o que representa uma contribuição importante para a durabilidade da pasta endurecida em ambientes ácidos;
- 3) A reação pozolânica tem impacto direto no refinamento de poro e do grão do cimento, aumentando a resistência química e durabilidade da pasta de cimento e reduzindo a permeabilidade do concreto que utilizará o cimento pozolânico.
- 4) Cimentos pozolânicos tem baixa relação CaO/SiO_2 e, portanto, baixa assimilação de íons alcalinos (OH), que são agressivos à sílica ativa dos agregados. Devido a esse fato, os cimentos pozolânicos são comumente conhecidos como inibidores da reação álcali-agregado.

4.4.3 Resíduo de Bauxita em Clinquer Portland

Adicionando-se 3,5% de RB no clínquer Portland verificou-se que as composições química e mineralógica, microestrutura e a resistência mecânica, comparadas com as mesmas características de uma composição típica de clínquer, não foram afetadas. Tsakiridis [21] mostrou que, por meio de testes físicos e mecânicos, a adição de RB não apresenta impacto negativo na qualidade do clínquer produzido [17]. No trabalho de Maneesh et al. [24], testando diversas misturas de RB + Bauxita + Cal + Cinzas + Gipsita, mostrou-se que é viável produzir cimentos especiais de qualidade comparável ao do cimento Portland, para o que a resistência mecânica após 28 dias foi atendida consistentemente. As condições ótimas encontradas nesse trabalho foram misturas de 30-35% de RB + 15-20% de Bauxita + 7,5-10% de Gipsita + 45-50% de Cal [23]. Os autores mostram que as fases formadas durante a clínquerização dependeram da quantidade de gipsita. Com adição de 7,5%, as fases principais formadas eram $C_4(A,F)_3SO_3$, C_4AF e C_2F , e quando foi aumentada para 12,5% às fases majoritárias formadas foram $C_4(A,F)_3SO_3$ e TiO_2 . A presença de TiO_2 no $C_4A_3SO_3$ aumentou o desenvolvimento de resistência da pasta de cimento.

O RB é utilizado na produção de cimento Portland como fonte de óxido de ferro ou de alumina para a farinha, no entanto, modifica um pouco a microestrutura do clínquer [18].

Para manter a fase líquida do clínquer, o uso de RB ficaria limitado, permitindo no máximo de 8 a 10% de adição, caso não se use argila na formulação. Os altos teores de álcalis no RB também limitam a quantidade de RB no cimento [5].

Chandra [5] comenta uma patente de um grupo de pesquisa que utilizando uma mistura de RB e calcário, obtiveram-se dois produtos simultâneos: alumina e cimento Portland. A tecnologia se baseia na sinterização da mistura em um forno rotativo para um posterior tratamento com soda caustica. Ao utilizar essa tecnologia, a fábrica de Cimento Groszowice produziu 50.000 ton de alumina e 500.000 ton de cimento.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Este projeto contempla a avaliação sistêmica de dois tipos de resíduos sólidos oriundo da produção de alumínio, sendo eles, o resíduo de bauxita (RB), e a cinza pesada (CP) para aplicações na indústria do cimento.

5.1 Caracterização dos Resíduos

5.1.1 Amostragem

Utilizou-se a norma ABNT NBR 10007 (Associação Brasileira de Normas Técnicas: Amostragem de Resíduos Sólidos) como referência para a amostragem dos resíduos.

No caso das cinza, em função do material estar disposto em forma de pilhas, retirou-se amostras de três seções (topo, meio e base), nas quais foram coletadas quatro alíquotas equidistantes em cada uma delas. Já para a amostragem do resíduo de bauxita, dividiu-se a área de disposição em uma rede quadriculada imaginária, de onde se retiraram as amostras de maneira que as variações do perfil fossem representativas.

5.1.2 Técnicas Experimentais

As técnicas experimentais empregadas ao longo deste projeto de dissertação para obtenção das características dos resíduos estudados estão descritas individualmente nas seções que seguem e foram escolhidas com base nas recomendações descritas no trabalho de John e Ângulo [8]. Para a realização das análises foram utilizados os equipamentos do laboratório da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP).

5.1.2.1 Composição Química

A determinação da composição química dos materiais foi realizada por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios X, modelo RIX-2000, (Figura 5.1). As amostras foram moídas em um moinho revestido com carbetto

de tungstênio, misturadas a um sal fundente (tetraborato de lítio), fundidas, resfriadas na forma de pastilha e, então, colocadas no equipamento para análise. A calibração do aparelho de fluorescência é realizada a cada 6 meses a partir de padrões de Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O e K_2O .



Figura 5.1 Espectrômetro de fluorescência de raios X

5.1.2.2 Fases Cristalinas

A técnica de difração de raios X foi utilizada para a determinação das fases cristalinas presentes nos resíduos estudados. Esses materiais foram moídos em um moinho de carbeto de tungstênio (modelo Pulverisette II, marca Fritsch) até uma granulometria menor do que $45\mu\text{m}$ e avaliados em um equipamento modelo Siemens D5005 (Figura 5.2), com filtro de níquel e tubo de cobre, operando com 20mA, 40kV e 2θ variando de 5° a 75° .

Os difratogramas obtidos foram automaticamente comparados com as fichas do “International Centre for Diffraction Data File” através do software Difrac Plus (Bruker Instruments).



Figura 5.2 Difratômetro de raios X

5.2 Preparação e Caracterização de Cimento Pozolânico com Resíduos

Nesse estudo avaliaram-se todas as possibilidades de uso desses resíduos no processo de fabricação de cimento Portland. Para isso, prepararam-se formulações de cimento aplicando os resíduos como aditivo pozolânico ou como parte da composição do clínquer.

5.2.1 Preparação das Amostras

Primeiramente, as amostras de RB e Cinza foram secas por 24 horas em estufa a 110°C, sendo em seguida britadas e pulverizadas em equipamentos da marca Renard (Figura 5.3). Por fim, as mesmas foram moídas em um moinho de bolas com capacidade para 10 kg.

A amostra de RB moída foi dividida em duas partes, das quais uma foi calcinada a 600°C por 8 horas em uma mufla elétrica.

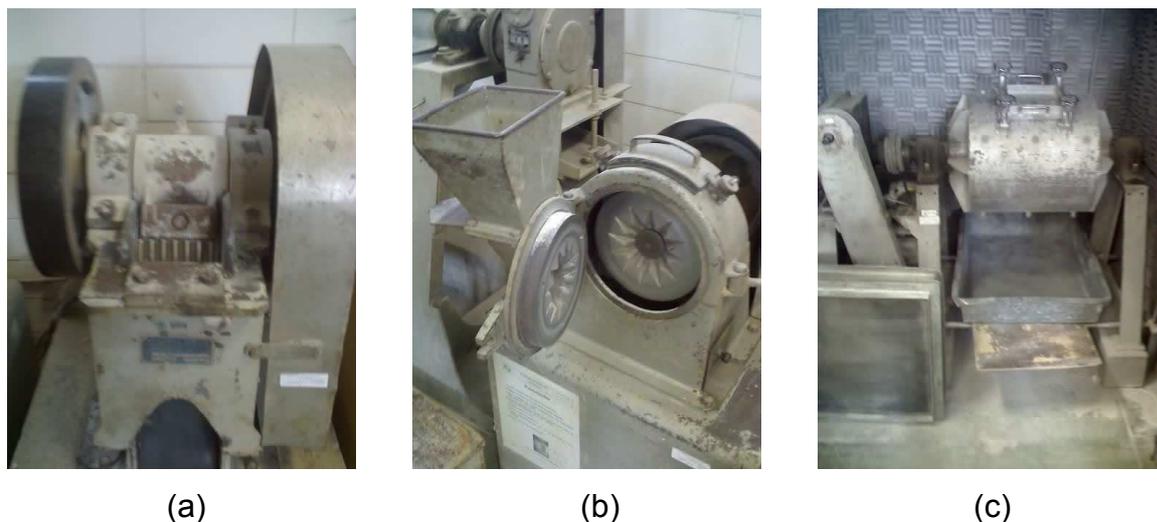


Figura 5.3 Equipamentos empregados na preparação das amostras de RB e CP. (a) britador; (b) pulverizador de impacto e (c) moinho de bolas.

5.2.2 Determinação da Atividade Pozolânica dos Resíduos

As amostras (RB, RB calcinado e CP) preparadas no tópico 5.2.1 foram submetidas aos testes de atividade pozolânica com cimento e com cal, segundo as normas NBR 5752/92 e NBR 5751/92, respectivamente.

Para a determinação do **índice de atividade pozolânica com cal** moldaram-se três corpos de prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro por 10 mm de altura, de acordo com a NBR 5751/92. A argamassa foi preparada na seguinte proporção mássica: 55% de areia, 6,0 % de cal, 15,0% de pozolanas (RB, RB calcinado ou CP). Já a quantidade de água adicionada foi determinada com base no índice de consistência da argamassa segundo a norma NBR 7215 (Tabela 5.1). Após esta etapa, compactou-se a argamassa no molde manualmente, com o auxílio de um “socador”. O molde foi levado a uma câmara úmida à 21°C, por 24 horas. Em seguida, o molde foi fechado na parte superior com silicone e após 24 horas o corpo-de-prova foi desmoldado e colocado em um tubo de PVC fechado nas extremidades, sendo levado à estufa a 40°C. Por fim, realizaram-se o capeamento do corpo-de-prova com enxofre e o ensaio de resistência à compressão uniaxial, em equipamento Toni Comp II, com capacidade para 30 toneladas (Figura 5.4).

O índice de atividade pozolânica em cal foi calculado a partir da média dos valores de resistência à compressão das argamassas curadas por 7 dias.

Tabela 5.1 Composição das argamassas produzidas a partir do RB, RB calcinado e CP

Composição das Argamassas				
Amostra	Massa dos Materiais (g)			
	Areia	Cal	Pozolana	Água ⁽¹⁾
RB	936,0	104,0	235,7	210,0
RB Calcinado	936,0	104,0	260,7	416,0
CP	936,0	104,0	266,2	414,0

⁽¹⁾ Quantidade de água necessária para produzir argamassas com índice de consistência de 225 ± 5 mm, determinada de acordo a NBR 7215.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.4 Determinação da atividade pozolânica em cal. (a) equipamentos para a moldagem da argamassa; (b) moldes dentro da câmara úmida e (c) ensaio de resistência à compressão dos corpos - de- prova.

Para a determinação do **índice de atividade pozolânica com cimento**, produziram-se as argamassas misturando as pozolanas (RB, RB calcinado ou CP) com cimento Portland Comum (CP I-S), Areia, e água (Tabela 5.2). Como referência preparou-se uma argamassa com apenas CP I-S, areia e água. No total, foram manufaturados três corpos de prova cilíndricos de 50 mm de

diâmetro por 100 mm de altura, de acordo com as recomendações da NBR 5752/92, compondo a *argamassa A*, e outra substituindo-se 35% do volume do cimento pela pozolana, *argamassa B*.

Como etapa final, mediu-se a resistência à compressão dos corpos-de-prova. O resultado foi dado em porcentagem, através do índice de atividade pozolânica (I_A) comparando os valores de resistência à compressão do corpo-de-prova da argamassa B (R_{CB}) com o corpo-da-prova da argamassa A como referência (R_{CA}), rompidos aos 28 dias de idade. A expressão que define I_A é dada a seguir:

$$I_A(\%) = 100 \times \frac{R_{CB}}{R_{CA}} \quad (5.1)$$

Tabela 5.2 Composição das argamassas produzidas a partir do RB, RB calcinado e CP

Composição das Argamassas				
Amostra	Massa dos Materiais (g)			
	CPI-S	Areia	Pozolana	Água ⁽¹⁾
Cimento CP I-S - A	312,0	936,0	-	167,0
RB - B	202,8	936,0	89,0	172,0
RB Calcinado - B	202,8	936,0	98,4	221,0
CP - B	202,8	936,0	100,5	237,0

⁽¹⁾ Quantidade de água necessária para produzir argamassas com índice de consistência de 225 ± 5 mm, determinada de acordo a NBR 7215.

5.2.3 Preparação de Cimentos Pozolânicos

Os resíduos que tiveram índice de atividade pozolânica com cal e cimento de acordo com as exigências da norma NBR 12653/92 (Materiais Pozolânicos) foram misturados com um cimento CPI-S (cimento padrão fornecido pela Associação Brasileira de Cimento Portland) nas quantidades de 6%, 14%, 30% e 50% de modo a produzir os cimentos CP II-Z e o CP IV.

A preparação de cimentos com RB e CP como aditivos pozolânicos pode ser resumida no fluxograma da Figura 5.5.

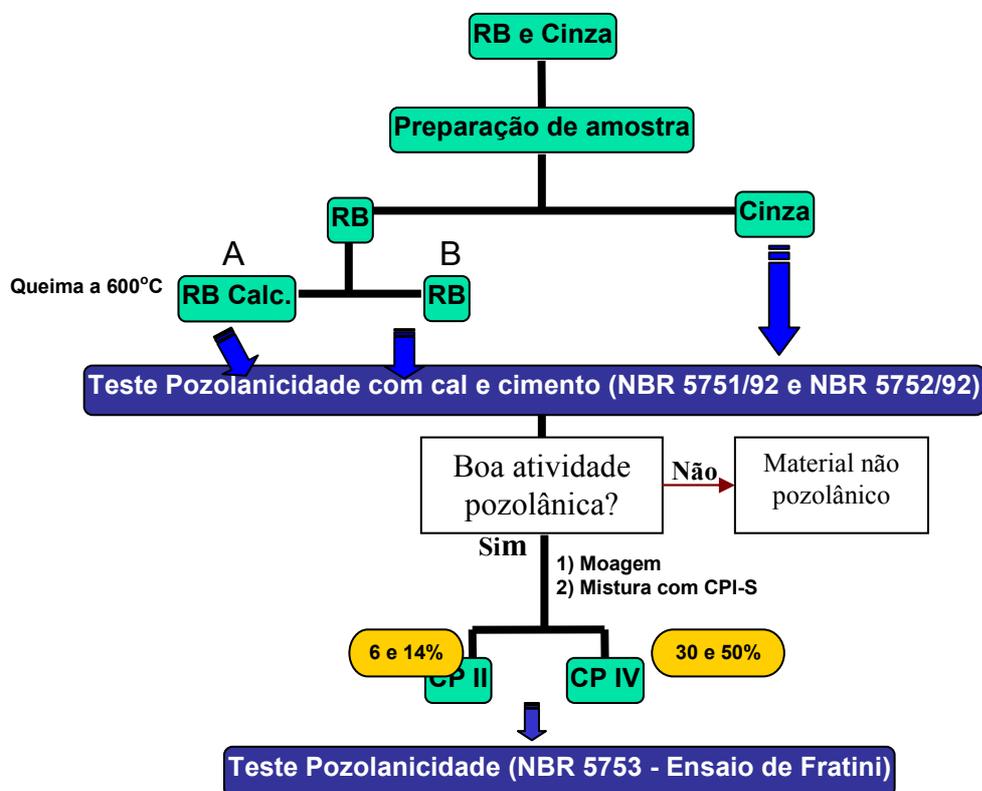


Figura 5.5 Fluxograma de preparação de cimento com RB e CP como pozolanas

5.2.4 Determinação da Atividade Pozolânica dos Cimentos Produzidos (Ensaio de Fratini)

Os cimentos produzidos no tópico 5.2.3 foram submetidos ao ensaio de Fratini tendo como referência a norma NBR 5753. O **ensaio de Fratini** foi realizado através de análises titulométricas. Primeiramente pipetou-se 100 mL de água deionizada e transferiu-a para um Erlenmeyer com tampa, deixando-o em estufa a 42°C por uma hora. Acrescentou-se 20g da amostra dos cimentos produzidos e procedeu-se a homogeneização. Deixou-se repousar em estufa a 42°C por 7, 14 e 28 dias. Em seguida realizou-se uma filtração a vácuo e separou-se uma alíquota de 50 mL, que primeiramente foi titulada com HCl 0,1

N e depois com EDTA 0,02 M, empregando-se como indicadores o alaranjado de metila e o azul de hidroxinaftol, respectivamente. As quantidades gastas de HCl e EDTA na titulação foram utilizadas para posicionar os correspondentes pontos no gráfico de Fratini.

5.3 Caracterização dos Cimentos Pozolânicos Produzidos

Cada um dos ensaios foi criteriosamente selecionado com base em uma extensa revisão da literatura e reproduzem, portanto, as principais solicitações a que os cimentos estão submetidos durante o uso.

Para a realização dos ensaios utilizaram-se os equipamentos do Centro de Tecnologia do Cimento, da Associação Brasileira de Cimento Portland.

Os ensaios empregados nas caracterizações físico-mecânicas dos cimentos foram os seguintes:

↪ Finura

Segundo Neville [13], a finura é uma propriedade fundamental do cimento, de modo a assegurar que o cimento não contenha partículas grandes, as quais desempenhariam de forma pouco efetiva no processo de hidratação e evolução da resistência.

Para a determinação da finura utilizou-se a norma NBR 11579/91. Inicialmente, colocou-se cerca de 50g do cimento sobre uma peneira padrão com abertura de 0,075 mm (+#200). Em seguida, realizou-se o peneiramento manual até que o peso do cimento, que passa durante um minuto de peneiramento contínuo, fosse inferior a 0,05g.

A finura do cimento foi determinada pelo índice de finura, que é o teor de material retido na peneira de 0,075 mm. O resultado é expresso em porcentagem e foi calculado empregando-se a seguinte expressão:

$$F = \frac{R}{P} \times 100 \quad (5.2)$$

Onde:

F = índice de finura do cimento, em porcentagem;

R = resíduo de cimento na peneira de abertura de 0,075 mm, em gramas;

P = peso inicial do cimento (50 g).

➤ Área Específica

A determinação da área específica pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine) foi empregada com base na norma NBR NM 76/98.

Para a medida da finura Blaine utilizou-se o equipamento Blaine Star, da marca Wasagchemie, Sythen GmbH / Messtechnik / ZEB (Figura 5.6).

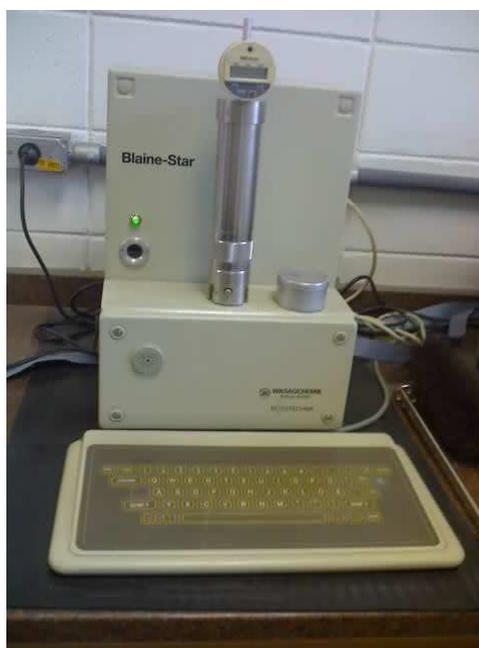


Figura 5.6 Aparelho de Blaine empregado para a determinação da área específica.

➤ Massa Específica

A massa específica dos resíduos foi mensurada com o auxílio do Frasco de Le Chatelier e as recomendações da norma NBR NM 23/01 (Figura 5.7).



Figura 5.7 Frasco de Le Chatelier

➤ Pasta de Consistência Normal

Com base na norma NBR 43/03, produziram-se pastas de cimento com consistência normal, sendo que as mesmas foram empregadas nos ensaios de tempo de pega e expansibilidade.

Para medir a consistência das pastas utilizou-se a sonda de Tetmajer, com a qual o índice de consistência encontrado foi de 6 mm.

➤ Tempo de Pega

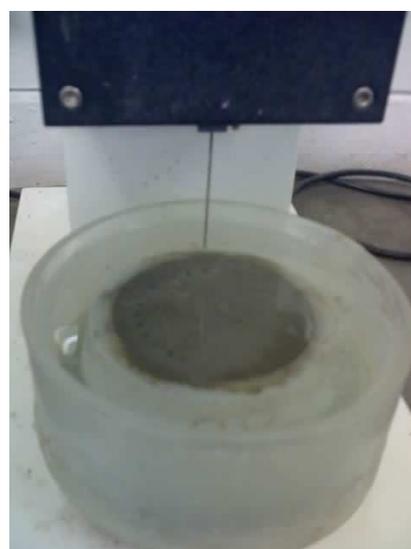
“Pega” é o termo usado para referência ao enrijecimento do cimento, no qual, a pasta de cimento passa do estado fluido para o estado rígido [13]. O fenômeno da pega é explicado na literatura por uma gama de reações dos compostos do cimento, sendo, no entanto, iniciado pelas reações de hidratação das fases C_3A e C_3S [9].

Para a determinação do tempo de pega do cimento empregou a NBR NM 65/03. Dessa forma, preparou-se uma pasta de cimento com quantidade de

água na medida para atingir a consistência normal na etapa de amassamento. Após o enchimento do molde, com o auxílio do aparelho de Vicat mediram-se os tempos de início e fim de pega (Figura 5.8). Considerou-se como início da pega o momento em que pasta estava suficientemente enrijecida para que a agulha não penetrasse mais do que uma distância de 1 mm do fundo do molde. O fim de pega foi determinado a partir do instante em que se lançou a água de amassamento ate o momento em que a agulha não deixou impressões apreciáveis na superfície da pasta.



(a)



(b)

Figura 5.8 Determinação do tempo de pega. (a) e (b) aparelho de Vicat.

➤ Expansibilidade

Para uma boa durabilidade da pasta de cimento endurecida é primordial que não ocorram expansões indesejáveis na pasta de modo a degradá-la [13]. Essa expansão pode ser causada pela hidratação de fases não reagidas do cimento, como CaO, MgO e o sulfato de cálcio livres [13].

A determinação da expansibilidade foi feita através do ensaio de Le Chatelier com base na norma NBR 11582/91, que é o método mais indicado para detectar a expansibilidade do cimento devido à presença de CaO livre. O aparelho de Le Chatelier consiste basicamente de um cilindro de latão com 30

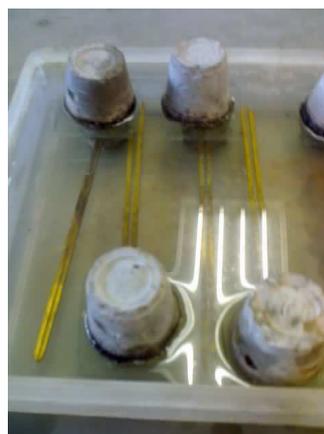
mm de diâmetro, 30 mm de altura e 0,5 mm de espessura, fendido segundo uma geratriz e ao qual, de cada lado da fenda há uma haste do mesmo material, com 150 mm de comprimento e extremidade em bisel (Figura 5.9).

Para a realização do ensaio, o cilindro foi cuidadosamente preenchido com uma pasta de consistência normal e colocado sobre uma placa de vidro. Após a moldagem, o conjunto foi imerso em um tanque de água potável e mantido à temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ por 12 horas. Logo após, o conjunto foi encaminhado para o ensaio a quente.

O resultado do ensaio a quente foi medido pelo afastamento das extremidades da agulha de Le Chatelier, em milímetros. Para a expansibilidade final, adotou-se a média aritmética de três determinações.



(a)



(b)

Figura 5.9 Ensaio de expansibilidade. (a) agulha de Le Chatelier; (b) moldes imersos em água potável a 23°C .

➤ Resistência à Compressão

Considerando o fato do cimento ser frequentemente empregado para fim estrutural, o ensaio de resistência à compressão é fundamental para estes tipos de materiais.

O ensaio de resistência à compressão uniaxial foi realizado de acordo com a norma NBR 7215/96. Como resumo da parte experimental, moldou-se 3

corpos-de-prova cilíndricos para as idades de 3, 7 e 28 dias, os quais foram capeados com enxofre antes da realização do ensaio (Figura 5.10). Para o cálculo da resistência final, adotou-se a média aritmética de três determinações.

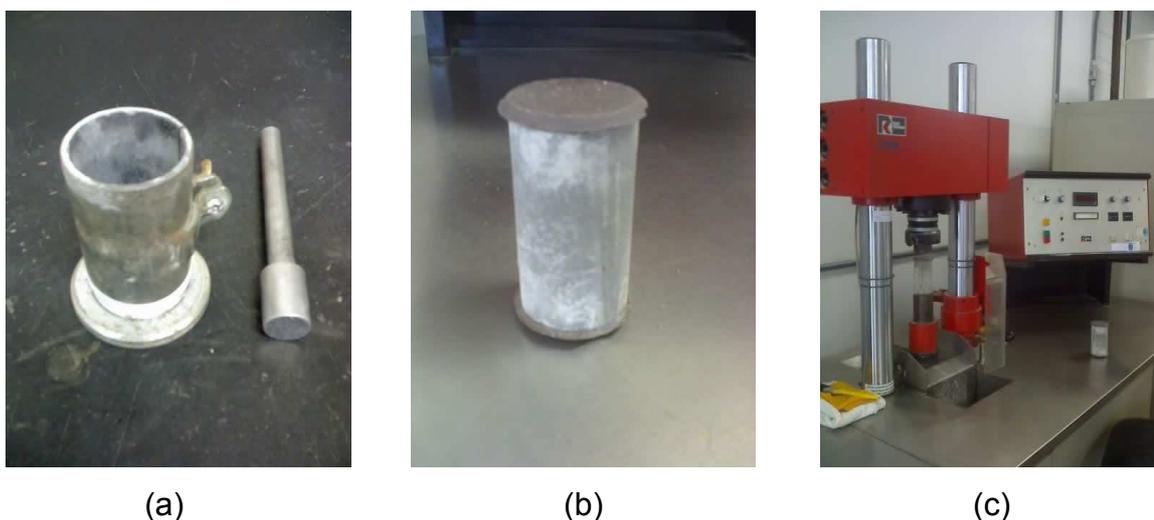


Figura 5.10 Determinação da resistência à compressão. (a) equipamentos para a moldagem da argamassa; (b) corpo-de-prova capeado com enxofre e (c) medida de resistência à compressão dos corpos - de- prova.

Os ensaios físico-mecânicos realizados nos cimentos CP II-Z e CP IV produzidos com os resíduos podem ser compreendidos no fluxograma da Figura 5.11.

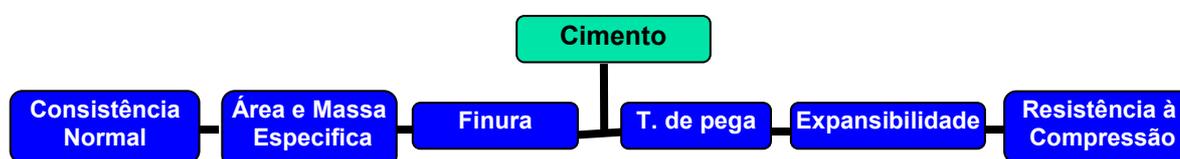


Figura 5.11 Fluxograma de caracterização físico-mecânica dos cimentos CP II-Z e CP IV produzidos

5.4 Preparação e Caracterização de Clínquer Portland com RB

5.4.1 Matérias-Primas

As matérias-primas utilizadas nesse trabalho foram: Calcário Especial Jundu, Areia Quartzosa Industrial Jundu, Argila São Simão e RB da Alcoa, unidade de Poços de Caldas-MG.

5.4.2 Preparação

Por motivo de comparação dos resultados, a produção do clínquer foi realizada em dois laboratórios: laboratório do Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM), que fica localizado no Departamento de Engenharia de Matérias da UFSCar, e no laboratório da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP).

5.4.2.1 Laboratório do GEMM (UFSCar)

Para a formulação do clínquer, utilizou-se uma planilha eletrônica desenvolvida pelo grupo, ilustrada na Figura 5.12. Nessa planilha, adicionou-se a formulação em termos de óxidos de um clínquer comercial e a análise química das matérias-primas disponíveis. Calcularam-se, então, as quantidades necessárias de cada matéria-prima para se obter as quantidades de óxidos desejadas para produção do clínquer. A formulação obtida é mostrada na Figura 5.12.

- Fator de Saturação de Cal, FSC = 90 a 92;
- Módulo de Sílica, MS = 1,8 a 2,0;
- Módulo de Alumina, MA = 0,8 a 1,0.

Tabela 5.3 Dosagem da farinha no laboratório do GEMM.

Materiais	Massa (g)	Quantidade (%)
RB	1,214	12,14
Areia	0,987	9,87
Argila	0,226	2,26
Calcário	7,572	75,72
Total	10,00	100

A mistura, denominada farinha foi dividida em duas alíquotas sendo que em cada amostra aplicou-se diferentes métodos de queima e resfriamento. Segue abaixo os detalhes de cada procedimento empregado:

⇒ **Queima a 1450°C e resfriamento lento:** a farinha foi colocada em um cadinho de ZAS (zircônia-alumina-sílica) da marca IGCB, e foi realizada uma queima em forno Lindberg, segundo a curva da Figura 5.13. A taxa de aquecimento utilizada foi de 3°C/min e a máxima temperatura atingida foi de 1450°C. A partir da Figura 5.13 observa-se que o clínquer produzido permaneceu cerca de duas horas e 30 minutos na faixa de temperatura entre 1000 e 1450° C. As condições adotadas são adequadas para o sistema atingir o equilíbrio químico visto que em fornos industriais que possui pré-aquecedor e pré-calcinador para a mesma faixa de temperatura o tempo de residência do clínquer é menor que 30 minutos. Ainda na Figura 5.13 nota-se que a taxa de resfriamento do clínquer adotada no intervalo de 1450°C a 900°C foi de 10°C/min. Como o forno não possuía controle de resfriamento em temperaturas inferiores a 900°C, o resfriamento em temperaturas baixas ocorreu devido às trocas térmicas do clínquer com

refratários do forno e o ambiente. No trabalho de Tenório [14], foi mostrado que para velocidade de resfriamento do clínquer de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, menos de 20% em peso da alita se decompõem, o que representaria menos de 5,0% de CaO livre presente. Dessa forma, a taxa de resfriamento adotado nesse trabalho está de acordo com as exigências mínimas de qualidade dos clínqueres produzidos em escala industrial, pois se espera que a quantidade de CaO Livre presente no clínquer seja inferior a 5,0%.

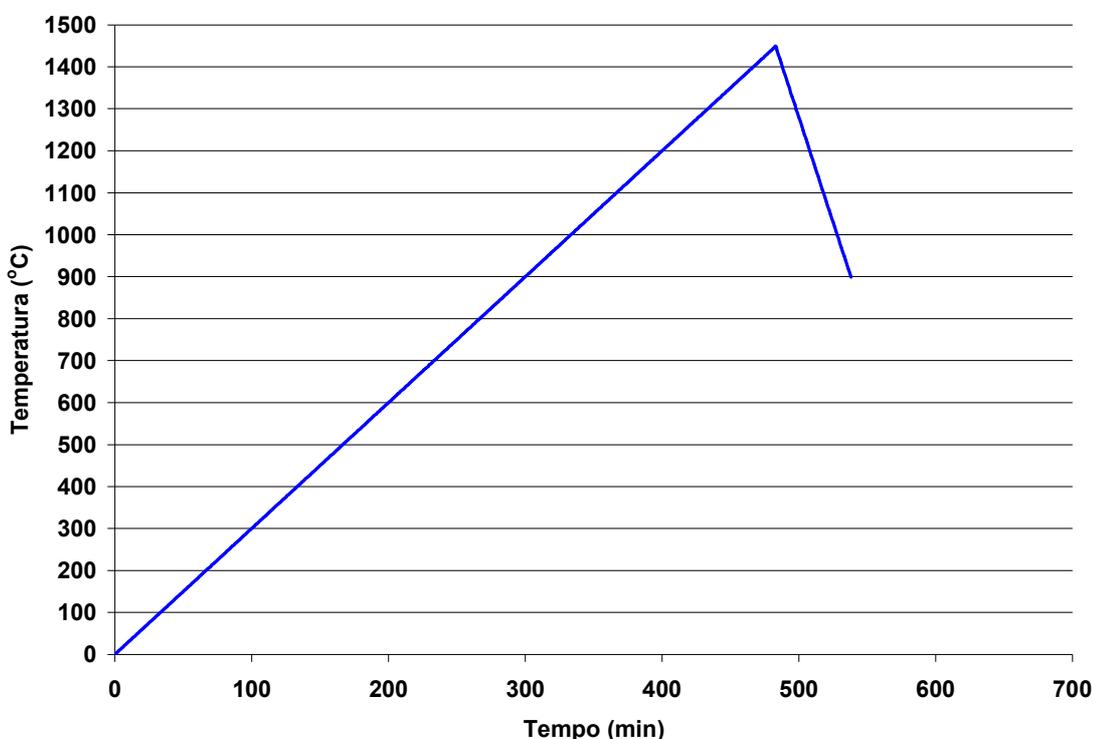


Figura 5.13 Curva de queima do clínquer.

O clínquer produzido apresentou coloração “cinza-claro”, como ilustrado na Figura 5.14, que é semelhante à cor do cimento Portland Comum. Além disso, esse material era poroso e friável. Em seguida, o clínquer foi moído no moinho excêntrico PULVERISETTE (Figura 5.15), por aproximadamente 10 minutos.



Figura 5.14 Pastilhas do clínquer Portland com RB após a queima a 1400 °C.



Figura 5.15 Moinho excêntrico, no qual o clínquer Portland de RB foi moído.

⇒ **Queima a 1450°C e resfriamento rápido:** utilizou-se como referência a metodologia empregada por Centurione [25]. Maringolo [12] comenta que esse ensaio representa uma aproximação mais realista do processo industrial de produção de clínquer (homogeneização e pré-calcinação da farinha, sinterização e resfriamento do clínquer), resultando em um produto com as fases minerais principais bem formadas. Todavia, diferenças entre os clínqueres (laboratorial e industrial) são esperadas, considerando que o clínquer laboratorial apresentará uma textura mais heterogênea do que o clínquer industrial, visto

que as condições laboratoriais não conseguem reproduzir adequadamente as condições térmicas e cinéticas de um forno rotativo [12]. Para a execução do ensaio, foram feitas pequenas “esferas” de 1,5 g com 2 cm de diâmetro, misturando-se a farinha com água. Para a queima da farinha e obtenção do clínquer, inicialmente, as esferas foram calcinadas à 600°C em um mufla elétrica, por 30 minutos, para realizar a descarbonatação do material. Na próxima etapa, procedeu-se à queima em temperatura de 1450°C por 15 minutos. Após a retirada do material da mufla, imediatamente, aplicou-se um jato de ar no clínquer de modo a reter as fases formadas em alta temperatura, pois segundo Tenório [14], o resfriamento rápido do clínquer evita a decomposição da alita em cal livre e belita. Na figura 5.16 pode-se observar as pelotas de farinha e clínquer de RB produzidas no laboratório.



Figura 5.16 (a) pelotas de farinha de RB; (b) pelotas do clínquer Portland com RB após a queima a 1450°C.

O fluxograma para a preparação do clínquer Portland no laboratório do GEMM é mostrado na Figura 5.17.

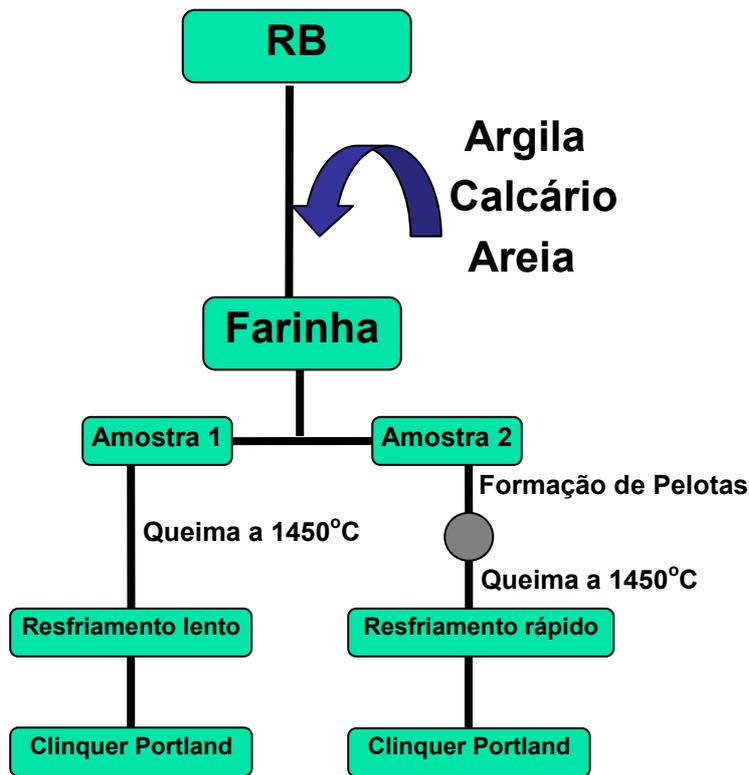


Figura 5.17 Fluxograma geral da preparação do clínquer de RB no laboratório do GEMM.

5.4.2.2 Laboratório da ABCP

Para a preparação do clínquer com RB, neste laboratório, utilizou-se também como referência a metodologia empregada por Centurione [25] já explicada na seção 5.4.2.1. Contudo nesse caso, a farinha foi preparada, moendo-se conjuntamente as amostras de RB, calcário, argila, areia e minério de ferro nos equipamentos mostrados na seção 5.2.1 até obter-se resíduo na peneira 75 μm inferior a 10%. Após esta etapa, as matérias-primas foram misturadas na proporção mostrada na Tabela 5.4, de modo a fixar os seguintes parâmetros químicos:

- Fator de Saturação de Cal, FSC = 97 a 98;
- Módulo de Sílica, MS = 2,3 a 2,4;
- Módulo de Alumina, MA = 1,7 a 1,8.

Tabela 5.4 Dosagem da farinha no laboratório da ABCP

Matérias-primas	Farinha (% em massa)
Calcário	77,3
Argila	7,9
RB	5,9
Areia	8,4
Minério de ferro	0,5

Após a preparação de pequenas esferas de “farinha” e descarbonatação do material dividiu-se a amostra em quatro partes e procedeu-se à queima em temperaturas de 1350, 1400, 1450 e 1500°C, por 15 minutos em mufla elétrica (Figura 5.18). O fluxograma para a preparação do clínquer Portland no laboratório da ABCP é mostrado na Figura 5.19. Após a retirada do material da mufla, imediatamente, aplicou-se um jato de ar no clínquer de modo a reter as fases formadas em alta temperatura.



Figura 5.18 Mufla utilizada para a fabricação do clínquer com RB na ABCP

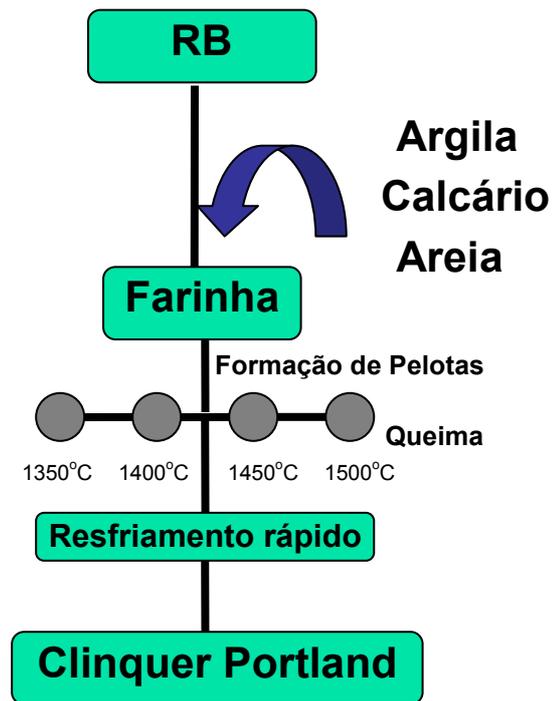


Figura 5.19 Fluxograma geral da preparação do clínquer de RB na ABCP.

5.4.3 Caracterização do Clínquer com RB

Os clínqueres produzidos na seção 5.4 foram caracterizados utilizando as técnicas descritas a seguir.

➔ Fases Cristalinas

▪ Difração de Raio X

Empregou-se a técnica de difração de raios X para a determinação das fases C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF , CaO e MgO livres no clínquer experimental queimado a $1450^\circ C$. Para essa análise utilizou-se o equipamento descrito no item 5.1.2.2.

- Cálculo Potencial de Bogue

Em 1929, Bogue publicou um estudo em que desenvolveu equações para a obtenção da composição das fases do clínquer estimada estequiometricamente a partir de análises químicas [32]. As equações propostas por Bogue foram apresentadas na seção 4.1.3.

Como o método de Bogue considera temperatura de clínquerização próxima de 2000°C, perfeita combinação de óxidos, existência de equilíbrio químico (C_3S , C_2S e fase líquida) durante a queima e resfriamento, o mesmo apresenta várias limitações já que se assemelha pouco das condições reais sofridas pelo clínquer industrial do sistema forno [32]. Todavia, as equações de Bogue são usadas correntemente na indústria de cimento.

Empregou-se o cálculo potencial de Bogue para quantificar as fases C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF , dos clínqueres produzidos.

- Índice de Queimabilidade (Método Polysius)

Devido às condições experimentais seguidas, o ensaio de índice de queimabilidade foi realizado apenas para os clínqueres produzidos no laboratório da ABCP (seção 5.4.2.2).

Há muitas dificuldades em reproduzir em laboratório a complexidade industrial e devido a isso tem-se procurado testes laboratoriais que qualifiquem as farinhas de melhor desempenho no sentido das mesmas conseguirem uma maior capacidade em transformarem-se num clínquer de boa qualidade (significando isso o aparecimento das fases corretas), dentro de condições técnico-econômicas viáveis. As principais variáveis que impactam a aptidão à clínquerização das farinhas são: composição química, mineralogia e a distribuição granulométrica.

Para avaliar a aptidão à clínquerização da farinha com RB, determinou-se o índice de queimabilidade (IQ) da mesma, empregando uma adaptação do método elaborado pela Polysius, que consiste na quantificação do teor de CaO não-reagido (CaO-livre) nos clínqueres a partir da queima da farinha nas temperaturas de 1350 °C, 1400 °C, 1450 °C e 1500°C. A determinação de CaO-

livre residual foi realizada através da titulação com HCl (0,1N) em etileno glicol neutralizado, conforme exigências da norma NBR 7227/89.

Empregou-se a equação a seguir, para o cálculo de IQ.

$$IQ = \frac{A}{B} \times 3,73$$

5.3

onde:

$$A = \%CaOLivre_{1350^{\circ}C} + \%CaOLivre_{1400^{\circ}C} + 2x\%CaOLivre_{1450^{\circ}C} + 3x\%CaOLivre_{1500^{\circ}C}$$

$$B = \sqrt[4]{(\%CaOLivre_{1350^{\circ}C} - \%CaOLivre_{1500^{\circ}C})}$$

O desempenho da queima da farinha foi classificado em função dos índices de queimabilidade mostrados na Tabela 5.5 [29].

Tabela 5.5 Classificação da queimabilidade de farinhas para cimento Portland [29].

Índice de Queimabilidade	Classificação
Até 60	Muito fácil
60 a 80	Fácil
80 a 100	Normal
100 a 120	Pouco difícil
120 a 140	Difícil
140 a 160	Muito difícil
Acima de 160	Extremamente difícil

➤ Resistência à Compressão

Devido às condições experimentais seguidas, apenas o método adotado pelo laboratório do GEMM-UFSCar produziu quantidade suficiente de clínquer para a realização de ensaios de compressão uniaxial e, portanto, apenas os clínqueres produzidos na seção 5.4.2.1 foram submetidos a esse ensaio.

Na etapa inicial do ensaio, prepararam-se algumas argamassas constituídas com o clínquer produzido, areia, água e gesso, nas proporções mássicas de areia/cimento de 3:1 e água/cimento de 0,48. Durante a preparação da argamassa adicionou-se 5% de gesso. A água empregada na argamassa era destilada e a areia, além de possuir tamanho médio de partícula de 566 μm , foi previamente seca em estufa a uma temperatura de 110°C por 24 horas.

Utilizando-se moldes de alumínio, moldaram-se cinco corpos de prova cilíndricos de argamassa medindo 44 mm de altura e 22 mm de diâmetro para os ensaios de resistência à compressão uniaxial, obedecendo à proporção altura: diâmetro de 2:1, como recomenda a norma NBR 7215/96 normas para esse teste. Os corpos de provas foram curados à temperatura ambiente em atmosfera saturada de água durante 7 e depois secos por mais 48 horas em estufa a 50°C.

Todos os corpos de prova foram lixados em suas faces superiores com uma lixa 80 mesh, tendo como referência as faces inferiores para minimizar o efeito da irregularidade superficial no ensaio.

Os ensaios de compressão foram realizados numa máquina universal de ensaios mecânicos da marca MTS (Material Test System), série 810, com o controle TestStar IIs, com os seguintes parâmetros de operação: célula de carga de 50 kN, com velocidade de aplicação de carga de 140,0 N/s, sob controle de força. Para a resistência final, adotou-se a média aritmética das cinco determinações.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados alcançados nesta dissertação são apresentados e discutidos na seguinte seqüência: caracterização dos resíduos; caracterização e avaliação de atividade pozolânica dos resíduos; caracterização físico-mecânica dos cimentos pozolânicos; caracterização mineralógica e ensaio de resistência à compressão do clínquer produzido no laboratório do GEMM.

6.1 Caracterização dos Resíduos

6.1.1 Composição Química

Os resultados da análise química do RB e do CP são dados na Tabela 6.1. A partir dessa tabela, observa-se que o resíduo de bauxita é formado majoritariamente por Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O e TiO_2 , já na ordem decrescente. O alto teor de Fe_2O_3 presente nesse resíduo proporciona uma coloração avermelhada a esse material.

Já o CP apresenta em maior quantidade o SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e K_2O . Considerando apenas a composição química e o valor de perda ao fogo (PF) da cinza pesada (Tabela 6.1), pode-se concluir que esse material é uma pozolana de Classe F, pois segundo a norma ASTM C618-08 para uma cinza receber essa classificação, os teores de $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$, Na_2O , SO_3 , LOI devem ser de no máximo 70%, 1,5%, 5,0% e 6,0%, respectivamente. Adicionalmente, analisando o resultado para PF da cinza pesada, pode-se afirmar que o valor de 4,0% representa a quantidade de carbono presente nesse material decorrente de uma combustão incompleta. Alguns trabalhos [9, 24] relatam que o carbono pode ser prejudicial para o concreto, pois além de alterar a sua cor (tornando-o mais escuro) aumenta consideravelmente a absorção de água durante a sua etapa de preparação. Segundo Neville [13], tolera-se que o teor de carvão na cinza seja igual à perda ao fogo do cimento, embora esta inclua toda a água combinada ou CO_2 fixado presentes. Dessa forma, a perda ao fogo da cinza pesada está condizente com a NBR 5736/91

(Cimento Portland Pozolânico), considerando que essa norma especifica limite máximo de 4,0% e que para este tipo de cimento admite-se a adição de no máximo 50,0% de cinza. Em outras palavras, o teor máximo de perda ao fogo possível no cimento pozolânico decorrente da aditivção de 50,0% de cinza pesada seria de 2,0%.

Tabela 6.1 Composição química típica do RB e do CP

Composição Química Típica (%)		
Compostos e PF	RB	CP
SiO ₂	19,45	62,80
Al ₂ O ₃	21,05	18,40
Fe ₂ O ₃	27,06	8,30
CaO	2,86	1,70
MgO	0,20	1,00
Na ₂ O	5,70	0,30
K ₂ O	1,72	2,30
TiO ₂	3,50	1,00
SO ₃	0,12	0,24
PF(110 a 1000°C)	12,00	4,00

6.1.2 Fases Cristalinas

a) Resíduo de Bauxita

Analisando-se o difratograma do RB, mostrado na Figura 6.1, observa-se a presença das fases gibsite [Al(OH)₃], que é a principal fonte de alumínio da bauxita, além de sílica (SiO₂), calcita (CaCO₃), muscovita (KAl₂Si₃AlO₁₀(OH,F)₂), sodalita (Na₄(SiAlO₄)₃Cl) e hematita (Fe₂O₃).

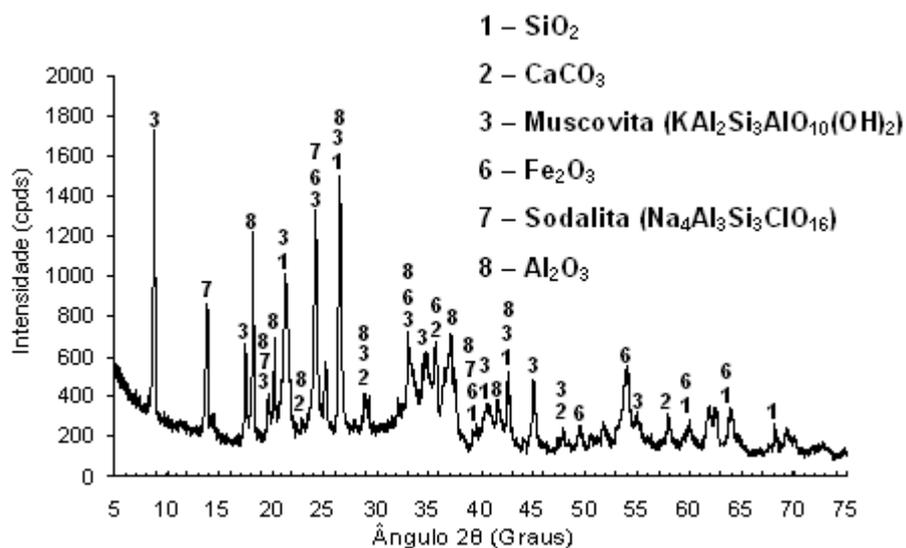


Figura 6.1 Difratoograma de raio X do resíduo de bauxita.

b) Cinza Pesada

Analisando-se o difratograma da CP, mostrado na Figura 6.2, nota-se predominantemente a presença de sílica (SiO₂) e da mulita, além de uma clara banda (em torno de 2θ = 23°) que revela a presença de fase vítrea.

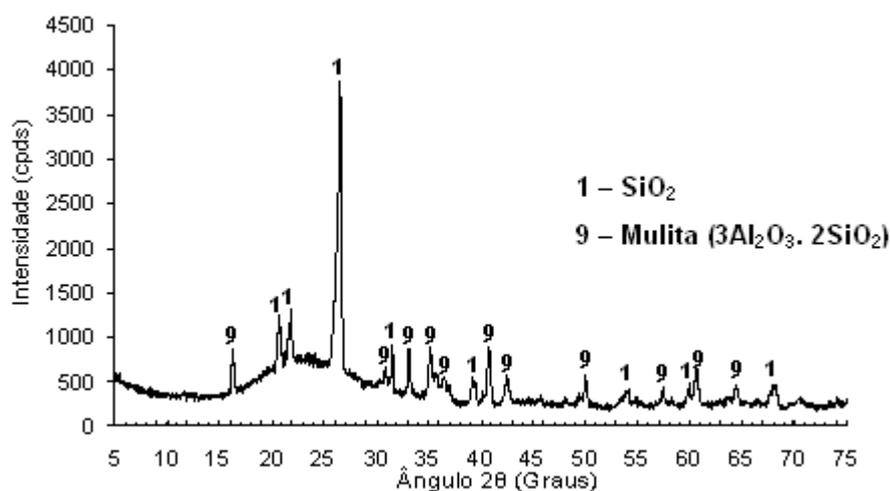


Figura 6.2 Difratoograma de raio X da cinza pesada.

6.2 Análise de Atividade Pozolânica dos Resíduos

Farenzena [7] relata que o desempenho de materiais pozolânicos depende fundamentalmente de três fatores:

- 1) concentração de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ existente/disponível no meio;
- 2) percentual de sílica ativa existente em cada pozolana;
- 3) superfície específica ativa das partículas que interagem durante a reação pozolânica.

Com base nos fatores acima, avaliou-se o desempenho da atividade pozolânica dos resíduos, de cujos resultados são apresentados nas subseções seguintes.

6.2.1 Características Físicas dos Resíduos

As amostras de RB e de CP, preparadas como descrito na seção 5.2.1, foram caracterizadas fisicamente e os resultados podem ser visualizados na Tabela 6.2, juntamente com a caracterização de um cimento CP I-S.

Tabela 6.2 Caracterizações físicas do Cimento CPI-S, do RB, do RB calcinado e do CP.

Caracterizações Físicas			
Amostra	Massa Específica (g/cm³)	Área Específica (cm²/g)	Resíduo na peneira de 45 µm (%)
Cimento – CP I-S	3,13	3630	6,7
RB	2,82	10420	27,0
RB Calcinado	2,88	10260	30,0
CP	2,55	4870	9,6

Os resultados encontrados de área superficial e densidade do resíduo de bauxita (Tabela 6.2) ficaram coerentes com os dados reportados no trabalho de Chandra [5], no qual o pesquisador, após mapear as características desse

resíduo de várias partes do mundo, concluiu que os valores estão entre 10.000 a 21.000 cm²/g e 2,5 a 2,8 g/cm³, respectivamente.

Em relação à cinza pesada, o resultado da quantidade retida na peneira de 325 mesh, mostrado na Tabela 6.2, corrobora a afirmação feita na seção 6.1.1, em que esse resíduo foi classificado como pozalana de classe F, considerando que o teor encontrado de 9,6% (+#325) está de acordo com o limite máximo exigido pela norma ASTM C618-08, que é de 34,0%.

6.2.2 Determinação da Atividade Pozolânica com Cal

De acordo com o valor de resistência à compressão especificado na norma NBR 12653/92, o valor mínimo do índice de atividade pozolânica com cal para materiais pozolânicos deve ser de **6,0 MPa**. Conforme podemos observar na Figura 6.3, apenas a cinza pesada atendeu a esse requisito, pois mostrou valor de índice de atividade pozolânica de **6,4 MPa**.

As amostras de RB (natural e calcinado) apresentaram atividade pozolânica com cal abaixo de 1 MPa e, por isso, não são considerados materiais pozolânicos. Em um trabalho recente, Ribeiro e Morelli [26] submeteram o RB in natura, da Alcoa, ao mesmo teste de atividade pozolânica e os resultados foram semelhantes ao obtido na presente dissertação.

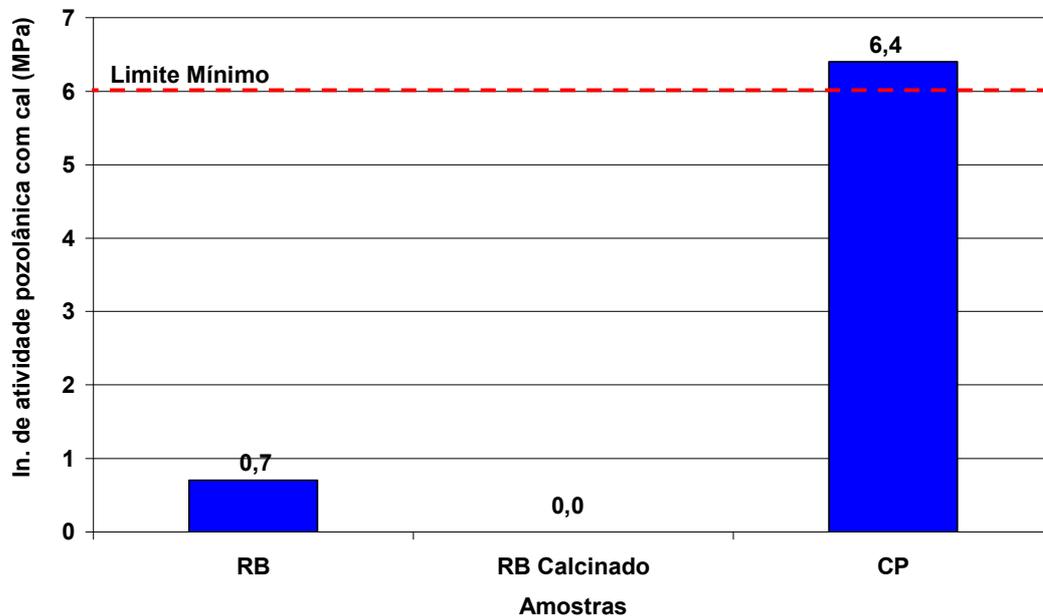


Figura 6.3 Índice de atividade pozolânica com cal das argamassas com RB, RB calcinado e CP. A linha tracejada se refere ao limite mínimo imposto pela norma NBR 12653/92.

6.2.3 Determinação da Atividade Pozolânica com Cimento

De acordo com o valor de resistência à compressão especificado na norma NBR 12653/92, o valor mínimo do índice de atividade pozolânica com cimento para materiais pozolânicos deve ser de **75,0%**. Segundo a mesma norma, a quantidade máxima de água requerida para as pozolanas classes N (naturais e artificiais) e classe E (cinza volante) é de 115 e 110%, respectivamente.

A Figura 6.4 mostra os valores obtidos de resistência à compressão média, aos 28 dias, de três corpos-de-prova de argamassas com cada resíduo.

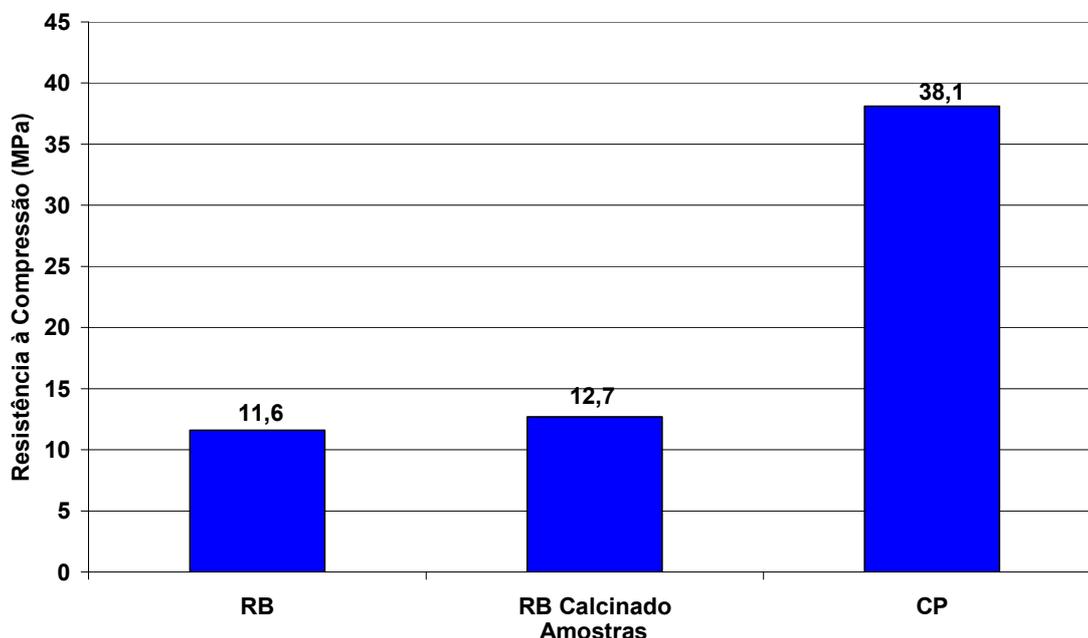


Figura 6.4 Resistência à compressão das argamassas com RB, RB calcinado e CP.

Baseado nos resultados da Figura 6.4, calculou-se o quociente entre os valores da resistência à compressão das argamassas que contém os resíduos e a argamassa de referência, obtendo-se assim o índice de atividade pozolânica com cimento.

Como se pode observar na Figura 6.5, apenas a cinza pesada atendeu às especificações de índice de atividade pozolânica com cimento, com valor de 90%, ultrapassando em 15% o valor mínimo exigido pela norma.

Interessante destacar, que apesar das argamassas com RB apresentarem resultados abaixo do limite mínimo exigido pela norma brasileira, a pasta endurecida com RB calcinado resultou em maior índice de atividade pozolânica do que aquela com RB in natura. Em seu trabalho, Pêra et al. [22] mostraram que quando o RB é calcinado na faixa de temperatura de 600 a 800°C, ocorre a decomposição térmica da gibsita para formar uma alumina amorfa que possui certo comportamento pozolânico, que parece ser o que ocorreu no presente trabalho.

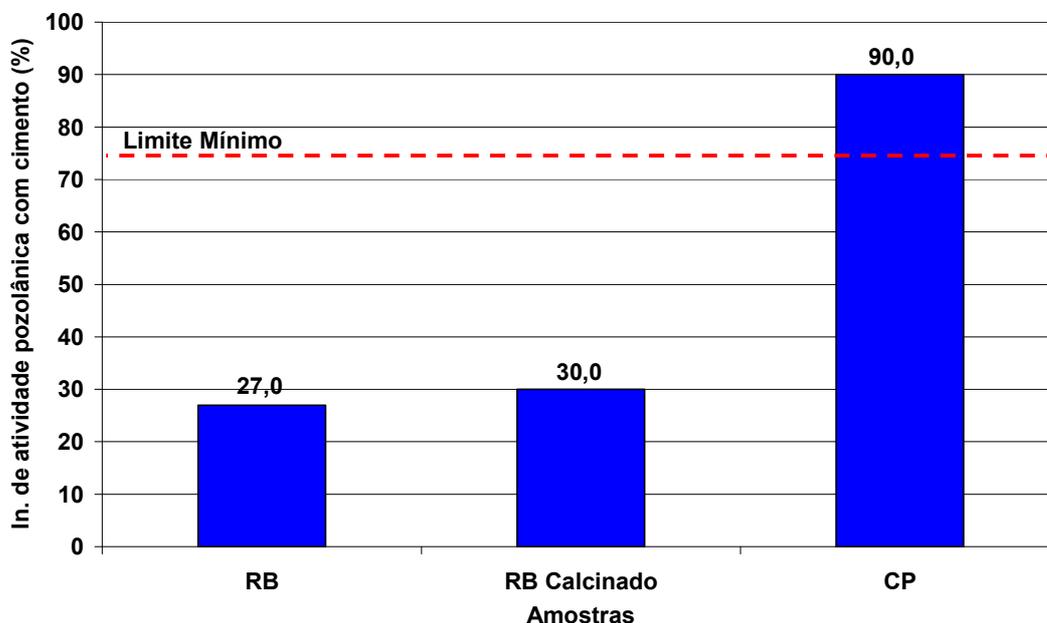


Figura 6.5 Índice de atividade pozzolânica com cimento das argamassas com RB, RB calcinado e CP. A linha tracejada se refere ao limite mínimo permitido pela norma NBR 12653/92.

O resultado de índice de atividade pozzolânica em cimento da argamassa com RB in natura encontrado na presente dissertação diverge significativamente do resultado mostrado por Ribeiro e Morelli [26], para os quais o valor do índice foi de 79,0%. Como explicação para essa diferença, pode-se dizer que no trabalho citado, o índice de atividade pozzolânica não foi determinado adequadamente, considerando que a resistência à compressão, aos 28 dias, obtida a partir do cimento Portland CP-II 32Z foi de 24,95 MPa. Isso significa, que esse valor de resistência à compressão não estava condizente com o valor mínimo exigido pela norma NBR 11578/91 (Cimento Portland Composto) para esse tipo de cimento, que é de 32 MPa. Se aqueles autores tivessem considerado o valor esperado de 32 MPa de resistência à compressão do cimento CP-II 32Z para o cálculo do índice de atividade pozzolânica da argamassa com RB, o resultado seria de 61,0%, e, portanto não atenderia à especificação mínima exigida pela norma NBR 12653/92.

Devido à baixa pozolanicidade das argamassas com RB, evidenciados pelo baixo resultado de atividade pozolânica (cal e cimento), o RB não foi empregado nas avaliações posteriores: fabricação de cimento Portland CP-IIZ e CP-IV conforme descrito na seção 5.2.3; e atividade pozolânica pelo ensaio de Fratini descrito na seção 5.2.3.1. Todavia, é importante relatar que a resistência à compressão da argamassa de RB (in natura e calcinado) encontrada no presente trabalho é adequada para aplicações secundárias na construção civil, tais como assentamento, emboço e reboco, pois segundo Yogananda e Jagadish [27], para este tipo de uso, o esforço requerido é da ordem de 4MPa. Portanto, o emprego do RB como aditivo, mesmo que não-pozolânico, não atrapalharia o desempenho nas aplicações citadas e cumpriria o importante papel de dar destinação a esse resíduo.

O uso do RB como aditivo deve ser cuidadosamente avaliado, principalmente no que tange ao seu impacto na durabilidade do concreto, pois esse resíduo apresenta alto teor de Na_2O equivalente (6,8%) na sua composição, podendo assim, desencadear a reação álcali-sílica no concreto quando usado em combinação com um agregado reativo a álcalis. A reação álcali-sílica é prejudicial devido à formação de géis de silicatos alcalinos que em condições específicas causam expansão, fissuração e perda de resistência e durabilidade do concreto [10]. Monteiro e Mehta [10] comentam que a partir de estudos laboratoriais e de campo feitos nos Estados Unidos, pôde-se evidenciar que teores de Na_2O equivalentes acima de 0,6% no cimento Portland, provocou grande expansão no concreto decorrente da reação álcali-sílica.

Já a Figura 6.6 mostra que apenas a cinza pesada atendeu às especificações de água requerida, com valor de 103%, permanecendo 12% abaixo do valor máximo estipulado pela norma. Além disso, percebeu-se um nítido aumento na quantidade de água requerida para as argamassas com RB (in natura e calcinado) que pode ser justificado pela elevada área superficial desse resíduo (Tabela 6.2).

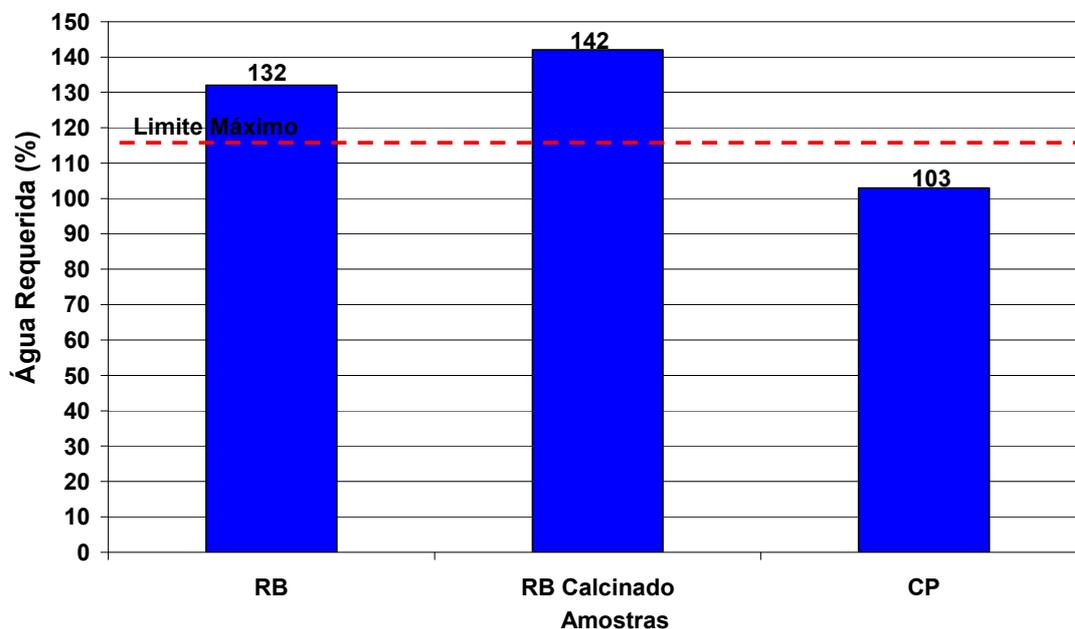


Figura 6.6 Água requerida nas argamassas com RB, RB calcinado e CP. A linha tracejada se refere ao limite máximo permitido pela norma NBR 12653/92 para as pozolanas de classe N.

6.3 Resultado da Atividade Pozolânica das Formulações de Cimento contendo Cinza Pesada (Método de Fratini)

O método de Fratini é um importante teste para avaliar se um cimento é pozolânico, pois a partir dessa técnica, é possível verificar se o cimento contém pozolana ativa em sua composição. Conforme descrito na seção 4.4.2 as características hidráulicas do cimento Portland pozolânico acontece pela reação entre o material pozolânico e a Portlandita (Ca(OH)_2) que é liberada a partir da hidratação do clínquer Portland. Conseqüentemente, quanto maior a eficiência das reações pozolânicas menor será a quantidade de Ca(OH)_2 livre no cimento. Na Tabela 6.3 nota-se claramente esse fenômeno, pois o aumento no teor de cinza pesada nos cimentos experimentais, levou à diminuição no volumes gastos de HCl e EDTA, indicando indiretamente a redução no teor de Ca(OH)_2 livre.

Tabela 6.3 Ensaio de atividade pozolânica (Fratini)

Ensaio	Porcentagem de adição de cinzas				
	0%	6%	14%	30%	50%
Volume gasto de HCl (mL)	28,6	28,20	26,50	24,00	16,20
Volume gasto de EDTA (mL)	22,20	16,50	13,50	10,20	3,20

A partir da Figura 6.7, observa-se que todas as amostras de cimentos aditivados com CP ficaram abaixo das isoterma de solubilidade de Ca(OH)_2 , sendo classificados, segundo o método de Fratini, como cimentos pozolânicos. Como esperado, o cimento CPI-S referência (0% de CP) foi classificado como não-pozolânico, visto que em sua composição não havia presença de pozolanas para consumir o Ca(OH)_2 e, com isso, o teor encontrado desse composto foi elevado.

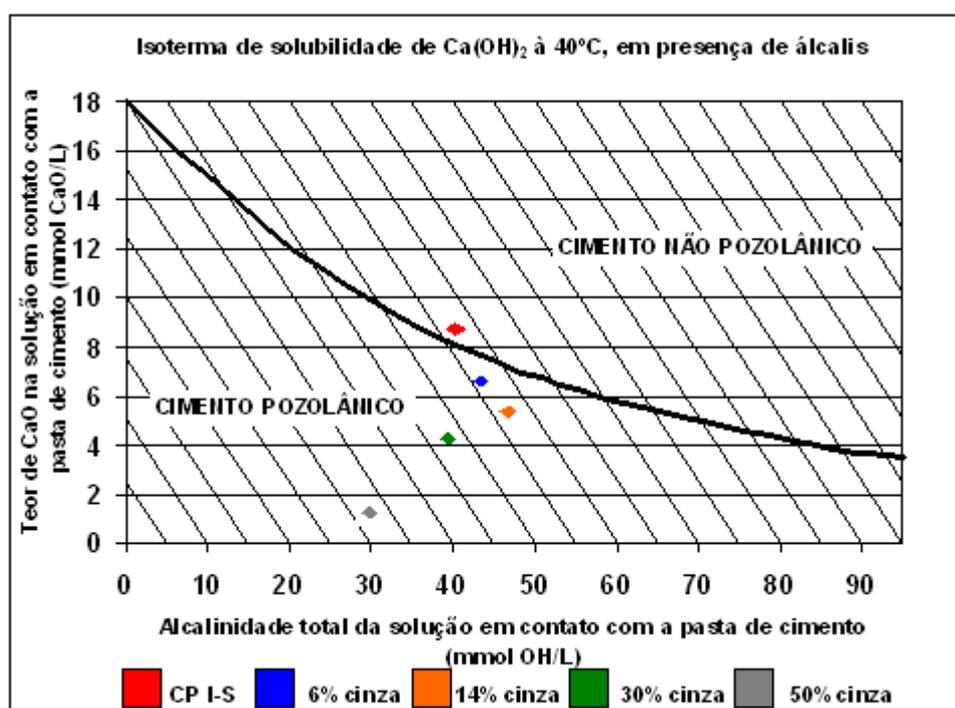


Figura 6.7 Gráfico de isoterma de solubilidade de Ca(OH)_2 à 40°C, em presença de álcalis dos cimentos em função do teor de CP.

6.4 Caracterização Físico-Mecânica dos Cimentos com Cinza Pesada

Partindo do conceito que a hidratação do cimento ocorre pela interação superficial das partículas, a área superficial passa a ter papel relevante nesse processo e também no desenvolvimento da resistência mecânica [9]. Desse modo, a finura do cimento tem influência na velocidade da reação com a água, ou seja, quanto mais fino o cimento mais rápido será a reação de hidratação. Geralmente, considera-se que partículas com tamanhos superiores a 75 μm nunca irão se hidratar completamente [12].

Segundo as exigências da norma NBR 5736/91, um cimento pozolânico deve possuir finura de no máximo 8,0%. Os resultados dos cimentos produzidos são apresentados na Figura 6.8, na qual os valores variam de 6,2 a 6,8% e, portanto, ficaram em conformidade com a norma citada.

Com o aumento do teor de cinza pesada observou-se um leve aumento do teor de resíduo na peneira nos cimentos produzidos, sendo que essa tendência ocorreu devido à cinza conter maior quantidade de partículas grossas em comparação ao cimento, com valores de $\geq 75 \mu\text{m}$ igual a 9,6 e 6,7%, respectivamente.

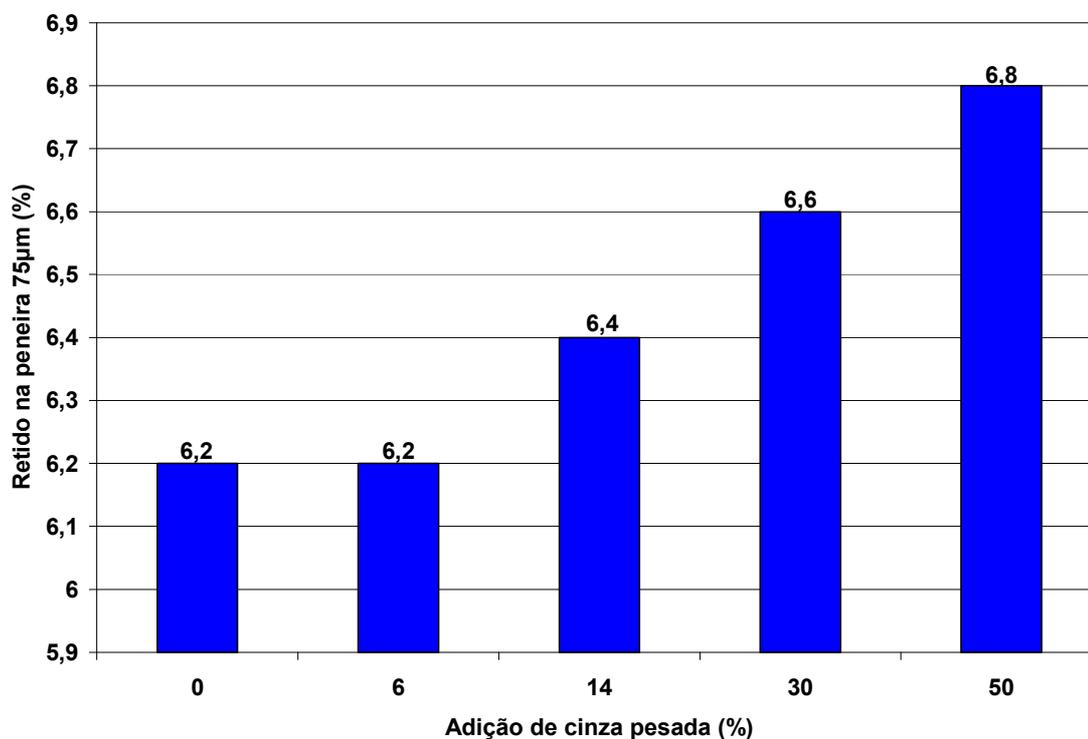


Figura 6.8 Resíduo na peneira de 0,075 mm (Finura) dos cimentos em função do teor de CP.

O método de Blaine é comumente empregado na indústria cimenteira para se obter uma medida relativa da distribuição granulométrica do cimento. As análises de finura por peneira e pelo método Blaine são os ensaios mais importantes para avaliar o potencial de reatividade do cimento.

A partir dos resultados reportados na Figura 6.9, notou-se que o aumento no teor de CP influenciou no aumento da área específica dos cimentos, alcançando valores de 3560, 3640, 3760, 4060 e 4370 cm^2/g para adições de cinza pesada de 0, 6, 14, 30 e 50%, respectivamente. Esse comportamento foi influenciado diretamente pelas características físicas da cinza, considerando que esse resíduo possui área específica maior que a do cimento e, portanto, o aumento da dosagem de cinza na formulação refletiu no aumento da área específica da mistura (cinza+cimento).

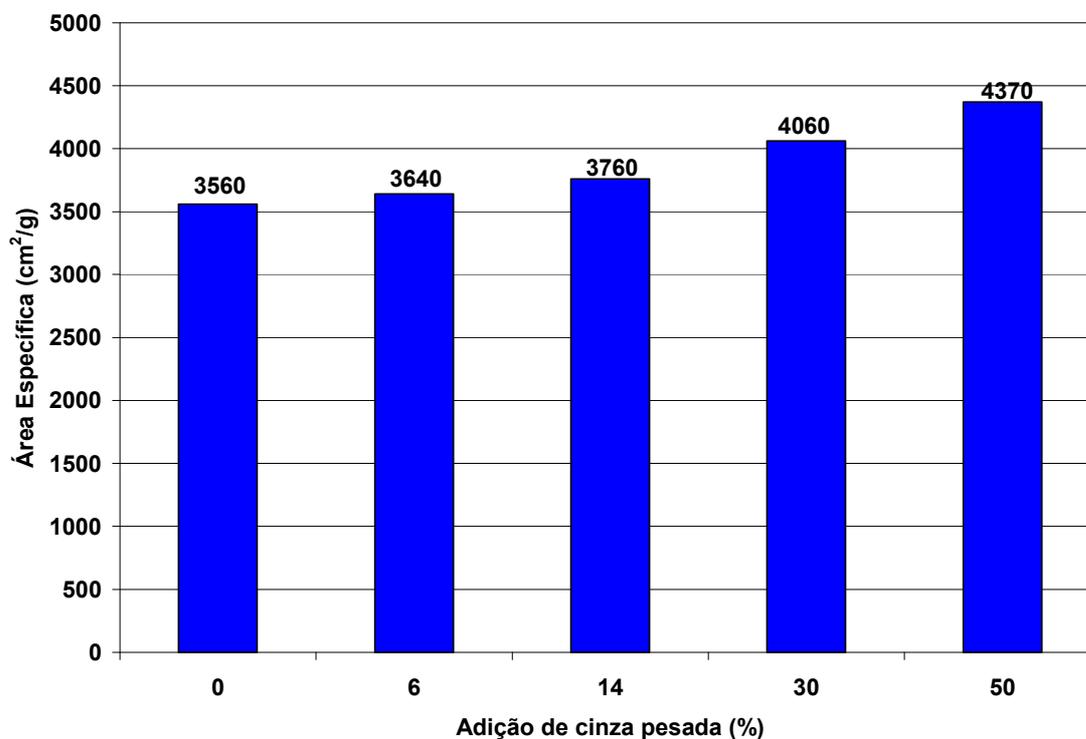


Figura 6.9 Área específica das amostras de cimento em função do teor de cinza pesada.

Para a realização dos ensaios de tempo de pega e expansibilidade, foi necessário determinar para cada cimento, a quantidade de água que produziria a consistência padronizada. Assim sendo, o comportamento observado dos cimentos aditivados com cinza pesada (Figura 6.10), em relação ao teor de água requerida, pôde ser explicado através dos resultados da Figura 6.9, pois com o aumento da área específica do cimento (mistura) obteve-se uma maior adsorção física de água e, como consequência, uma maior demanda de água. Adicionalmente, pode-se afirmar que o enrijecimento da pasta dos cimentos produzidos dependeu de se chegar à consistência normal, que ocorreu mais intensamente devido às reações iniciais de hidratação do clínquer do que da hidratação da cinza, pois a reação pozolânica nesta etapa é lenta [13].

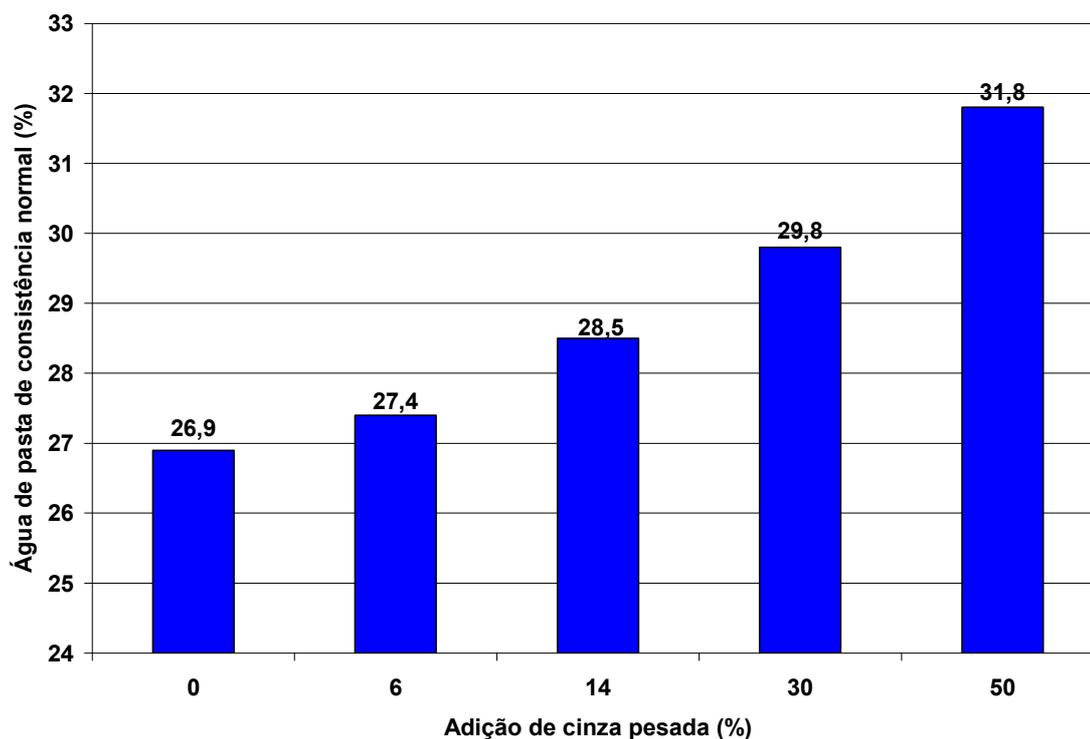


Figura 6.10 Água de pasta de consistência normal dos cimentos em função do teor de cinza.

A Figura 6.11 mostra os resultados dos tempos inicial e final de pega, para os quais pode-se notar uma tendência de aumento conforme se eleva o teor de cinza pesada. Esse comportamento, possivelmente, ocorreu por causa do aumento da demanda de água de consistência normal que, conforme comentado anteriormente, está relacionada à finura e área superficial da cinza adicionada. Além disso, os resultados dos ensaios dos tempos de início e fim de pega dos cimentos produzidos atenderam às normas brasileiras (NBR 5736/91: cimentos CII-Z 32 e CP-IV 32), pois ficaram dentro da faixa normalizada (tempo de início de pega ≥ 1 hora; tempo de fim de pega ≤ 10 horas).

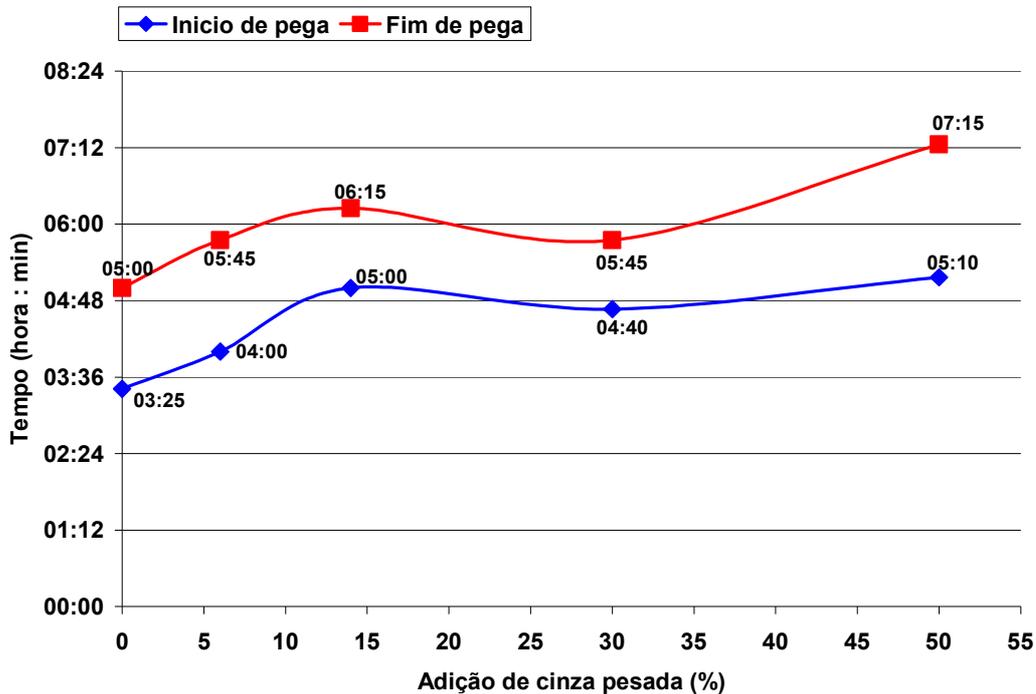


Figura 6.11 Evolução dos tempos de início e fim de pega dos cimentos em função do teor de cinza.

A Figura 6.12 evidencia que os cimentos experimentais elaborados com teores de 6, 14 e 30% de CP atenderam às normas brasileiras (NBR 5736/91 – Cimento Portland Pozolânico; e NBR 11578/91 – Cimento Portland Composto) com relação às resistências mecânicas aos 3, 7 e 28 dias de cura, pois os valores ficaram acima dos limites mínimos exigidos que são de 10, 20 e 32 MPa, respectivamente (considerando os cimentos dos tipos CP-II-Z 32 e CP-IV 32). Entretanto, o cimento com 50% de cinza apresentou resistências inferiores àquelas exigidas pelas normas citadas anteriormente e, portanto, adituações com mais de 35%, aproximadamente, dessa cinza no cimento não são recomendadas para cimentos CP-IV 32.

Em contrapartida, interpolando as curvas da Figura 6.12, concluiu-se que é possível adicionar até 46,0% de cinza pesada em cimentos do tipo CP-IV 25, pois segundo as normas brasileiras, para este tipo de cimento os limites mínimos exigidos de resistência mecânica aos 3, 7 e 28 dias são de 8, 15 e 25 MPa, respectivamente.

Com base nos resultados apresentados anteriormente, notou-se que a dosagem de cinza pesada empregada nesse estudo foi significativa em termos de reutilização desse resíduo, considerando que a produção nacional de cimento Pozolânico CP IV, em 2005, foi de 2,5 milhões de toneladas, o que corresponderia a um potencial de consumo de 375.000 a 1.150.000 ton/ano de cinza pesada. Em outras palavras, isso significa que o potencial de consumo apontado é de 62 a 150 vezes superior à quantidade de cinza pesada gerada na unidade da Alumar. Devido à falta de informações sobre o volume de produção do cimento do tipo CP-IIZ, não foi possível estimar o consumo potencial de cinza para este tipo de cimento. Portanto, o consumo potencial total de cinza pesada deve ser ainda maior que o volume apresentado acima.

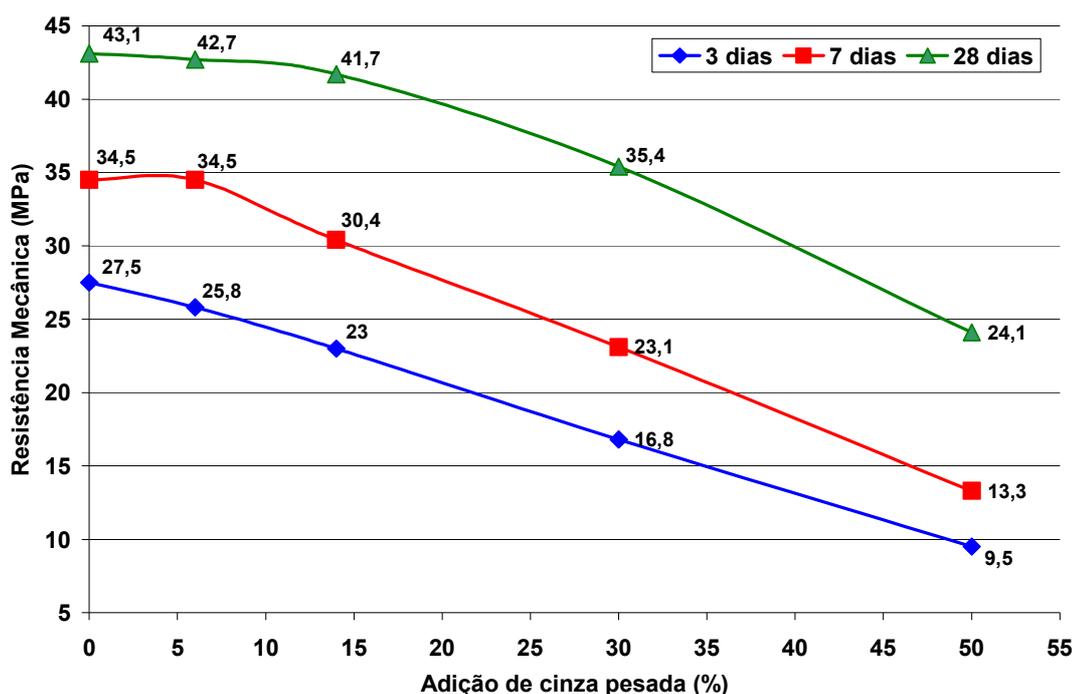


Figura 6.12 Evolução das resistências à compressão aos 3, 7 e 28 dias de cura dos cimentos em função do teor de CP.

Em complemento, nota-se pela Figura 6.13 que com 28 dias de cura há uma recuperação gradativa das resistências à compressão com uma redução significativa nas perdas relativas, o que é positivo. Esse fenômeno, provavelmente, está associado às reações pozolânicas provocadas pela

hidratação do CP, que influenciam o desenvolvimento da resistência em idades mais avançadas. Isso significa, que esses cimentos desenvolvem a pega um pouco mais lentamente no início, mas depois se acelera, compensando a lentidão inicial.

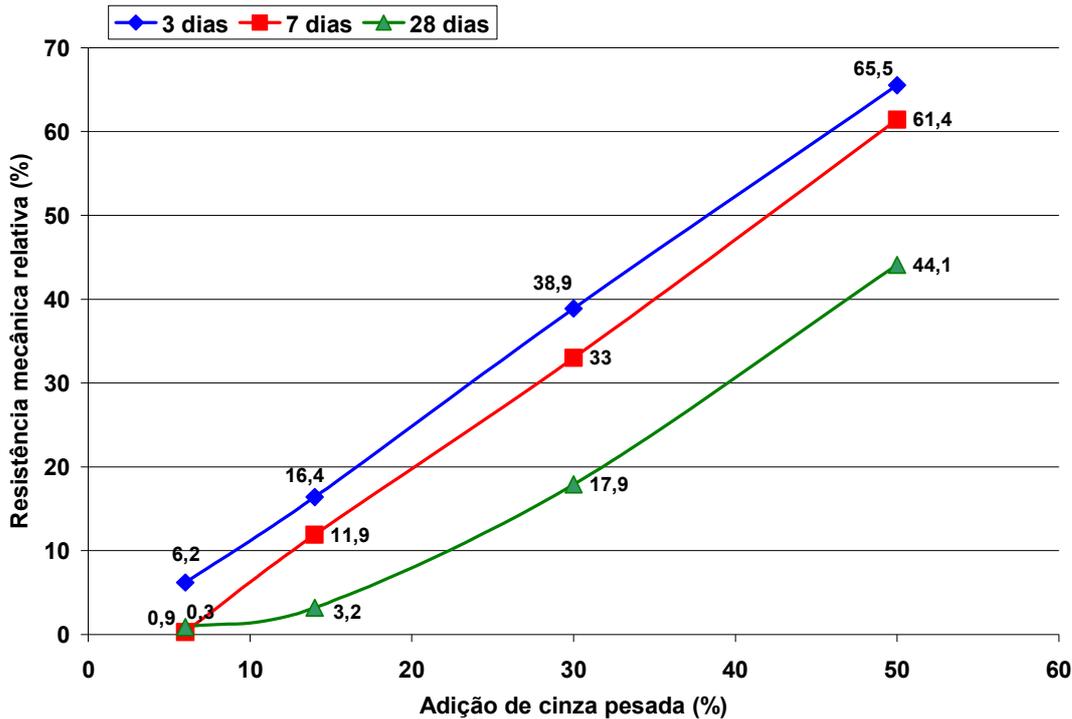


Figura 6.13 Evolução da resistência à compressão relativa (em porcentagem) dos cimentos experimentais quando comparada com a resistência mecânica do cimento de referência CP-IS com 0% de adição.

Conforme mostrado na seção 4.2.2 (Figura 4.8), a setor concreto é o segundo maior consumidor de cimento Portland no Brasil. Segundo diversos pesquisadores [6,9], a durabilidade do concreto depende de vários fatores, dentre os quais, um deles é devido às reações expansivas do óxido de magnésio (MgO) e do óxido de cálcio livre (CaO) presente no clínquer. O MgO se cristaliza na forma de periclásio, sendo o principal responsável pela expansibilidade a quente no concreto endurecido causando, em certas condições, deteriorações e imperfeições (para teores acima de 2,0% em relação à massa de cimento). Esse fenômeno é esclarecido pela formação do

hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), a partir da reação do periclásio com a água. Esse composto possui volume significativamente maior que o do MgO , causando a geração de uma pressão interna e com isso o colapso do concreto. Baseado nisso, a norma brasileira NBR 5736/91 estabeleceu limites máximos para o teor de MgO e expansibilidade a quente, sendo, respectivamente, de 6,5% e 5 mm. Em adição, Neville [13] comenta que a cal adicionada ao cimento não produz expansão, porque se hidrata rapidamente, formando $\text{Ca}(\text{OH})_2$, antes da pega da pasta e portanto, pressupõe-se que o CaO presente na cinza pesada também possuirá uma elevada velocidade de hidratação e devido a isso não causará dano ao concreto.

Conforme se pode verificar na Figura 6.14, os resultados de expansibilidade a quente dos cimentos aditivados com o CP ficaram condizentes com as exigências da norma brasileira para cimentos dos tipos CP-II-Z e CP-IV, obtendo-se valores de no máximo 0,5 mm. Contudo, os baixos valores de expansibilidade a quente já eram esperados, pois além da explicação anterior, a cinza utilizada possui baixos teores de MgO (1,0%) e CaO (1,7%). Cabe ressaltar, que os teores de MgO e CaO das cinzas presentes no cimento foram reduzidos proporcionalmente as adições desse co-produto na composição do cimento.

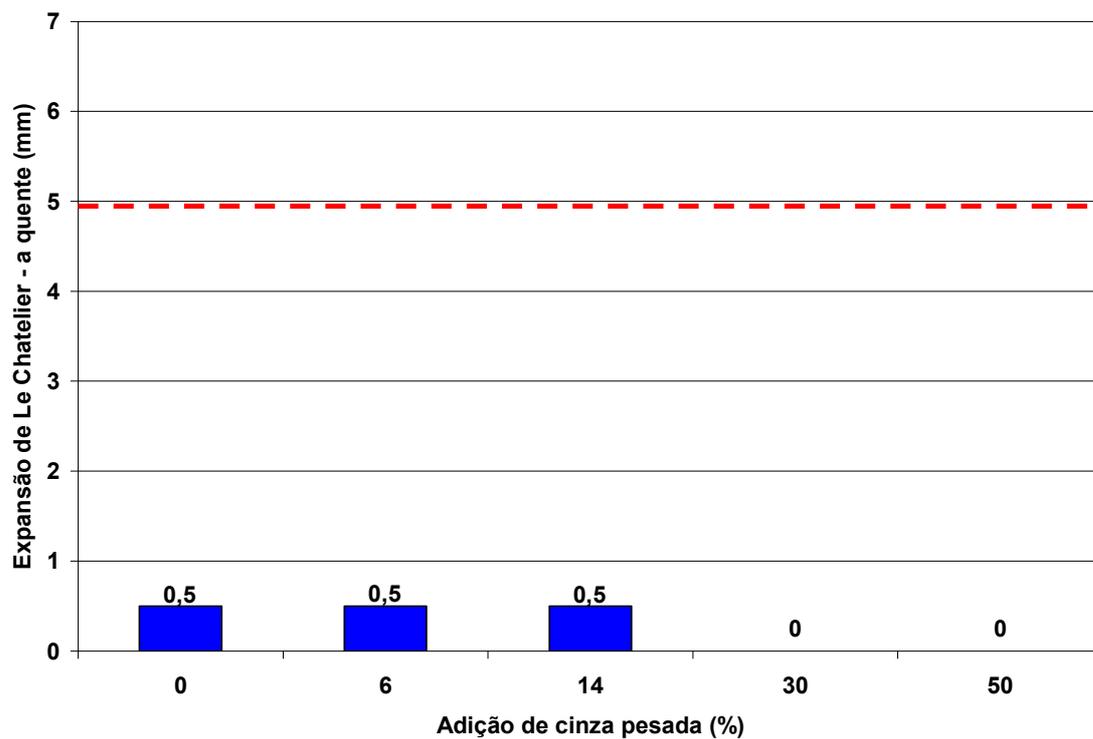


Figura 6.14 Expansão de Le Chatelier dos cimentos em função do teor de cinza, em milímetros. A linha tracejada se refere ao limite máximo permitido pela norma NBR 5736/91.

6.5 Produção de Clinquer Portland com RB

6.5.1 Caracterização das Matérias-primas

6.5.1.1 Composição Química

Na Tabela 6.4 pode-se observar a composição química das matérias-primas utilizadas para a fabricação do clínquer com resíduo de bauxita.

Tabela 6.4 Composição química da areia, argila, calcário e do minério de ferro.

Compostos	Matérias-primas (% em massa)			
	Areia Jundu	Argila São Simão	Calcário Jundu	Minério de Ferro
SiO ₂	94,20	54,00	1,26	10,25
Al ₂ O ₃	0,14	28,00	0,25	2,02
Fe ₂ O ₃	2,99	1,60	0,13	84,23
CaO	0,58	0,20	54,00	0,16
MgO	0,07	0,05	0,12	-
SO ₃	0,00	0,02	0,00	-
Na ₂ O	0,10	0,10	0,09	0,02
K ₂ O	0,40	0,80	0,30	0,04

6.5.1.2 Fases Cristalinas

Nos itens abaixo encontram-se os difratogramas das matérias-primas empregadas no clínquer.

A. Areia

O difratograma da areia, apresentado na Figura 6.15, mostra o quartzo como componente principal, conforme esperado pelo teor de SiO₂ reportado na Tabela 6.4, que acusa o valor de 94,2%.

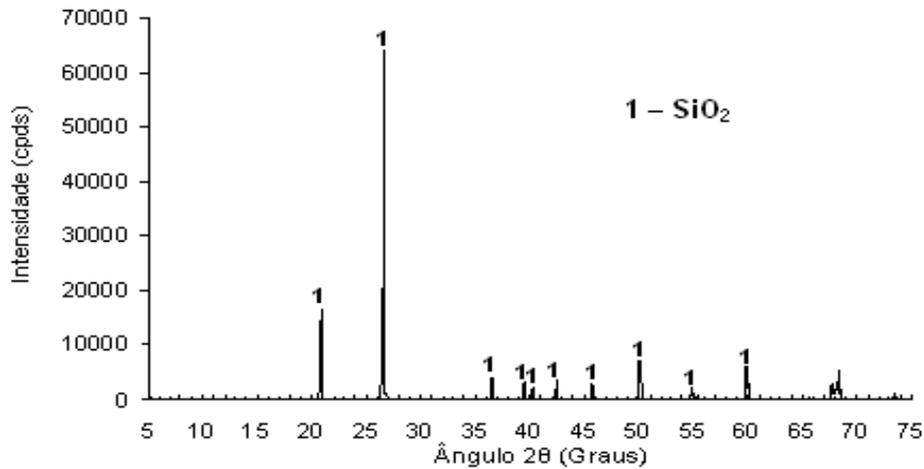


Figura 6.15 Difratoograma de raios X da areia

B. Calcário

A análise de difração de raios-X do calcário, apresentada na Figura 6.16, mostra a predominância de CaCO₃, o que também já era esperado de acordo com a composição química do produto, que indica 54,00% de CaO.

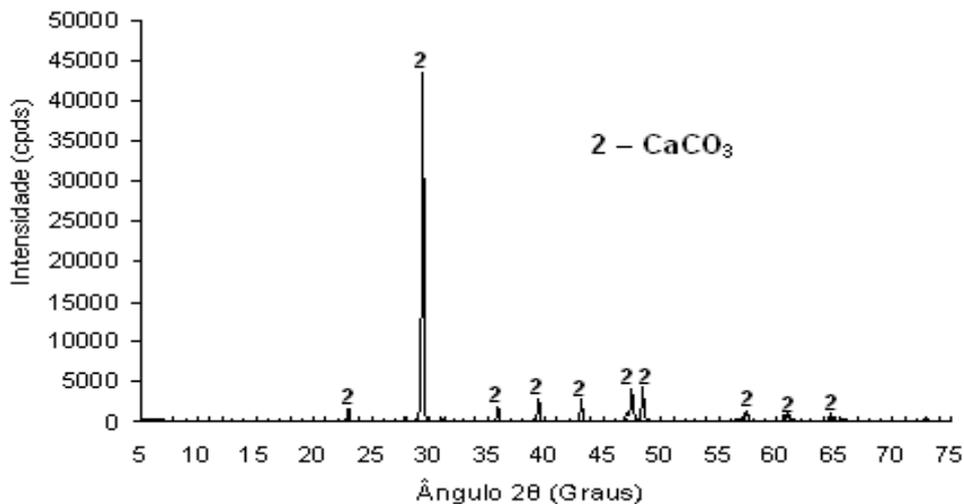


Figura 6.16 Difratoograma de raios X do calcário.

C. Argila

O difratograma da Argila São Simão, apresentado na Figura 6.17, evidencia a presença de quartzo (SiO₂), muscovita (KAl₃Si₃O₁₀(OH)₂), caulinita-

montmorilonita ($\text{Na}_{0,3}\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e um aluminossilicato de cálcio e ferro ($\text{Ca}_{2,8}\text{Fe}_{8,7}\text{Al}_{1,2}\text{Si}_{0,8}\text{O}_{20}$), minerais que possuem em sua composição os óxidos de silício, de alumínio, de cálcio e de ferro. Analisando-se a composição química e o difratograma da argila, verifica-se que esta atua como fonte principal de Al_2O_3 , além de fonte secundária de SiO_2 , CaO e Fe_2O_3 .

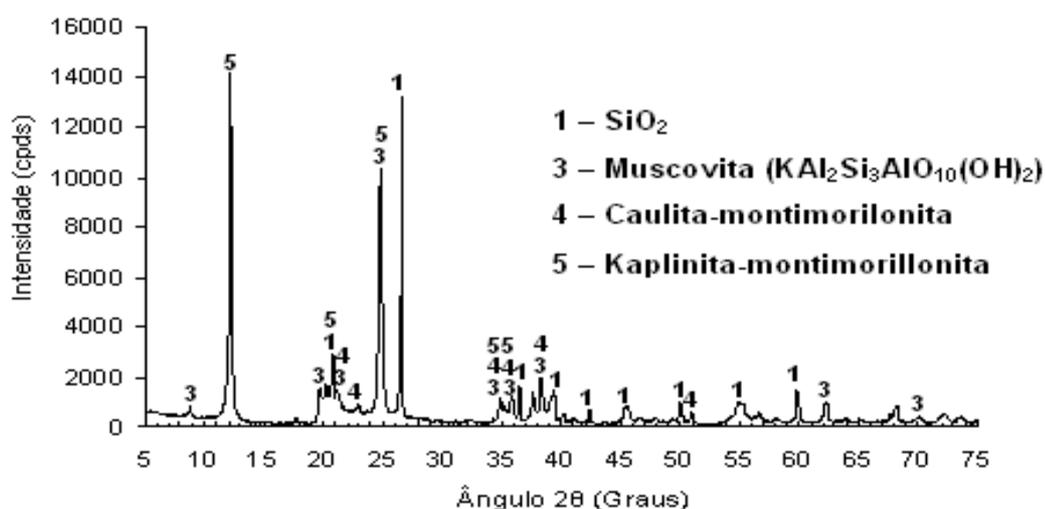


Figura 6.17 Difratograma de raios X da Argila São Simão.

6.5.2 Clinker Produzido no GEMM-UFSCar

A Tabela 6.5 mostra uma estimativa da composição química e os módulos químicos da farinha que teve em sua formulação o RB e que, após a sinterização, originou o clinker Portland desta etapa do estudo.

Na preparação da farinha de RB, os valores de FSC, MS e MA empregados foram respectivamente 92, 2,0 e 1,0 (Tabela 6.5). Esses parâmetros químicos da farinha ficaram de acordo com os ideais para o clinker industrial, pois segundo Maringolo [12] os valores de FSC, MS e MA devem estar nos intervalos de 88 a 98, 2 a 3 e 1,2 a 3,2, respectivamente.

Tabela 6.5 Composição química estimada da farinha de RB produzido no GEMM. Os módulos químicos foram calculados com base nas Equações 4.10, 4.11 e 4.12.

Compostos e módulos		% (massa/massa)
Óxido de cálcio	CaO	41,45
Dióxido de silício	SiO ₂	13,99
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	3,46
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	3,68
Anidrido sulfúrico	SO ₃	0,01
Óxido de magnésio	MgO	0,12
Óxido de potássio	K ₂ O	0,49
Óxido de sódio	Na ₂ O	0,76
Módulos*	FSC	92,0
	MS	2,0
	MA	1,0

6.5.2.1 Composição Química e Mineralógica do Clinquer de RB

Conforme mostrado na seção 5.4.2.1 a farinha de RB da Tabela 6.5 foi dividida em duas partes e em cada fração realizaram-se condições diferentes de queima e resfriamento.

6.5.2.1.1 Composição Química

Nota-se na Tabela 6.6 que os clínqueres de RB (resfriamento rápido e lento) possuem composição química semelhante aos clínqueres Portland produzidos industrialmente, excetuando o teor de Fe₂O₃ que ficou acima da faixa apresentada no trabalho de Duda [30]. Isso pode ser explicado pela alta dosagem de RB (propositadamente) presente na formulação do clínquer.

Tabela 6.6 Composição química estimada dos clínqueres de RB produzidos no GEMM (Resfriamento rápido e lento). * Composição química aproximada do clínquer, segundo Duda [30].

Compostos		Clinqueres de RB (%)	Clinquer Portland (%)*
Óxido de cálcio	CaO	62,18	58 a 67
Dióxido de silício	SiO ₂	20,65	16 a 26
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	5,12	4,0 a 8,0
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	5,60	2,0 a 5,0
Anidrido sulfúrico	SO ₃	0,03	0,1 a 2,5
Óxido de magnésio	MgO	0,18	1,0 a 5,0
Óxido de potássio	K ₂ O	0,85	*****
Óxido de sódio	Na ₂ O	1,12	*****

6.5.2.1.2 Composição Mineralógica

A Tabela 6.7 apresenta a composição mineralógica potencial, segundo Bogue, em porcentagem, dos clínqueres de RB (resfriamento rápido e lento), para a qual observa-se que a quantidade das fases presentes são semelhante aos clínqueres Portland produzidos industrialmente, excetuando o teor de C₄AF, que ficou com valor relativamente elevado, sendo que isso pode ser explicado pela alta dosagem de RB na formulação do clínquer.

Tabela 6.7 Composição mineralógica potencial, segundo Bogue, dos clínqueres de RB produzido no GEMM (resfriamento rápido e lento). *Cálculo realizado a partir das equações 4.3 a 4.6. **Composição química do clínquer Portland, segundo ABCP [9].

Fases		Clinquer de RB (%)*	Clinquer Portland (%)**
Alita	C ₃ S	53,7	35 a 65
Belita	C ₂ S	18,7	10 a 40
Aluminato Tri-cálcio	C ₃ A	4,09	0 a 15
Ferro Aluminato de Cálcio	C ₄ AF	17,04	5 a 15

Tsakiridis et al [21] reportam em seu trabalho que a adição de 3,5% de resíduo de bauxita proporcionou uma boa formação na composição mineralógica do clínquer Portland. Também, relataram que ao produzirem um cimento com esse material, não foram encontradas diferenças significativas no tempo de pega, consumo de água, expansibilidade e resistência à compressão, quando comparado com uma amostra de cimento Portland padrão. A posição do picos do difratograma do clínquer de resíduo de bauxita apresentado por esses autores (Figura 6.18) está semelhante aos picos de difração encontrados nesta dissertação (Figuras 6.19 e 6.20).

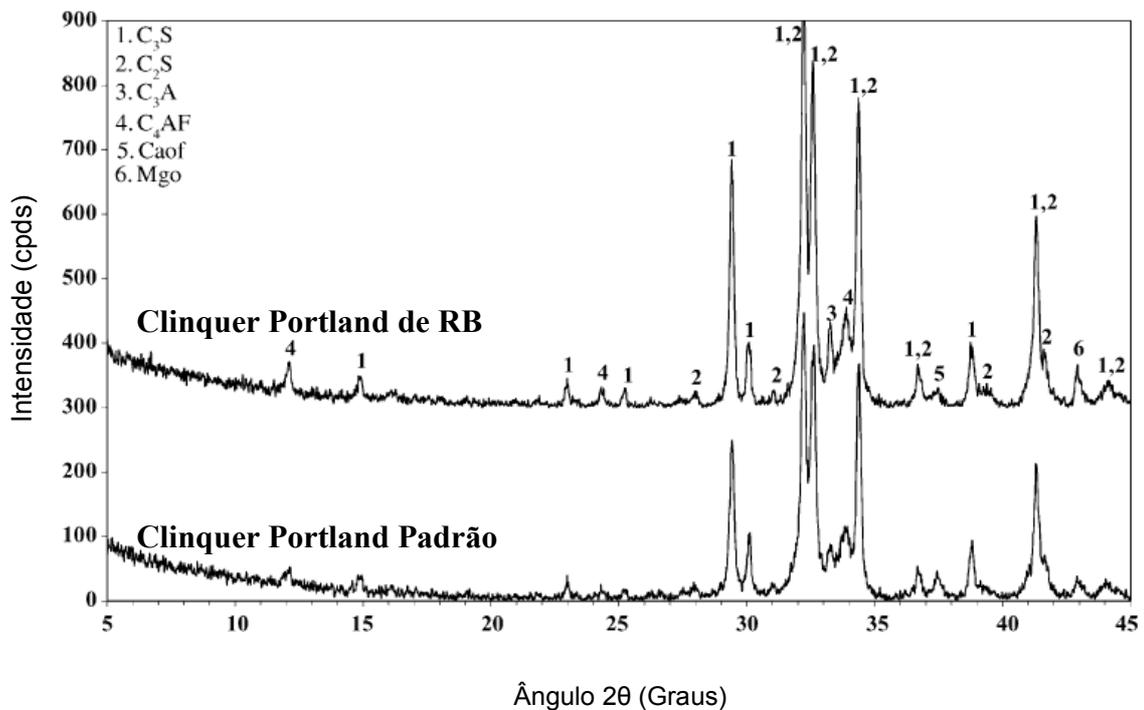


Figura 6.18 Difratomia de raio X de clínqueres Portland com e sem RB apresentado no trabalho de Tsakiridis et al [21].

Adicionalmente, os difratogramas de raios X dos clínqueres de RB com resfriamento lento e rápido (Figuras 6.19 e 6.20, respectivamente) mostraram que as fases resultantes são basicamente: C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF e CaO, principais constituintes de um clínquer Portland. As linhas de difração de maiores intensidades referem-se às fases majoritárias C₃S e o C₂S, e as linhas de menores intensidades estão relacionadas com as fases de menores

quantidades, como C_3A , C_4AF e CaO . Importante destacar, que as quantidades relativas das fases presentes nos clínques produzidos (resfriamento lento e rápido) são diferentes. Assim sendo, observa-se que os picos de CaO , C_3A , C_4AF do clínquer de RB produzido a partir do resfriamento rápido foram de maiores intensidades em comparação ao clínquer resfriado lentamente, indicando que o primeiro possui maior teor de CaO Livre

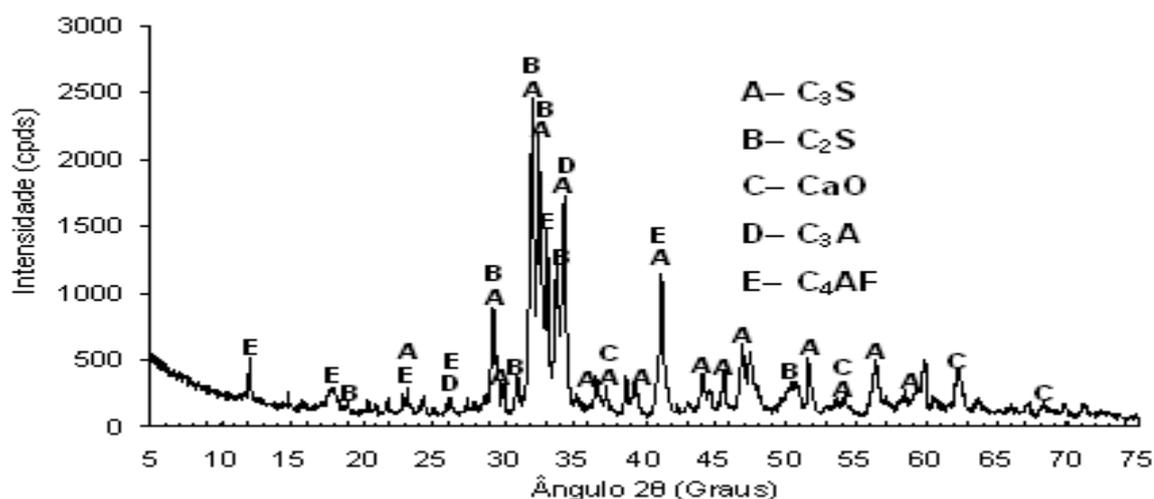


Figura 6.19 Difratoograma de raios X do clínquer Portland de RB com resfriamento lento.

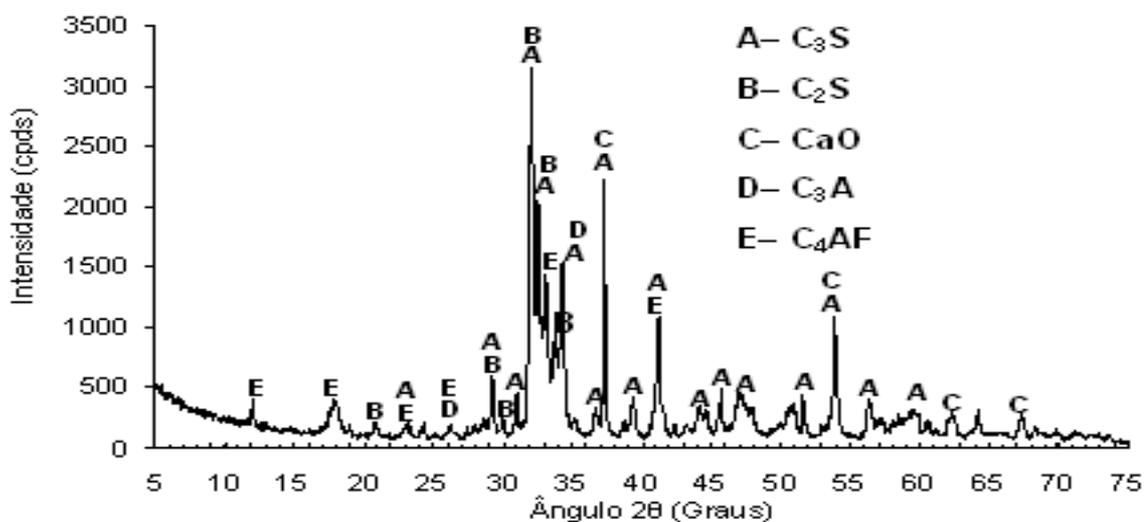


Figura 6.20 Difratoograma de raios X do clínquer Portland de RB com resfriamento rápido.

6.5.2.2 Resistência à Compressão do Clinquer de RB

A Figura 6.21 mostra os valores da resistência mecânica obtido no ensaio de compressão uniaxial dos corpos de prova preparados com o cimento Portland de RB produzidos no GEMM.

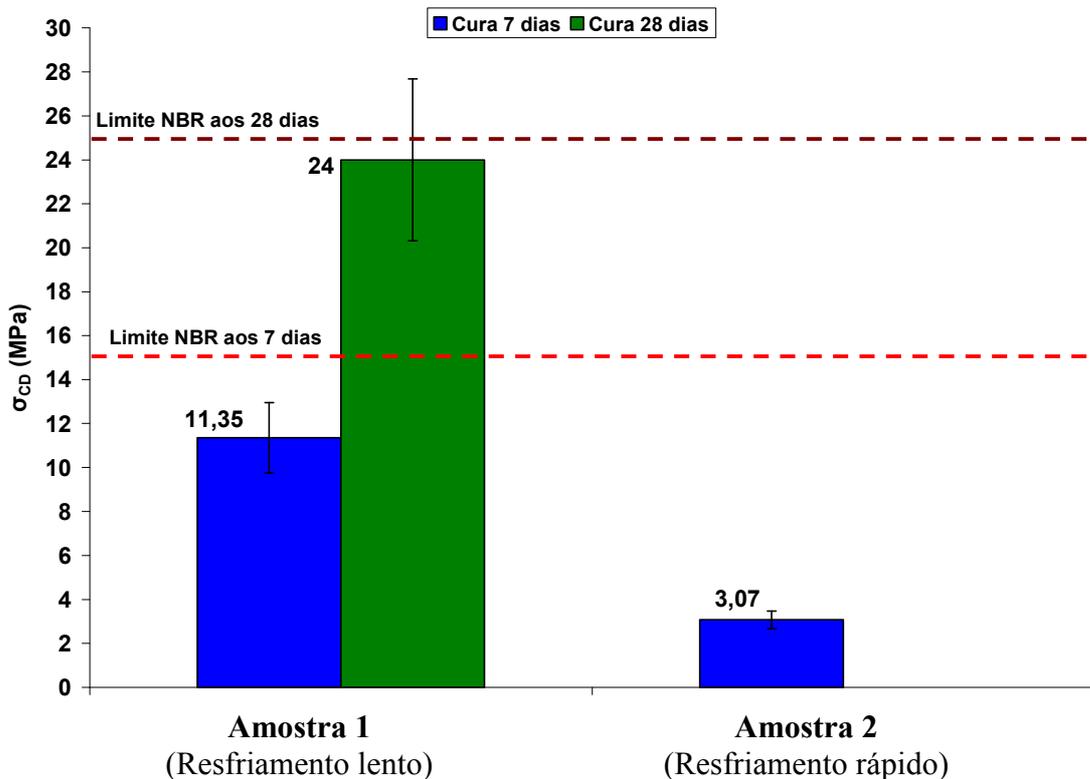


Figura 6.21 Resistência à compressão uniaxial aos 7 e 28 dias para os Corpos de prova dos cimentos Portland de RB preparados no GEMM. As linhas tracejadas se referem aos limites mínimos de resistência à compressão aos 7 e 28 dias para o cimento Portland CP-I imposto pela norma NBR.

Segundo Neville [13], pode-se dizer que a resistência à compressão nas quatro primeiras semanas do cimento Portland é influenciada principalmente pelo teor e reatividade da fase C_3S , teor de CaO Livre, finura Blaine, distribuição granulométrica e presença de álcalis. As condições de queima,

resfriamento e moagem empregadas na fábrica de cimento são tão complexas que se tornam impossíveis de serem reproduzidas em laboratório. Assim sendo, conforme esperado, as médias de resistência à compressão aos 7 e 28 dias dos cimentos de RB produzidos no GEMM (Figura 6.21) ficaram abaixo do limite mínimo exigido pela norma brasileira para cimentos da classe 25, o que atribuiu-se às condições de preparo do clínquer, que não foram capazes de representar adequadamente as condições cinéticas e térmicas de um forno rotativo. Todavia, considerando que as fases principais do clínquer com RB foram formadas (ver seção 6.5.2.1.2) e os valores de resistência da amostra 1 ficaram próximas da norma NBR, acredita-se que ao submeter a farinha de RB ao processo de clínquerização e resfriamento num sistema de forno industrial, serão obtidas condições cinéticas e termodinâmicas adequadas para formar clínquer com resistência à compressão aos 7 e 28 dias acima de 15 e 25 MPa, respectivamente. Além disso, a partir de pequenos ajustes na formulação da farinha de RB pode-se aumentar a reatividade do clínquer e com isso atingir as exigências de resistência à compressão da norma NBR.

A resistência à compressão uniaxial média para a argamassa preparada com o cimento sintetizado com resfriamento rápido (amostra 2) foi muito inferior, 3,07 MPa, que a resistência apresentada pela argamassa preparada com o material sintetizado sob resfriamento lento (amostra 1), 11,35 MP. Esse comportamento foi atribuído às diferenças nas quantidades relativas das fases presentes em ambos os clínqueres, conforme mostram os difratogramas da seção 6.5.2.1.2. De modo a explicar as diferenças observadas entre as resistências à compressão dos cimentos, levantaram-se as seguintes hipóteses:

- As condições de queima da amostra 1 foram mais acentuadas do que da amostra 2, permitindo assim o atinjimento do equilíbrio químico e com isso o alcance dos fatores microestruturais adequados para o clínquer, como: forma de distribuição, morfologia e dimensão dos cristais;

- ⇒ Baseado no artigo de Souza [31], como hipótese se pode supor que o elevado teor de Fe_2O_3 combinado com uma elevada taxa de resfriamento da amostra 2 possibilitou a desestabilização e desintegração da alita (conseqüente aparecimento do fenômeno de corrosão físico-química) e a inversão polimórfica da $\beta\text{-C}_2\text{S}$ para $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, com a conseqüente perda na resistência mecânica dos minerais de clínquer e na atividade de hidratação [32].

6.5.3 Clínquer Portland Produzido na ABCP

6.5.3.1 Índice de Queimabilidade da Farinha com RB

A Tabela 6.8 mostra a composição química e os módulos químicos da farinha que teve em sua formulação o RB e que, após a sinterização, originou o clínquer Portland desta etapa do estudo. Na preparação da farinha, os valores de FSC, MS e MA empregados foram, respectivamente, 97,9, 2,3 e 1,9. Esses parâmetros químicos da farinha ficaram de acordo com os ideais para o clínquer industrial, pois segundo Maringolo [12] os valores de FSC, MS e MA devem estar nos intervalos de 88 a 98, 2 a 3 e 1,2 a 3,2, respectivamente.

Tabela 6.8 Composição química e módulos de dosagem da farinha produzida na ABCP. Os módulos químicos foram calculados com base nas Equações 4.10, 4.11 e 4.12.

Compostos e módulos		Teor (% em massa)
Óxido de cálcio	CaO	42,93
Dióxido de silício	SiO ₂	13,54
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	3,85
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	2,05
Anidrido sulfúrico	SO ₃	0,03
Óxido de magnésio	MgO	0,22
Óxido de potássio	K ₂ O	0,18
Óxido de titânio	TiO ₂	0,28
Óxido de sódio	Na ₂ O	0,51
Perda ao fogo	PF	35,60
Módulos*	FSC	97,9
	MS	2,3
	MA	1,9

A reatividade da farinha de RB produzida na ABCP foi avaliada pelo teor de cal não-reagida (CaO-livre) após a sinterização em diferentes temperaturas, que pode ser observada na Tabela 6.9, na qual revela-se que a adição de resíduo de bauxita proporcionou um comportamento “normal” com relação ao índice de queimabilidade da farinha, já que o valor encontrado foi de 89. Esse bom resultado de IQ demonstrou que além do uso de RB na farinha ser completamente viável, a reação de clinquerização procedeu-se extensivamente na direção da fase alita o que foi devido a uma boa homogeneização da farinha.

Tabela 6.9 Índice de queimabilidade e classificação da farinha de RB produzida na ABCP.

Porcentagem de CaO-livre nas temperaturas de ...				IQ	Classificação
1350°C	1400°C	1450°C	1500°C		
5,78	5,17	4,17	3,43	89	Normal

A correspondência experimental entre o índice de queimabilidade (IQ) e o fator de saturação (FSC) da farinha estudada é reportada na Figura 6.22. Em cada curva há a correlação do IQ com o FSC, uma vez mantidas as mesmas matérias-primas. Partindo desse gráfico, estimaram-se os valores de IQ com base na intersecção das linhas de FSC de 90, 95 e 100 com a curva imaginária da farinha ensaiada. Comparando-se as Tabelas 5.6 e 6.10 observa-se que o aumento no FSC diminuiria drasticamente a aptidão à clinquerização da farinha com RB, alcançando a classificação de “pouco difícil” para o valor de FSC igual a 110. Em complemento, pode-se afirmar que o valor ideal de FSC para a farinha estudada seria entre 90 e 95, considerando que o comportamento em relação ao IQ nessa faixa é “muito fácil” e “fácil”, respectivamente.

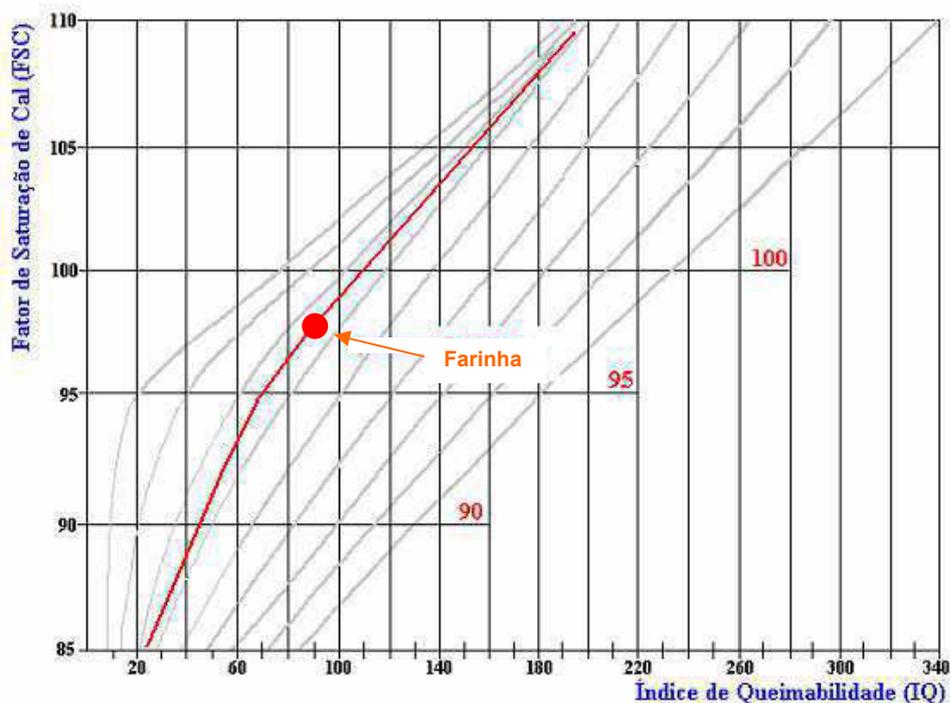


Figura 6.22 Evolução do IQ com o fator de saturação de cal. Mostra-se a posição da farinha com RB produzida na ABCP.

Tabela 6.10 IQ x FSC estimados para a Farinha de RB

	FSC		
	90	95	100
Valores de IQ estimados para a farinha	45	72	110

6.5.3.2 Composição Química e Mineralógica do Clinquer de RB da ABCP

6.5.3.2.1 Composição Química

Com base nos teores dos óxidos mostrados no trabalho de Duda [30] e descritos na Tabela 6.6, observa-se através da Tabela 6.11 que o clinquer de RB produzido na ABCP possui composição química semelhante aos clínqueres Portland industriais.

Tabela 6.11 Composição química estimada do clínquer de RB produzido na ABCP.

Compostos		Teor (% em massa)
Óxido de cálcio	CaO	67,17
Dióxido de silício	SiO ₂	21,19
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	6,02
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	3,21
Anidrido sulfúrico	SO ₃	0,05
Óxido de magnésio	MgO	0,34
Óxido de potássio	K ₂ O	0,28
Óxido de titânio	TiO ₂	0,44
Óxido de sódio	Na ₂ O	0,80

6.5.3.2.2 Composição Mineralógica

A Tabela 6.12 apresenta a composição mineralógica potencial, em porcentagem, do clínquer de RB, em que se observa que a quantidade das fases presentes são semelhante aos clínqueres Portland produzidos industrialmente (ver valores referenciais na tabela 6.7).

Tabela 6.12 Composição mineralógica potencial, segundo Bogue, do clínquer de RB produzido na ABCP.

Fases		(% m/m)
Alita	C ₃ S	67,30
Belita	C ₂ S	10,00
Aluminato Tri-cálcio	C ₃ A	10,54
Ferro Aluminato de Cálcio	C ₄ AF	9,76

Os resultados da análise de raios X semi-quantitativa do clínquer Portland produzido com RB são dados na Tabela 6.13 e na Figura 6.23, nas

Tabela 6.13 Caracterização semi-quantitativa por difratometria de raios X do clínquer produzido na ABCP.

Minerais	Fórmula química	Distância interplanar principal (Å)	Frequência relativa
Alita	Ca_3SiO_5	2,77	****
Belita	Ca_2SiO_4	2,75	***
C_3A	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	2,70	**
C_4AF	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	2,65	*

Obs.:* =presente; ** = pouco freqüente; *** = freqüente; **** = muito freqüente.
 Nota: A avaliação semi-quantitativa (expressa em número de asteriscos) das fases foi fundamentada na altura dos picos de difração, cuja intensidade é função do teor, da simetria e do grau de cristalinidade do constituinte.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O conhecimento do impacto da adição dos principais co-produtos da indústria do alumínio nas propriedades química, mineralógica e físico-mecânica do cimento Portland, permitiu o desenvolvimento de uma aplicação tecnicamente viável com a vantagem de não causar danos às pessoas e ao meio ambiente, contribuindo para acelerar o progresso desse setor rumo à sustentabilidade.

Os ensaios que determinaram os índices de atividade pozolânica (com cal e com cimento) demonstraram que a cinza pesada é um bom material pozolânico, pois os índices ficaram acima do exigido pelas respectivas normas. Adicionalmente, os resultados de resistência à compressão mostraram que se pode adicionar, sem prejuízo de qualidade, até 30,0% para cimentos CP II-Z 32 e CP-IV 32 e até 46,0% para cimento CP-IV 25. Além dessas vantagens técnicas, a cinza pesada é classificada pela norma NBR 10004 como resíduo não-perigoso, e, portanto o seu uso em cimento bem como a sua manipulação não gera grandes riscos de danos ao meio ambiente e às pessoas. Considerando a questão da sustentabilidade, a utilização da CP traz benefício econômico para a indústria de cimento já que os materiais pozolânicos são energeticamente mais econômicos que o clínquer de cimento Portland, além de contribuírem com a redução da emissão de gás carbônico para este setor.

Os resultados dos difratogramas do clínqueres de RB produzidos nos laboratórios do GEMM e da ABCP mostraram a presença das fases C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF . Adicionalmente, observou-se a ausência do pico de CaO no clínquer de RB produzido na ABCP, o que pode ser explicado pelo baixo teor desse composto no clínquer (4,17%). Em contrapartida, notou-se a presença do pico de CaO nos clínqueres de RB produzidos no GEMM, indicando que os mesmos possuem maior teor de CaO Livre que o clínquer da ABCP. Além disso, ficou nítido que as quantidades relativas das fases presentes nos clínqueres de ambos os laboratórios foram diferentes.

As diferenças fundamentais entre as farinhas de RB produzidas nos laboratórios do GEMM e da ABCP foram:

➤ Módulos Químicos:

- GEMM: FSC (92), MS (2,0) e MA (1,0);
- ABCP: FSC (98), MS (2,3) e MA (1,9);

➤ Teor de RB e Fe_2O_3 :

- GEMM: RB (12,0%) e Fe_2O_3 (3,68%);
- ABCP: RB (5,9 %) e Fe_2O_3 (2,05%);

As diferenças relatadas anteriormente sobre a composição mineralógica do clínquer de RB produzidos nos laboratórios do GEMM e da ABCP foram atribuídas principalmente às diferenças existentes entre os módulos químicos, quantidade de resíduo de bauxita e condições de queima e resfriamento das farinhas, o que impactaria diretamente na qualidade do clínquer.

Os ensaios que determinaram resistência à compressão de cimentos (clínquer de RB + gesso), demonstraram que há um clínquer produzido no GEMM com boa resistência mecânica, pois os resultados para 7 e 28 dias de cura ficaram em média próximos dos limites exigidos pela norma brasileira para cimentos da classe 25. Sendo assim, pequenos ajustes na formulação podem melhorar a resistência mecânica desse clínquer de RB e com isso viabilizar o uso de 18,0% de RB no clínquer. Além dessas vantagens, a utilização da RB traz benefício ambiental para a indústria de cimento já que poderá preservar as fontes naturais de Al_2O_3 e Fe_2O_3 .

Portanto, esta dissertação de mestrado não apenas gerou conhecimento sobre alguns dos mais importantes resíduos sólidos da indústria do alumínio, como também comprovou a efetividade da utilização desses materiais em cimento Portland. Como consequência, despertou a motivação de fabricantes de cimentos próximos às unidades da Alcoa que até esse momento estão analisando a viabilidade técnica-econômica do uso desses co-produtos nos seus processos, proporcionando assim a possibilidade de uma futura comercialização, o que resultaria para a Alcoa os seguintes potenciais ganhos:

- **Ambiental:** aplicação sustentável dos resíduos em cimento, evitando assim a necessidade de deposição;
- **Econômico:** redução significativa dos custos ambientais, possibilitando ganhos na ordem de R\$ 10.000.000/ano.

8 CONCLUSÕES

Esse estudo demonstrou que o emprego da cinza pesada como aditivo pozolânico para cimentos Portland (tipo CP II-Z e CP IV) e do resíduo de bauxita como matéria-prima para clínquer são viáveis tecnicamente, pois:

- Os resultados de atividade pozolânica em cal e cimento mostraram que a cinza pesada atendeu às especificações da norma NBR 12653/92 com valores de 6,4 MPa e 90,0% respectivamente. Com base na avaliação físico-mecânica dos cimentos experimentais elaborados, determinaram-se as quantidades de cinza pesada que poderiam ser incorporadas como aditivo pozolânico ao cimento Portland, sendo que para teores de até 30,0% para cimentos CP II-Z 32 e CP-IV 32 e até 46,0% para cimento CP-IV 25, as exigências das normas brasileiras NBR 11578/91 e NBR 5736/91 foram atendidas com relação à finura, tempo de pega, expansibilidade e resistência à compressão.
- O resíduo de bauxita não pôde ser considerado como material pozolânico, pois apresentou valores de atividade pozolânica com cal e cimento não condizentes com as exigências das normas citadas acima;
- Produziu-se no laboratório do GEMM uma formulação de cimento (com 18,0% de RB no clínquer) com composição mineralógica adequada e boa resistência à compressão aos 7 e 28 dias de cura para cimentos da classe 25.
- O clínquer produzido na ABCP com 5,6% de resíduo de bauxita (FSC da farinha de 97,6%) obtiveram características mineralógicas semelhantes aos clínqueres industriais. A partir da correspondência experimental do índice de queimabilidade (IQ) com o fator de saturação (FSC), estimou-se que a farinha estudada apresentará melhor aptidão a clínquerização com FSC entre 90 e 95, tendo como consequência principal uma diminuição no teor de CaO-livre presente no clínquer produzido.

- Considerando as dosagens de CP (como aditivo pozolânico) e RB (como matéria-prima para o clínquer) empregadas nessa dissertação, os potenciais de consumo desses resíduos na produção de cimento Portland são na ordem, de 375.000 a 1.150.000 ton/ano para a cinza e de 1,5 a 4,5 milhões ton/ano para o RB, sendo que esses volumes são bem superiores às quantidades de resíduos geradas nas unidades da Alcoa.

9 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A realização dos trabalhos sugeridos permitirá o aprimoramento ou surgimento de novas tecnologias de modo a viabilizar o uso de resíduo de bauxita como matéria-prima para o clínquer Portland. Seguem:

- Investigar o impacto do clínquer de RB produzidos no GEMM e na ABCP na durabilidade e nas propriedades físico-mecânicas do concreto, de modo a avaliar a efetividade da reação álcali-silica bem como determinar alguns parâmetros fundamentais para garantir a sua qualidade (ex: tempo de pega, expansibilidade e resistência à compressão do cimento com o resíduo);
- Realizar ensaios de microscopia ótica, microscopia eletrônica (MEV), teor de CaO-Livre, finura e distribuição granulométrica nos clínqueres produzidos nos laboratórios do GEMM e da ABCP;
- Ajustar formulação do clínquer de RB produzido no GEMM de forma a alcançar os valores mínimos de resistência à compressão exigidas pelas normas brasileiras;
- Reproduzir o procedimento de produção do clínquer de RB que obteve boa resistência mecânica, porém aplicando uma taxa rápida de resfriamento.

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ABAL. Relatório de Sustentabilidade da indústria do alumínio. Disponível em: <<http://www.abal.org.br>>. Acesso em: 22 jan. 2007.
- [2] ALCOA Alumínio S. A. Relatório de Sustentabilidade 2005/2006. São Paulo, 2006. 103p.
- [3] MISRA, V.N; RATH, P.C; PARAMGURU, R.K. Trends in red mud utilization. **Mineral Processing & Extractive Metal**, v. 26, p. 01-08, 2005.
- [4] 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**, v. 12, n. 2, p 322-338. 2007.
- [5] KURDOWSKI, W; SORRENTINO, F. Red mud and phosphogypsum and their fields of application. In: CHANDRA, S. **Waste materials used in concrete manufacturing**. New Jersey: Noyes Publications, 1997. 651p.
- [6] ROCHA, J.C et al. Reaproveitamento das cinzas pesadas do complexo Jorge Lacerda na elaboração de materiais de construção: aspectos tecnológicos e ambientais. In: XV Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica, 1999, Paraná. 5p.
- [7] FARENZENA, H.V. **Potencial técnico das cinzas volantes na fabricação de cimento Portland**. 1. ed.São Paulo, 1995. 88 p.
- [8] JOHN, V.M; ÂNGULO, C.S. Seleção de usos potenciais para os resíduos. In: **Utilização de Resíduos na Construção Habitacional**. Coletânea Habitare.Porto Alegre, 2003. V. 4. 64 p.
- [9] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). **Guia básico de cimento Portland**. São Paulo. 2002. 27p.
- [10] MONTEIRO, P.J.M. & MEHTA, P.K. **Concreto: Estruturas, Propriedades e Materiais**. Tradução de Antonio C. Filho et al. São Paulo: Editora Pini, 1994. 573p.

- [11] JOHANSEN, V. Cement production and cement quality. In: SKALNY, J.P. **Materials science of concrete I**. USA: American Ceramic Society, 1989. p. 27-71.
- [12] MARINGOLO, V. **Clínquer co-processado: produto de tecnologia integrada para sustentabilidade e competitividade da indústria de cimento**. 2001. 163f. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2001.
- [13] NEVILLE, A.M. **Propriedades do Concreto**. Tradução de Salvador E. Giammusso. 2. ed. São Paulo: Editora Pini, 1997. 827p.
- [14] TENÓRIO, J.A.S. et al. Decomposição da fase majoritária do cimento Portland-Parte I: Alita Pura. **Revista da Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 56, n. 2, p. 01-08, apr./jun.2003.
- [15] TANGO, C.E.S. et al. **Levantamento do estado-da-arte e possibilidades do uso de “SPL” no Co-processamento de clínquer Portland**. São Paulo. 2004. 54p.
- [16] SANTI, A.M.M. **Co-incineração e co-processamento de resíduos industriais perigosos em fornos de clínquer**. 2003. 249f. Tese (Doutorado em Planejamento de Sistemas Energéticos) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2003.
- [17] BHATTY, J.L. Role of minor elements in cement manufacture and use. **Research and Development Bulletin**. Portland Cement Association. USA. 40 p, 1995.
- [18] SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC). **Relatório Anual**. 2006. 52p.
- [19] SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC). **Relatório Anual**. 2005. 52p.
- [20] ZANGIACOMI, C.E. **Processo de Alimentação de Cubas**. Alcoa-Poços de Caldas. Poços de Caldas, 2001. 20p. Apostila de treinamento.

- [21] TSAKIRIDIS P.E et al. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. **Journal of Hazardous Materials**, p.103-110, ago. 2004.
- [22] PERA, R.B; AMBROISE J. Development of a pozzolanic pigment from red mud. **Cement and Concrete Research**, EUA, v. 27, n. 10, p. 1513-1522, jun. 1997.
- [23] COIMBRA, M.A; SANTOS, W.N; MORELLI, M.R. Recuperação de resíduos inorgânicos para a construção civil. **Cerâmica**, v. 48, n. 306, p. 44-48, abr./mai./jun. 2002.
- [24] MANEESH, S; UPADHAYAY, S.N; PRASAD, P.M. Preparation of special cements from red mud. **Waste Management**, v. 16, n. 8, p. 665-670, 1996.
- [25] CENTURIONE, S.L. **Influências das características das matérias-primas no processo de sinterização do clínquer Portland**. 1993. 155f. Dissertação de Mestrado – Instituto de geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.
- [26] RIBEIRO, D.V; MORELLI, M.R. Estudo de viabilidade da utilização do resíduo de bauxita como adição ao cimento Portland. In: 18º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS, 2008, Porto de Galinhas-PE, Anais, 13p.
- [27] YOGANANDA, M.R; JAGADISH, K.S. Pozzolanic properties of rice husk ash, burnt clay and red mud. **Building and Environment**, Inglaterra, v. 23, n. 4, p 303-308. 1988.
- [28] KOUKOUZAS, N.K et al. Mineralogy and geochemistry of Greek and Chinese coal fly ash. **Fuel**, V85, p.2301-2309, fev.2006.
- [29] Associação Brasileira de Cimento Portland. **Relatorio de Ensaio nº 52695**. São Paulo, 2008, 8p.
- [30] DUDA, W.H. **Cement-data-book**, 3. ed. v.1. rev. ampl. Wiesbaden, Berlin: Bauverlag, 1985.
- [31] SOUZA, V.C.G. Estudo por microscopia óptica e lupa das características mineralógicas e microestruturais do clínquer aplicado ao processo de

moagem e qualidade do cimento. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 55, n. 2, 10 p., 2002.