

Obtenção de Clínquer Belítico a partir de Resíduos

Joelson Baesso^{a*}, Walid Hajjaji^b, Luciano Senff^b, Fabiano Ferreira Chotoli^c,

João Antônio Labrincha Batista^b, Vítor de Souza Nandi^{a,d}

^aCentro Universitário Barriga Verde – UNIBAVE, Cocal do Sul, SC, Brasil

^bDepartamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal

^cInstituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, São Paulo, SP, Brasil

^dPrograma de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGMAT, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, SC, Brasil

*e-mail: joelsonbaesso@gmail.com

Resumo: Os resíduos industriais produzidos em larga escala todos os dias a partir das diversas atividades industriais são fortes agressores do meio ambiente quando estes não são reaproveitados de uma maneira adequada. Com isso, estudos que visam o aproveitamento destes subprodutos têm atraído cada vez mais interesse por parte do meio científico. No presente estudo foi analisada a obtenção de clínquer belítico utilizando os seguintes resíduos: lama de corte de mármore, areia de fundição, lama de anodização e lama vermelha. O clínquer contendo 65,2% C₂S; 24,8% C₃S; 2% C₃A e 8% C₄AF foi obtido utilizando um forno estático e temperatura máxima de sinterização de 1350 °C. O refinamento de Rietveld foi utilizado para a quantificação das fases presentes. Os resultados obtidos através da análise termogravimétrica, calor de hidratação e resistência à compressão indicam que o clínquer obtido apresenta propriedades hidráulicas e propriedade mecânica adequadas.

Palavras-chave: clínquer belítico, resíduos, refinamento de Rietveld.

1. Introdução

Atualmente as grandes empresas cimenteiras preocupam-se com a questão ambiental, devido à elevada emissão de CO₂ e as enormes quantidades de combustíveis utilizados no processo de fabricação. Uma possível alternativa seria a diminuição do silicato tricálcico – C₃S que é a fase predominante nos cimentos Portland, compensadas pelo aumento do silicato dicálcico – C₂S – na formulação de cimentos. A produção desses cimentos, conhecidos como cimentos belíticos, apresentam algumas vantagens como, por exemplo, menor consumo de carbonatos, e consequente redução de CO₂ e diminuição considerável de consumo energético, já que os cimentos belíticos podem ser sintetizados em torno de 1350 °C, ao invés de 1450 °C do clínquer Portland¹. De fato, no caso da produção de cimentos belíticos em que a formação da fase belite ocorre a 1200 °C, notoriamente ter-se-ia uma redução do consumo de energia na ordem de 16%². Os cimentos belíticos são produzidos misturando clínquer rico em belita com pequenas quantidades de gesso. Além de silicatos de cálcio podem apresentar também as fases aluminatos (C₃A) e ferroaluminatos (C₄AF) de cálcio, em teores diferentes do clínquer Portland, por ter pouco CaO livre, originado por menor fator de saturação de cal³.

As emissões de CO₂ para a atmosfera podem ser reduzidas se forem também reduzidos o teor de cal na mistura a cru. Isso proporciona um aumento de fase C₂S e diminui o percentual de C₃S e, portanto, neste processo ocorre menor descarbonatação proveniente de menor uso de CaCO₃^[4]. O resfriamento tem de ser muito bem controlado, pois a fase C₂S pode assumir diversas formas poliméricas que afetam a reatividade e hidráulicidade do clínquer. Assim, o resfriamento brusco a taxas de 500 °C/min entre as temperaturas 1300 a 700 °C favorece a formação da fase β-C₂S (mais reativa). Caso este parâmetro não for seguido pode-se formar outra fase peculiar - a belita tipo γ-C₂S. Esta fase não apresenta propriedades hidráulicas e durante a hidratação tende a expandir, afetando as propriedades do cimento².

A lama vermelha é um resíduo produzido em larga escala todos os dias e proveniente da utilização da bauxita com soda cáustica, com

o propósito de eliminar o hidróxido de ferro, principal contaminante deste minério. O NaOH é adicionado ao hidróxido de alumínio [Al(OH)₃], formando o aluminato de sódio (NaAlO₂). Posteriormente essa solução é precipitada e obtém-se o trihidrato de alumina (Al₂O₃·3H₂O)^[5]. A areia de fundição é proveniente da indústria de fundição de ferro e trata-se de um resíduo inerte com composição praticamente em sílica, que possui pequena percentagem em ferro e com valores muito baixos de outros elementos.

A lama de anodização é obtida no processo de anodização forçada do alumínio, com o objetivo de aumentar a resistência de agentes oxidantes externos e aumentar a resistência à abrasão e corrosão. Ela é altamente rica em Al₂O₃^[6].

Por sua vez, a lama de corte de mármore é obtida pelo processo de beneficiamento de rochas ornamentais e sua composição é praticamente carbonato de cálcio (CaCO₃), com alguns teores minoritários de sílica e alumina⁷.

Nos últimos anos, diversos trabalhos experimentais vêm sendo conduzidos, a fim de obter clínquer belítico a nível laboratorial. Pimraksa et al.⁸ produziram belita a partir de cinzas volantes da queima de carvão, tanto por sinterização a alta temperatura como por processos hidrotermais. Cuberos et al.⁹ sinterizaram belita com óxidos alcalinos, que resultou no aumento da reatividade do clínquer. Além disso, Pereira et al.¹⁰ usaram resíduos industriais (lama de anodização de alumínio, lama de filtração de água potável, lama de corte de mármore e areia de fundição) para produção de clínquer belítico, enquanto Marques et al.¹¹ usaram lama vermelha – fonte de ferro –, em diversas formulações de clínquer belítico.

Dentre os trabalhos acima citados, observa-se que os autores usam os resíduos como aditivos à composição de clínquer. Entretanto, o que se pretende neste trabalho experimental é obter um clínquer belítico usando somente matérias primas residuais. Além disso, o impacto sobre cinética de hidratação, resistência à compressão e a redução de CO₂ também serão avaliados.

2. Procedimento Experimental

O clínquer belítico foi desenvolvido a partir do uso combinado da lama de corte de mármore, lama de anodização, areia de fundição e lama vermelha na seguinte formulação: 70% C₂S; 20% C₃S; 5% C₃A e 5% C₄AF. A composição do resíduo foi analisada quimicamente por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX, Philips modelo X²UNIQUE).

As matérias-primas utilizadas na produção do clínquer foram moídas durante 1 h num misturador a úmido, posteriormente secas e calcinadas em forno elétrico (Termolab). O ciclo usado no processo de sinterização foi: (i) aquecimento até 1000 °C a 15 °C/min, (ii) patamar de 45 min. (descarbonatação), (iii) aquecimento até 1350 °C a 5 °C/min, (iv) patamar de 5 horas, (v) resfriamento rápido ao ar.

Após a sinterização os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro Rigaku Geigerflex com uma fonte de radiação Cu K α (40 kV, 25 mA) com uma gama de valores 2 θ de 10-80° a uma velocidade de varrimento de 0,02° 2 θ contínuo a 3 passos por minuto. A quantificação de fases foi feita pelo método de Rietveld usando o software GSAS-EXPGUI seguindo o RIR (Razão de intensidade de referência) e as técnicas de refinamento Rietveld⁷. Foram refinadas cerca de 40 variáveis independentes das quais: escala de fatores, do ponto-zero, 15 coeficientes da função Chebyshev deslocada a fim de se enquadrar no gráfico, as dimensões da célula unitária, os coeficientes de perfil (1 Gaussiano, GW, e 2 termos Lorentzian, LX e LY). Os índices de concordância, conforme definido no GSAS, são representados por Rp (%), RWP (%), C2 e R (F2) (%).

A fim de ajustar as condições de sinterização, diversos testes preliminares foram conduzidos. Estes, por sua vez, não apresentaram resultados satisfatórios na quantificação de Rietveld e por isso desconsiderados. Com a formulação RBE1 (Tabela 1), onde foram encontrados teores significantes das fases (Tabela 3), foram efetuados ensaios para comparação das características e propriedades desta com a formulação padrão onde foi utilizado matérias-primas puras (CaCO₃, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃), sendo que a comparação foi realizada com as formulações (BE1, BE2) referenciadas de Marques (2011), a qual pertencia ao mesmo grupo de estudos.

A partir do clínquer RBE1 foram adicionados 5% de gesso, seguido da moagem e refino através de peneiro 63 μ m para a obtenção do cimento.

Pastas de cimento com relação água/ligante 0,4 foram produzidas e curadas a úmido num ambiente de laboratório. Também foram preparados corpos de prova cilíndricos 20 x 40 mm (diâmetro e altura) em argamassas (Figura 1) utilizando um agregado arenoso de diâmetro máximo de 0,6 mm. A relação ligante/agregado e água/ligante (em massa) foram fixadas em 1:3 e 0,6, respectivamente. Após a moldagem, os corpos de prova foram mantidos em condição úmida por 24 horas. Na sequência, tais provetes foram desmoldados e mantidos imersos em água saturada de cal até ruptura aos 7 e 28 dias de cura.

Foram realizados ensaios de análise térmica diferencial e análise termogravimétrica (termobalança Labsys TG-DSC 16, 10 °C/min, Argônio, cadinho de alumina, temperatura de ambiente a 1200 °C) e análise mineralógica qualitativa por difração de raios X (DRX) no clínquer RBE1 e cimento RBE1, ambos anidro, e nas pastas após cura de 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação.

3. Resultados e Discussão

3.1. Composição química dos resíduos

Os resultados da composição química dos resíduos obtida a partir da fluorescência de raios-X (Tabela 2) indica que a areia de fundição é composta predominantemente por SiO₂ e pequenos percentuais de óxido de ferro favorável ao processo.

A lama vermelha apresentou altos teores de Fe₂O₃, o que justifica a sua utilização como corretivo de ferro na composição do cru. Nota-se também a presença de quantidade significativa de Al₂O₃, o que beneficia produção de clínquer. Entretanto, a existência de Na₂O deve ser controlada, uma vez que sua presença em teores elevados no cimento pode provocar ao longo do tempo reações com os agregados siliciosos³. Os resultados mostraram que a lama de anodização é rica em alumina, uma vez que é originária no tratamento superficial de materiais aluminosos⁶. Nela também foram encontrados pequenos

Tabela 1. Formulações de clínquer (%) onde: (Corte – M) lama de corte de mármore, (Areia – F) areia de fundição, (Lama – V) lama vermelha e (Lama – A) lama de anodização.

Composição teórica	BE1	BE2	RBE1
C ₂ S	70	30	70
C ₃ S	20	60	20
C ₄ AF	5,0	5,0	5,0
C ₃ A	5,0	5,0	5,0
Formulação de óxidos			
CaO	68,05	72,25	-
SiO ₂	26,7	22,5	-
Fe ₂ O ₃	2,25	2,25	-
Al ₂ O ₃	3,0	3,0	-
Formulação da mistura			
CaCO ₃	79,18	82,3	-
SiO ₂	17,4	14,35	-
Fe ₂ O ₃	1,47	1,44	-
Al ₂ O ₃	1,95	1,91	-
Corte – M	-	-	82
Areia – F	-	-	15,8
Lama – V	-	-	1,7
Lama – A	-	-	0,5



Figura 1. Corpos de prova de argamassa.

Tabela 2. Composição química dos resíduos utilizados.

Componente (wt. (%))	Areia de fundição	Lama vermelha	Lama anodização	Corte mármore
SiO ₂	97,74	5,54	1,23	0,64
CaO	0,2	3,27	3,08	55,51
Al ₂ O ₃	0,2	18,8	36,36	0,14
Fe ₂ O ₃	1,12	51,8	1,45	0,24
SO ₃	-	0,23	17,25	-
ZnO	0,02	-	0,04	0,01
TiO ₂	0,2	11,2	0,05	0,02
MgO	0,03	-	0,1	0,31
MnO	-	0,04	-	-
Na ₂ O	0,02	6,84	0,36	0,01
K ₂ O	0,26	0,08	0,07	0,11
P.F.	0,2	2,2	40	43

percentuais de SiO_2 , CaO e Fe_2O_3 . No caso da lama de mármore confirmou-se o seu uso como fonte de carbonato de cálcio, uma vez que essa matéria-prima é muito rica em CaO , além de outros óxidos em proporções minoritárias.

3.2. Quantificação de fases pelo método de Rietveld nas calcinações preliminares

Com base na bibliografia, o aumento do fator de saturação de cal nas formulações de cimentos permite obter maior quantidade de C_3S ^[3]. No plano experimental preliminar, a ideia inicial foi obter um clínquer com a composição teórica de BE1, utilizando os resíduos mostrados na Tabela 2. Entretanto, não foi possível obter os teores desejados de C_3S com os parâmetros de sinterização (taxa de aquecimento, tempo de patamar e temperatura máxima) previamente definidos. Por esta razão, foi necessário aumentar a adição de lama de corte de mármore, de modo a favorecer a formação de C_3S (Figura 2). Consequentemente, a quantidade de carbonatos utilizados na produção do clínquer RBE1 foi maior do que utilizado em BE1 (Tabela 3), gerando naturalmente maior quantidade de CO_2 emitidos durante a clinquerização.

A composição das fases encontradas no clínquer RBE1 pelo método de Rietveld (Tabela 3) indica a possibilidade de fabricação de cimentos belíticos a partir dos resíduos aqui utilizados. Além disso, nota-se que foram obtidos resultados próximos à composição BE1, mas com teores maiores de C_3S , provavelmente devido à mineralização causada pelos elementos menores presentes nos resíduos.

3.3. Hidratação do cimento

A hidratação do cimento RBE1 pode ser observada através do DRX (Figura 3). Os resultados mostram que houve a formação da portlandita (P) e etringita (E) no primeiro dia de hidratação, típico da hidratação dos cimentos Portland. Observou-se o decréscimo do pico de alita (A) e seu completo desaparecendo aos 28 dias. Além disso, é possível observar a presença de belita, capaz de hidratar em idades mais avançadas.

A perda de massa (Figura 4, análise termogravimétrica, TG/ATD) proveniente da portlandita (403 °C e 493 °C) foi observada, bem como as perdas de água devido à desidratação da etringita e do CSH, que se sobrepõem entre 100 °C e 380 °C. Ainda, observou-se um aumento de perda de massa entre 666 °C e 764 °C, causada pela carbonatação da pasta¹².

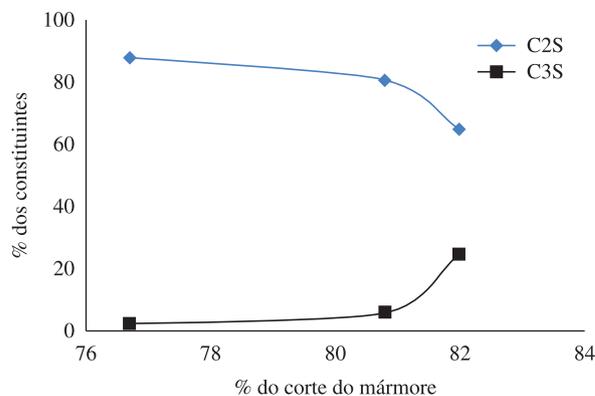


Figura 2. Resultados dos ensaios preliminares.

Tabela 3. Quantificação de fases pelo método de Rietveld.

Composição	BE1	BE2	RBE1
C_2S	74,8	35,3	65,2
C_3S	15,6	53,5	24,8
C_4AF	5,0	6,7	8,0
C_3A	4,2	4,5	2,0

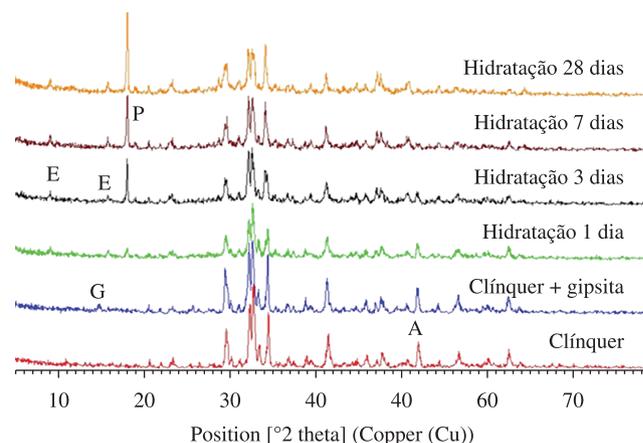


Figura 3. Difratogramas do clínquer, cimento e pastas RBE1, com 1, 3, 7 e 28 dias.

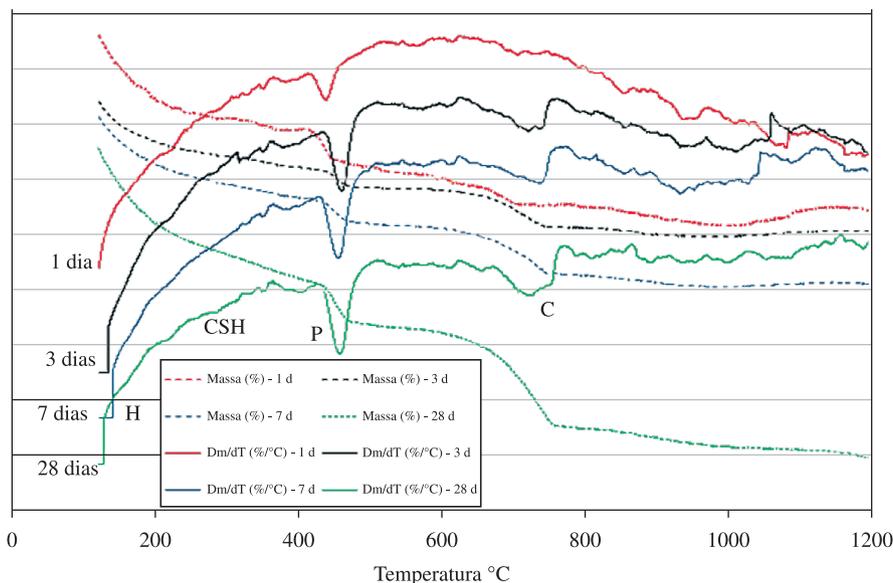


Figura 4. TG/ATD da hidratação de 1, 3, 7 e 28 dias do clínquer com adição de gipsita.

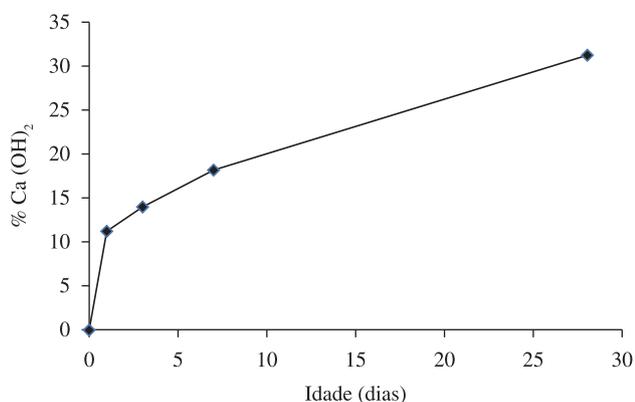


Figura 5. Crescimento do teor de portlandita, em função do tempo (calculado estequiometricamente por TG/ATD).

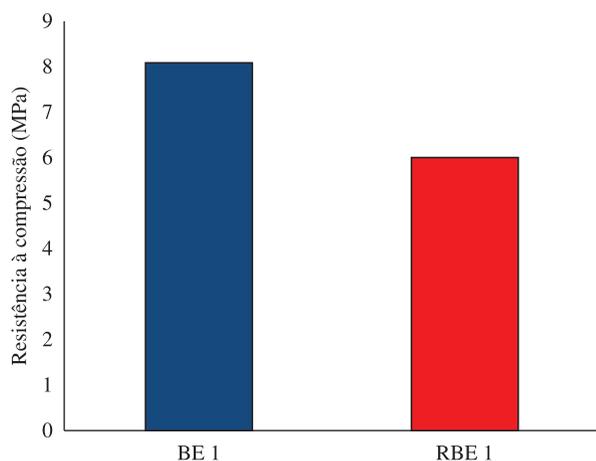


Figura 6. Resistência a compressão da argamassa RBE1, em comparação com BE1^[11], ambas ensaiadas aos 7 dias.

O aumento significativo do teor de portlandita ao longo do tempo (Figura 5) é um indicativo da hidratação do cimento RBE1. A taxa foi maior no primeiro dia, seguido de uma tendência proporcional e constante de crescimento entre 1 e 28 dias. Acredita-se que essa taxa decresça e o teor estabilize nas idades mais elevadas, e posteriormente diminuir, devido à hidratação da fase belítica e a carbonatação da pasta.

3.4. Resistência mecânica a compressão

A resistência a compressão aos 7 dias de cura dos corpos de prova das formulações RBE1 e BE1 alcançaram 6 e 8,1 MPa, respectivamente (Figura 6). Naturalmente, que estes valores tendem a aumentar ao longo do tempo à medida que a fase belita vai se hidratando.

A formulação RBE1 apresentou aumento de resistência aos 28 dias (12,1 MPa) o que demonstrou a capacidade do cimento hidratar-se a idades mais elevadas, apesar de ainda ser menor do que os valores desejáveis, em relação ao cimento Portland comum (mínimo de 25 MPa).

4. Conclusão e Considerações Finais

Os resultados obtidos neste trabalho experimental mostraram que é possível a produção de clínquer belítico a partir do uso combinado da lama de corte de mármore, areia de fundição, lama de anodização e lama vermelha.

Entretanto, comparado à formulação BE1, não reduziu a quantidade de CO₂ como esperado, uma vez que foi necessário uma quantidade adicional de lama de corte de mármore para aumentar o fator de saturação de cal na formulação do clínquer RBE1.

Os resultados da cinética de hidratação e resistência a compressão indicam que a sua aplicação industrial é promissora, desde que a produção deste clínquer seja melhor estudada e otimizada, principalmente na utilização de estabilizadores de fase, já que demonstrou ser pouco hidráulico por conter fase γ -C₂S.

A possibilidade de utilização de resíduos induz também que estes poderão ser utilizados como matérias-primas alternativas as utilizadas tradicionalmente pelas indústrias cimenteiras, minimizando assim o consumo de recursos naturais e o impacto ambiental.

Agradecimentos

Os autores agradecem o CNPq, a CAPES, ao Centro Universitário Barriga verde e Universidade de Aveiro pelo suporte dado ao desenvolvimento deste trabalho.

Referências

1. SENFF, L. et al. Formulations of sulfoelite cement through design of experiments. *Construction and Building Materials*, v. 25, n. 8, p. 3410-3416, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.03.032>
2. KACIMI, L. Le ciment belitique comme ecociment economique durable. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE BUILT ENVIRONMENT INFRASTRUCTURES IN DEVELOPING COUNTRIES, 2009, Oran, Algeria. *Proceedings...* Oran: ENSET, 2009.
3. TAYLOR, H. F. W. *Cement Chemistry*. London: Academic Press, 1990.
4. LAWRENCE, C. D. The Production of Low-Energy Cements. In: HEWLETT, P. C. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2003. p. 421-470. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-075066256-7/50021-7>
5. TSAKIRIDIS, P. E.; LEONARDOU, S. A.; OUSTADAKIS, P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. *Journal of Hazardous Materials*, v. 116, n. 1-2, p. 103-110, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.08.002>
6. PEREIRA, R. F. **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral**: composições cerâmicas e cimentícias. 2006. 256 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)-Universidade de Aveiro, Aveiro, 2006.
7. ROCHA, T. B. **Estudo das propriedades de cerâmicas refractárias formuladas com resíduos industriais**. 2005. 47 f. Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais)-Universidade de Aveiro, Aveiro, 2005.
8. PIMRAKSA, K.; HANJITSUWAN, S.; CHINDAPRASIRT, P. Synthesis of belite cement from lignite fly ash. *Ceramics International*, v. 35, n. 6, p. 2415-25, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.02.006>
9. CUBEROS, A. J. M. et al. Phase development in conventional and active belite cement pastes by Rietveld analysis and chemical constraints. *Cement & Concrete Research*, v. 39, n. 10, p. 833-42, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.06.017>
10. PEREIRA, R. F. et al. New waste based clinkers: belite and lime formulations. *Cement & Concrete Research*, v. 38, n. 4, p. 511-21, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.008>
11. MARQUES, J. I. et al. **Estudo de clínquer belítico com adição de lama vermelha**. Universidade de Aveiro, 2011.
12. RAMACHANDRAN, V. S. et al. **Handbook of thermal analysis of construction materials**. New York: Noyes Publications, 2002.