



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto
Escola de Minas – Departamento de Engenharia Civil
Curso de Graduação em Engenharia Civil

Paula Anunciação Matias Campos

Cimento de baixo impacto ambiental produzido com resíduos industriais e de
mineração

Ouro Preto

2017

Paula Anunciação Matias Campos

Cimento de baixo impacto ambiental produzido com resíduos industriais e de
mineração

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Civil da Universidade Federal de Ouro Preto como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Engenheiro Civil.

Área de concentração: Materiais de Construção

Orientador: Prof. D.Sc. Ricardo André Fiorotti Peixoto
Orientador: Prof. M.Sc. José Maria Franco de Carvalho

Ouro Preto

2017

C198c Campos, Paula Anunciação Matias.
Cimento de baixo impacto ambiental produzido com resíduos industriais e de mineração [manuscrito] / Paula Anunciação Matias Campos Campos. - 2017.

64f.: il.: color; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo André Fiorotti Peixoto.
Orientador: Prof. Dr. José Maria Franco de Carvalho.

Monografia (Graduação). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Engenharia Civil.

1. Cimento Belítico. 2. Resíduos sólidos industriais. 3. Grits. 4. Rejeito de mineração de quartzito. 5. Escória de aciaria LD. I. Peixoto, Ricardo André Fiorotti. II. Carvalho, José Maria Franco de. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 624

Catálogo: ficha@sisbin.ufop.br

Paula Anunciação Matias Campos

Cimento de baixo impacto ambiental produzido com resíduos industriais e de mineração

Monografia de conclusão de curso para a obtenção do Grau de Engenheiro Civil na Universidade Federal de Ouro Preto, defendida e aprovada em 01 de setembro de 2017, pela banca examinadora constituída pelos professores:



Prof. Ricardo André Fiorotti Peixoto (D.Sc.) – Orientador – UFOP



Prof. José Maria Franco de Carvalho (M.Sc.) – Orientador – UFV



Prof. Guilherme Jorge Brigolini Silva (D.Sc.) – UFOP

RESUMO

Este trabalho apresenta a produção de um cimento belítico a partir de resíduos de outras cadeias produtivas, sendo eles: rejeito da indústria de papel e celulose (grits), rejeito de mineração de quartzito e escória de aciaria LD. Para fins comparativos, produziu-se, também, um cimento belítico de referência a partir de calcário e argila fornecidos por uma empresa da região. As matérias-primas foram previamente preparadas, homogeneizadas e queimadas à temperatura de 1250°C. Baseou-se no método para análise quantitativa de clínquer, descrito pelo cálculo potencial de Bogue e nos parâmetros químicos utilizados pela indústria brasileira (módulo de sílica, módulo de alumina e fator de saturação de cal) para proporcionar as dosagens. As análises químicas foram realizadas por espectrometria de fluorescência de raios-X. Os resultados mostraram a viabilidade técnica de produção de um cimento belítico com os resíduos propostos e suas características tecnológicas são comparáveis a de cimentos comerciais.

Palavras-chave: Cimento belítico; Resíduos sólidos industriais; Grits; Rejeito de mineração de quartzito; Escória de aciaria LD; Sustentabilidade.

ABSTRACT

This work presents the production of a belite cement from solid industrial residues, such as: grits, quartzite-mining reject and blast oxygen furnace slag. For comparative purposes, a reference belite cement was also produced from limestone and clay, supplied by a regional company. The raw materials were previously prepared, homogenized and burned at a temperature of 1250°C. The mix design of raw meal was performed using the predictions of Bogue calculation and adjustments in quality indices (silica rate, alumina rate and lime saturation factor). The chemical analyzes were performed by X-ray fluorescence spectrometry. The results showed the technical feasibility of producing a belite cement with the proposed residues and its technological characteristics are comparable to commercial cements.

Keywords: Belite cement; Solid industrial residues; Grits; Quartzite-mining reject; Blast oxygen furnace slag; Sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática da rota de produção do aço. (Adaptado de Gerdau, 2008).....	5
Figura 2 – Diagrama do processo produtivo em uma fábrica – Processo <i>kraft</i> (Adaptado de Pinto, 2005).....	8
Figura 3 – Resíduo grits produzido pela indústria de celulose (PINHEIRO <i>et al.</i> , 2013).....	9
Figura 4 – Esquema do processo produtivo do cimento (ABCP, 2012).	15
Figura 5 – Reações de clínquerização em função da temperatura (Adaptado de Hewlett, 2014).....	21
Figura 6 – Matérias-primas utilizadas na confecção do clínqueres: a) clínquer belítico de resíduos; b) clínquer belítico de referência.....	24
Figura 7 – <i>Pellets</i> produzidos manualmente para confecção dos clínqueres: a) <i>pellets</i> de clínquer belítico de resíduos; b) <i>pellets</i> de clínquer belítico de referência.	25
Figura 8 – Processo de clínquerização em forno elétrico: a) <i>pellets</i> de clínquer belítico de resíduos; b) <i>pellets</i> de clínquer belítico de referência; c) clínquerização dos <i>pellets</i> ; d) clínquer belítico após sair do forno.	25
Figura 9 – Adição de gipsita ao clínquer para posterior cominuição: a) clínquer belítico de resíduos; b) clínquer belítico de referência.	26
Figura 10 – Moldagem dos corpos de prova para determinação da resistência à compressão: a) cimento de rejeitos; b) cimento de referência.	27
Figura 11 – Rompimento do corpo-de-prova.....	28
Figura 14 – Agulha de Le Chatelier (ABNT, 1991).....	37
Figura 15 – Evolução da Resistência à compressão.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais componentes químicos do grs expressos na forma de óxidos (Adaptado de Souza e Cardoso, 2008).	10
Tabela 2 – Principais compostos na constituição do clínquer Portland.	16
Tabela 3 – Principais parâmetros químicos utilizados na indústria brasileira e valores de referência para o controle do clínquer (KIHARA; MARCIANO JR., 1995).	18
Tabela 4 – Principais reações durante o processo de sinterização do clínquer (KIHARA; MARCIANO JR., 1995).	19
Tabela 5 – Equações propostas por Bogue.	19
Tabela 6 – Ensaio tecnológico realizado nos cimentos produzidos.	27
Tabela 7 – FRX das matérias-primas e resultados da perda ao fogo.	30
Tabela 8 – Proporcionamento do clínquer belítico de resíduos.	30
Tabela 9 – Proporcionamento do clínquer belítico de referência.	31
Tabela 10 – Composição química dos clínqueres: resultado calculado vs. resultado consolidado.	32
Tabela 11 - Parâmetros químicos: resultados calculados vs. resultados consolidado.	32
Tabela 12 – Compostos básicos: resultado calculado vs. resultado consolidado.	33
Tabela 13 – Determinação da massa específica.	35
Tabela 14 – Determinação da finura (Método de Blaine).	35
Tabela 15 – Determinação da finura (peneira 75µm).	36
Tabela 16 – Expansibilidade por Le Chatelier.	37
Tabela 17 – Tempos de pega.	38
Tabela 18 – Comparativo entre os cimentos belíticos produzidos, os limites normativos e os valores de cimentos comerciais.	41

LISTA DE SIGLAS

Abetre – Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos e Efluentes

Abirochas – Associação Brasileira de Rochas Ornamentais

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

Cenibra – Celulose Nipo-Brasileira S/A

CP – Corpo-de- Prova

FSC – Fator de Saturação de Cal

FRX – Fluorescência de Raios-X

IAB – Instituto Aço Brasil

LD – Linz-Donawitz

MA – Módulo de Alumina

MS – Módulo de Sílica

EA – Escória de Aciaria

RSI – Resíduo Sólido Industrial

SUMÁRIO

RESUMO	I
ABSTRATC	II
LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	IV
LISTA DE SIGLAS	V
SUMÁRIO	VI
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos.....	3
1.1.1 Objetivo Geral	3
1.1.2 Objetivos Específicos.....	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Indústria siderúrgica	4
2.1.1 Processo produtivo do aço.....	4
2.1.2 Escória de aciaria LD	6
2.2 Indústria nacional de papel e celulose.....	6
2.2.1 Processo <i>kraft</i>	7
2.2.2 Resíduos do processo <i>kraft</i>	8
2.2.3 Grits	9
2.3 Mineração de rochas ornamentais.....	10
2.3.1 Quartzito.....	10
2.3.2 Processo de extração do quartzito e impactos associados.....	11
2.4 Cimento Portland	12

2.4.1	Processo de Fabricação	13
2.4.2	Principais constituintes do Cimento Portland	15
2.4.3	Parâmetros químicos utilizados na indústria brasileira de cimento .	17
2.4.4	Método de Bogue.....	19
2.4.5	Cimento belítico	20
3	METODOLOGIA	22
3.1	Materiais	22
3.2	Caracterização química	23
3.3	Proporcionamento das misturas	23
3.4	Produção dos cimentos	23
3.5	Caracterização dos cimentos	26
3.6	Desempenho tecnológico dos cimentos produzidos.....	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1	Caracterização química	29
4.2	Proporcionamento das misturas	30
4.3	Produção dos cimentos	34
4.4	Caracterização dos cimentos	35
4.4.1	Massa específica	35
4.4.2	Finura – Método de Blaine	35
4.4.3	Finura – Peneira 75 µm.....	36
4.4.4	Expansibilidade	37
4.4.5	Tempos de pega	38
4.4.6	Resistência à compressão	39
4.5	Desempenho tecnológico dos cimentos produzidos.....	40

5	CONCLUSÃO	44
6	REFERÊNCIAS.....	46

1 INTRODUÇÃO

Em decorrência do desenvolvimento tecnológico, o volume de resíduos sólidos oriundos de processos industriais cresce desordenadamente, sendo que grande parte recebe destino inadequado. Aproximadamente 33 milhões de toneladas de resíduos sólidos industriais (RSIs) são produzidos anualmente. Estudo promovido pela Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos e Efluentes – Abetre, mostra que apenas 25% de todo material gerado no setor produtivo é tratado corretamente no país (Abetre, 2016).

No setor siderúrgico, por exemplo, a produção de aço bruto para o ano de 2015 foi de 33,3 milhões de toneladas, de acordo com dados do Instituto Aço Brasil – IAB (2015). Conseqüentemente, o total de coprodutos e resíduos diretos gerados (pós, lamas, escórias, carepas, refratários, fluff, etc.) foi de 19,8 milhões de toneladas, sendo 30% correspondente à geração de escória de aciaria (IAB, 2016).

A indústria de papel e celulose também contribui significativamente para a geração de resíduos. Segundo a Cenibra – Celulose Nipo-Brasileira S/A (2016), para cada tonelada de celulose, gera-se 223 quilos de RSIs. O processo *kraft* é o mais utilizado mundialmente na produção de celulose, sendo uma das etapas a caustificação, onde se obtém o grits, um dos principais resíduos produzidos pelo setor.

Além disso, as atividades de mineração de rochas ornamentais, através dos seguimentos de lavra, extração e marmoraria, também são responsáveis pela geração de elevados volumes de resíduos sólidos. Segundo a Associação Brasileira de Rochas Ornamentais – Abirochas (2017), a produção nacional de rochas ornamentais alcançou 9,3 milhões de toneladas em 2016, sendo 2,46 milhões de toneladas exportadas para aproximadamente 20 países. Tratando-se especificamente do quartzito, estima-se que a produção brasileira esteja em torno de 500.000 toneladas, sendo sua grande maioria em Minas Gerais (ABIROCHAS, 2003)

Por outro lado, sabe-se que o consumo de matérias-primas não renováveis, fundamentais para os processos da construção civil, cresce em ritmo acelerado. O

setor produtivo é um dos principais responsáveis pela utilização destes recursos, chegando a consumir entre 20% e 50% do total extraído no planeta (JOHN, 2000). Destes, grande parte é destinada à fabricação de cimento, que consome cerca de 1,4 toneladas de calcário para cada tonelada fabricada (SILVA, 2009).

Além do elevado consumo de matérias-primas, o setor produtivo da construção civil também contribui significativamente para a poluição atmosférica, sendo a indústria cimenteira responsável pela geração de maior parte dos gases emitidos ao meio ambiente. A produção de cimento Portland é responsável por 5 a 7% das emissões mundiais de gás carbônico e por cerca de 3% das emissões antrópicas de gases do efeito estufa (IACOBESCU *et al.*, 2011). Isso se deve, principalmente, à quantidade de energia necessária para realizar a reação de clínquerização. Durante o processo, a temperatura dentro dos fornos rotativos alcança aproximadamente 1.450°C (SILVA, 1994). Além disso, o processo, em si, gera dióxido de carbono como resultado da reação de descarbonatação do calcário (IACOBESCU *et al.*, 2011). Para cada tonelada de cimento Portland produzido, aproximadamente 800 kg de CO₂ são emitidos para a atmosfera (WORRELL *et al.*, 2001; CAMÕES, 2005).

Por ser um grande consumidor de recursos naturais, o setor da construção civil também constitui um potencial consumidor de subprodutos e de resíduos provenientes de outros processos industriais. A demanda por matéria-prima para a produção de cimento paralelamente à necessidade de se destinar resíduos disponíveis em abundância a aplicações sustentáveis têm motivado inúmeras pesquisas. A confecção de um cimento de baixo impacto ambiental a partir de resíduos sólidos industriais surge como alternativa, já que reduz o consumo energético, a emissão de gases poluentes, e ainda, preserva as matérias-primas não renováveis.

Neste sentido, vários estudos têm sido conduzidos com o propósito de se obter clínquer belítico a nível laboratorial. Iacobescu e colaboradores (2011) produziram três tipos de clínquer com diferentes adições percentuais de escória de aciaria elétrica (0%, 5% e 10%), observando que a utilização deste rejeito pode oferecer vantagens significativas às matrizes. Mendes e demais autores (2016) produziram clínquer belítico a partir de resíduos das indústrias de celulose e granito, atestando

seu potencial de utilização em argamassas de usos diversos. Elkhadiri e outros (2003) utilizaram fosfogesso marroquino, cinzas volantes pobres em CaO e CaCO₃ para a confecção de clínquer belítico, atestando sua viabilidade na produção de cimentos belíticos de sulfoaluminatos. Baesso e pesquisadores (2012) obtiveram clínquer belítico a partir de matérias-primas residuais (lama de corte de mármore, lama de anodização, areia de fundição e lama vermelha), alcançando resultados de cinética de hidratação e resistência a compressão que indicam aplicação industrial promissora.

Portanto, visando explorar o potencial de materiais sustentáveis, produzidos a partir da reciclagem de resíduos sólidos industriais e de mineração, o presente trabalho propõe a produção de um cimento de baixo impacto ambiental totalmente constituído por matérias-primas residuais.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Verificar a viabilidade técnica de utilização de resíduos oriundos de processos industriais como matérias-primas para a produção de um cimento belítico, sendo eles: rejeito da indústria de papel e celulose (grits), rejeito de mineração de quartzito e resíduo da indústria siderúrgica (escória de aciaria LD).

1.1.2 Objetivos Específicos

- Obter, processar e caracterizar as matérias-primas para a produção dos cimentos objetos deste estudo;
- Projetar as misturas;
- Produzir um cimento belítico integralmente com resíduos industriais e de mineração;
- Produzir, para fins comparativos, um cimento belítico de referência a partir de calcário e argila seguindo os mesmos protocolos adotados para a produção do cimento belítico de resíduos;
- Caracterizar os cimentos produzidos e comparar seus resultados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Indústria siderúrgica

O aço é a mais versátil liga metálica, sendo utilizado na fabricação de uma variada gama de produtos. Alguns setores destacam-se como notáveis consumidores de aço, sendo eles: setor de construção civil; setor automotivo; bens de capital; máquinas e equipamentos; e utilidades domésticas e comerciais (IAB, 2015).

Em virtude da crescente demanda interna e externa, o setor siderúrgico nacional tem expandido sua produção. Atualmente, o país conta com 29 usinas siderúrgicas administradas por 11 grupos empresariais. Segundo dados do Instituto Aço Brasil – IAB (2015), em 2015, a produção de aço bruto foi 33,3 milhões de toneladas. Dentre estas, 10,5 milhões de toneladas foram exportadas para mais de 100 países.

2.1.1 Processo produtivo do aço

A produção de aço se dá, de modo geral, por dois processos: a partir do refinamento do ferro fundido no alto-forno em conversores de oxigênio; e a partir da fusão de sucata em forno a arco elétrico.

Nas usinas integradas, o ferro primário (minério de ferro) é reduzido em ferro-gusa¹ no alto-forno. Posteriormente, o ferro-gusa é transferido para o conversor a oxigênio ou LD (Linz-Donawitz), no qual impurezas e parte do carbono contido em sua composição são eliminados. O teor de carbono decai, então, de 4% para cerca de 0,05%, resultado alcançado através da injeção de oxigênio gasoso no conversor (RIZZO, 2006). Ao final do processo, tem-se como produto o aço bruto oxidado.

Nas usinas semi-integradas, o ferro secundário (sucata do aço) é conduzido ao forno de arco elétrico e, então, transformado em aço bruto oxidado. Neste processo,

¹ O ferro-gusa é uma liga de ferro e carbono com elevado teor de carbono – 4 a 5% (RIZZO, 2006).

a matéria-prima não passa pela etapa de redução. As reações de refino são todas dependentes do oxigênio disponível, de forma que este reage com outros elementos como fósforo, alumínio, silício, manganês e carbono formando óxidos (TOULOUÉVSKI; ZINUROV, 2010).

Em ambos os processos, após a obtenção do aço bruto oxidado, este é transferido para a panela, onde será refinado. Esta etapa consiste, basicamente, no acerto de composição química através da adição de ferroligas e desgaseificação, quando se faz necessário, e acerto da temperatura do aço líquido que será enviado ao lingotamento contínuo (MACHADO, 2000; RIZZO, 2006).

No lingotamento contínuo, o aço líquido é transformado em semiacabados, lingotes e blocos. Concluída esta etapa, os mesmos são laminados resultando no produto final.

A Figura 1 ilustra a rota de produção do aço em uma usina integrada e em uma usina semi-integrada.

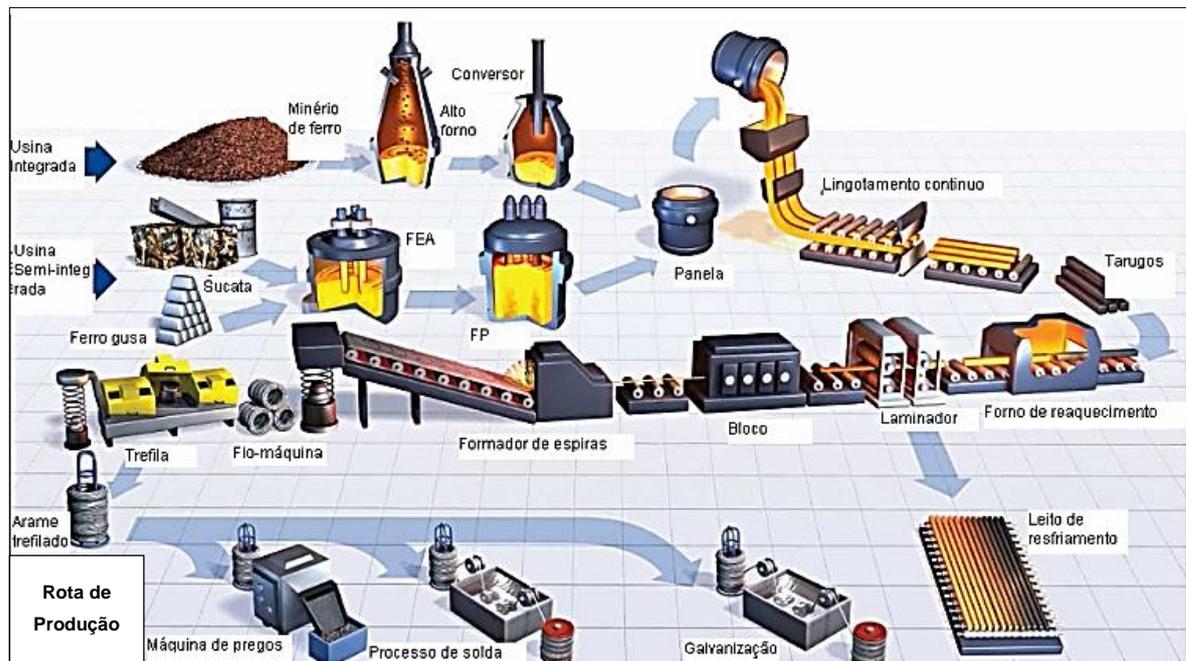


Figura 1 – Representação esquemática da rota de produção do aço. (Adaptado de Gerdau, 2008).

2.1.2 Escória de aciaria LD

A escória de aciaria LD é um resíduo gerado da produção de aço através do refino em conversor a oxigênio ou LD (Linz-Donawitz). Esta é resultado da combinação de óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO), provindo da dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) com impurezas extraídas do ferro-gusa e da sucata metálica (MACHADO, 2000).

No processo de refino, o conversor a oxigênio é colocado na posição vertical, onde se introduz uma lança de oxigênio gasoso a alta pressão, ocorrendo oxidação do carbono, fósforo e silício. Após fusão completa do metal, os óxidos formados reagem com cal virgem e dolomita formando a escória de aciaria. As reações exotérmicas de oxidação liberam energia necessária para manter a temperatura do aço líquido (MACHADO, 2000; PENA, 2004; RIZZO, 2006).

Ao final do processo, escória e aço líquido são separados a partir do basculamento do conversor para a posição inclinada. Este processo só é possível devido às diferenças de densidade entre os materiais (MACHADO, 2000). A escória de aciaria é então vazada sobre o pote de escória e destinada aos pátios de resfriamento. Posteriormente, faz-se a recuperação dos metálicos em frações granulométricas em um processo interno realizado nas usinas (RIZZO, 2006).

2.2 Indústria nacional de papel e celulose

Entre os anos de 2004 a 2014, a produção nacional de papel cresceu cerca de 3% ao ano, alcançando 10,4 milhões de toneladas no ano de 2014 (SILVA; BUENO; NEVES, 2015).

A crescente produção da indústria de papel e celulose surge como incentivo para pesquisas objetivando a correta disposição dos resíduos gerados, tanto no âmbito econômico, quanto ambiental. Segundo a Cenibra (2016), uma tonelada de celulose produz 223 quilos de resíduos sólidos, o que comprova a necessidade de se encontrar uma destinação adequada para os mesmos.

2.2.1 Processo *kraft*

O processo *kraft* é mundialmente reconhecido como o principal processo de produção de celulose. Este engloba a sequência de operações descritas a seguir.

Após o corte dos troncos de madeira, ocorre a separação da casca por jatos de água à pressão. As toras são então reduzidas a cavacos. Aqueles com dimensões padrão para o processamento são selecionados e aqueles que não atendem às especificações de tamanho retornam ao picador. Se os cavacos forem menores que o ideal, são armazenadas para o abastecimento do processo (CASTRO, 2009).

Os cavacos selecionados passam para a etapa de cozimento, na qual ficam em contato com o licor de cozimento por cerca de 1h e 30min, resultando em uma polpa marrom. Este processo se dá à pressão 9kgf/cm^2 e à temperatura de 155 a 170°C (PINTO, 2005).

Posteriormente, a poupa marrom é transferida para o sistema de depuração, cuja principal função é separar materiais estranhos como nós de madeira e pequenos palitos. O material de aceite é transferido para filtros, que tem por finalidade lavar a massa, separando todos os solúveis. A poupa marrom é então encaminhada para o branqueamento. O filtrado recebe o nome de licor preto e é transferido para o sistema de recuperação.

A etapa de branqueamento consiste na oxidação da poupa e destruição dos pigmentos da madeira pela ação de dióxido de cloro. Este ataca as fibras de celulose e gera, como subproduto, resíduos de cloro (PINTO, 2005).

A etapa de recuperação é caracterizada pela queima do licor preto em uma caldeira para recuperação dos reagentes químicos do cozimento, dando origem aos resíduos dregs e grits.

A celulose branqueada segue para secagem e embalagem para ser enviada ao seu destino final. O grau de cozimento é controlado por meio de amostragens do material e análise em laboratório, para estimativa da quantidade de lignina presente na polpa de celulose (PINTO, 2005).

Existem diversos procedimentos, para executar este tipo de determinação. Porém, o número de permanganato (Número K), é o mais utilizado pelas indústrias (CASTRO, 2009).

A Figura 2 apresenta o ciclo de produção de celulose pelo processo *kraft*.

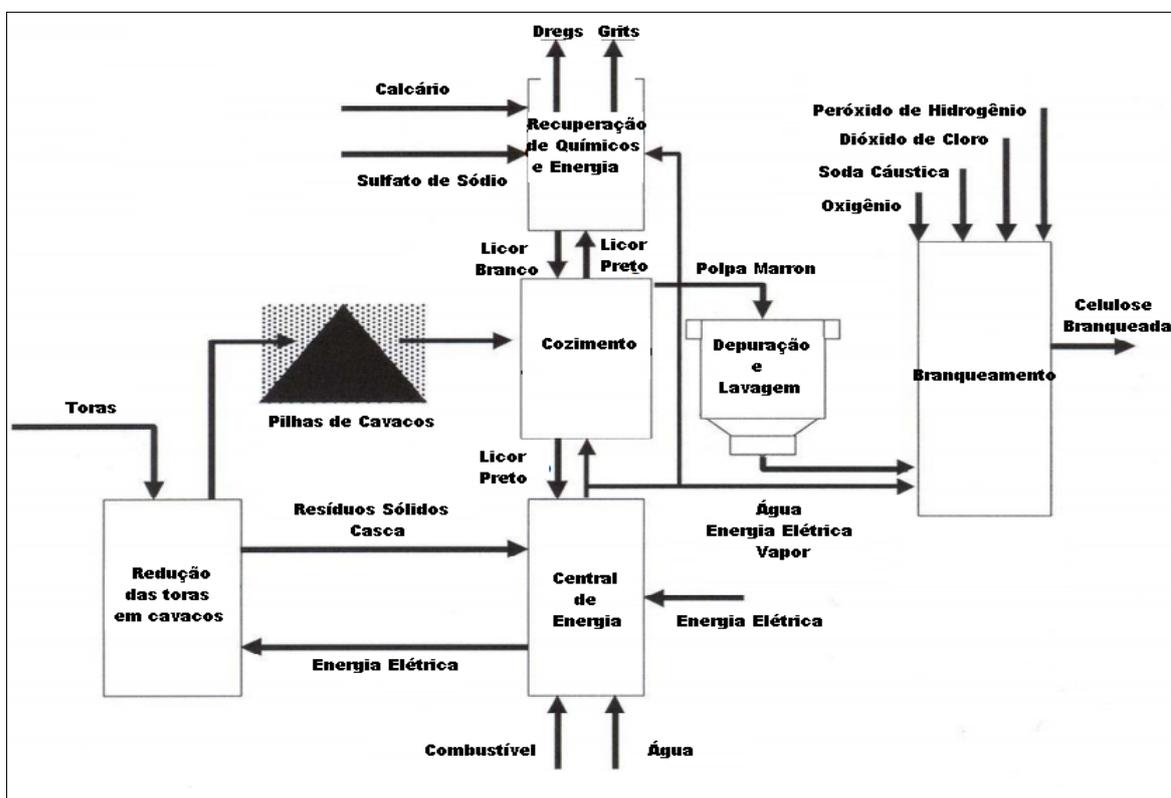


Figura 2 – Diagrama do processo produtivo em uma fábrica – Processo *kraft* (Adaptado de Pinto, 2005).

2.2.2 Resíduos do processo *kraft*

Os resíduos produzidos a partir do processo *kraft* de produção de celulose são denominados dregs, grits, lama de cal e lodo orgânico da estação de tratamento de efluentes líquidos (BERGAMIN *et al.*, 1994; BELLOTE *et al.*, 1998). Os mesmos são gerados durante o processo de recuperação de químicos e energia.

Segundo Gullichen e Fogelholn (2000) citado por Lima (2010), durante o processo o licor preto é queimado em uma "Caldeira de Recuperação Química", cujas principais funções são: queimar a matéria orgânica liberando CO₂ e H₂O; e

produzir um “smelt” inorgânico composto de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfeto de sódio (Na_2S). A partir da dissolução do “smelt” é então gerado o licor verde.

O ciclo de recuperação se fecha nos reatores de caustificação. No processo de caustificação do licor verde ocorre a produção de licor branco para o cozimento da madeira e a produção de lama de cal para o forno de cal (GULLICHEN; FOGELHOLN, 2000). Além disso, são gerados sólidos inertes, denominados dregs e grits, que constituem os principais pontos de purga dos materiais inertes do processo (LIMA, 2010).

2.2.3 Grits

O grits é um subproduto da recuperação do hidróxido de cálcio – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para a caustificação do licor verde (MODOLO, 2006). Uma vez que lama de cal possui sódio residual e atinge temperaturas da ordem de 1200°C no forno de cal, este material fundindo provoca a granulação da cal, ocasionando a formação do grits, conforme a Figura 3.



Figura 3 – Resíduo grits produzido pela indústria de celulose (PINHEIRO *et al.*, 2013).

Segundo Pereira e colaboradores (2006), o grits apresenta em sua constituição quantidades elevadas de cálcio. A elevada perda ao fogo e o alto teor de CaO confirmam a constituição carbonática do mesmo (SOUZA; CARDOSO, 2008). Quanto à classificação, o grits é categorizado como classe IIA – resíduo não perigoso e não inerte (SOUZA; CARDOSO, 2008). O grits apresenta ainda em sua constituição soda cáustica residual proveniente do ciclo de recuperação. A Tabela 1 apresenta a composição química do grits.

Tabela 1 – Principais componentes químicos do grits expressos na forma de óxidos (Adaptado de Souza e Cardoso, 2008).

Composição química do grits (%)							
Ca	Mg	SiO ₂	P	K	Na	S	Al
95,40*	0,78	0,08*	0,76*	<0,1*
* - em forma de óxido							

2.3 Mineração de rochas ornamentais

O Brasil é hoje um dos maiores produtores mundiais de chapas de granito, quartzitos e outras rochas abrasivas (SANTOS, 2015). De acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais – Abirochas (2017), o mercado nacional produziu 9,3 milhões de toneladas de rochas ornamentais e de revestimento e as exportações fecharam o ano de 2016 com US\$ 1.138,3 milhões e 2,46 milhões de toneladas. O Brasil exportou rochas ornamentais para 120 países. EUA, China e Itália foram os principais detentores dos produtos, sendo que as vendas para estes países compuseram 80,6% do total das exportações brasileiras de rochas (ABIROCHAS, 2017).

2.3.1 Quartzito

O quartzito é uma rocha metamórfica derivada da transformação do arenito (ALMEIDA; LUZ, 2009). Sua composição química é basicamente sílica (SiO₂), mas pode conter uma pequena porção de alumínio, ferro, cálcio, entre outros minerais (KUMAR; BHATTACHARJEE, 2002).

Os quartzitos são facilmente transformados em placas com baixa alterabilidade. Além disso, são porosos e sua resistência mecânica é dependente da posição da estrutura em relação à linha de aplicação de cargas. Essas características permitem que os quartzitos sejam largamente utilizados como pedra de revestimento (FRAZÃO, 2002).

2.3.2 Processo de extração do quartzito e impactos associados

Segundo Deschamps *et al* (2002) citado por Dias (2017), o processo de extração de quartzito é constituído por três etapas: decapeamento do manto de alteração, remoção do quartzito friável, e lavra do quartzito comercial.

Na etapa de decapeamento do manto de alteração, a camada superficial de solo é removida com ferramentas manuais. Nos locais em que o solo é constituído por uma camada mais espessa de material siltoso, o decapeamento é efetuado com o auxílio de tratores, pás-carregadeiras e caminhões.

A etapa seguinte consiste na remoção do quartzito friável, localizado entre a camada de solo superficial o minério propriamente dito. Este material é classificado como estéril da lavra, pois não tem aproveitamento econômico como material de revestimento. Quando o material se encontra mais alterado, sua remoção é efetuada com ferramentas manuais e/ou por trator de esteiras e pás-carregadeiras. Em situações em que o material possuiu maior coesão físico-mecânica, a remoção é efetuada através da utilização de explosivos.

Na etapa final, ocorre o desmonte das bancadas de quartzito comercial por explosivos. A operação é finalizada por equipamentos manuais, como picaretas, alavancas e cunhas metálicas, além de pás mecânicas.

Os resíduos gerados durante a extração e processamento do quartzito, quando inadequadamente destinados, provocam uma série de impactos ao meio ambiente, sendo eles: a desconfiguração da paisagem com alterações na conformação natural do relevo, o assoreamento dos corpos d'água, o impedimento ao desenvolvimento da vegetação nativa, a instabilidades nos taludes, entre outros. (FRANCKLIN JUNIOR, 2009).

Tem-se, portanto, a necessidade de se buscar novas aplicabilidades para estes rejeitos. Pesquisas na área de construção civil já têm sido realizadas visando a utilização do resíduo de mineração de quartzito como agregado em argamassas e concretos (SANTOS, 2015; DIAS, 2017).

2.4 Cimento Portland

A palavra “cimento” é originada do latim *caementu*, que significa união. Na velha Roma, designava espécie de pedra natural de rochedos não esquadrejada (ROBERTO, 2001; BATTAGIN, 2010).

As primeiras contribuições para o desenvolvimento do cimento foram concedidas pelo inglês John Smeaton, que, em 1752, obteve um produto de alta resistência por meio de calcinação de calcários moles e argilosos (ROBERTO, 2001). Em 1818, o francês Vicat alcançou resultados similares pela mistura de componentes argilosos e calcários. A Academia das Ciências de Paris aprovou então sua descoberta e autorizou Vicat a aplicar o novo material na construção da ponte de Souillac (CARVALHO, 2008). O cimento inventado por Vicat se tornou muito popular, até que, anos após, foi substituído pelo cimento Portland. Em 1824, o construtor inglês Joseph Aspdin obteve, através da queima de pedras calcárias e argila, um pó fino. Este, após a adição de água e o devido processo de cura, tornava-se tão resistente quanto as pedras empregadas nas construções. A mistura foi patenteada pelo construtor no mesmo ano com o nome de cimento Portland, devido à sua semelhança com famosa pedra calcária branco-prateada que se extraía há mais de três séculos de algumas pedreiras existentes na pequena península de Portland no Condado de Dorset (ROBERTO, 2001). Com a patente, Aspdin associou-se a William Beverly e montou, em 1828, uma fábrica em Wakefield, próxima de Leeds, a Aspdin & Beverly Patent Portland Cement Manufacturers (CARVALHO, 2008).

No Brasil, o comendador Antônio Proost Rodovalho foi o primeiro a contribuir para a fabricação do cimento Portland, quando instalou uma usina em Sorocaba-SP, em 1888. A usina operou até 1907, extinguindo-se definitivamente em 1918 (CARVALHO, 2008). Posteriormente, houve várias iniciativas para a implantação de fábricas no país. Em Cachoeiro do Itapemirim, o governo do Espírito Santo fundou,

em 1912, uma fábrica que funcionou até 1924, sendo então paralisada. A fábrica voltou a funcionar em 1936, após modernização. Em 1924, a Companhia Brasileira de Cimento Portland instalou uma fábrica em Perus (SP). Sua construção pode ser considerada como o marco da implantação da indústria de cimento no Brasil (BATTAGIN, 2004) *apud* (CARVALHO, 2008).

2.4.1 Processo de Fabricação

No Brasil, o processo de fabricação de cimento Portland é efetuado de acordo com as especificações da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. O produto final é submetido a uma série de análises, de forma a alcançar a composição química desejada e atender, assim, aos requisitos de qualidade nacionais (KIHARA; MARCIANO JR., 1995).

Há quatro tipos de processos para a fabricação do clínquer Portland: via úmida, via semiúmida, via semisseca e via seca. Tal classificação depende da umidade das matérias-primas. Os fornos via seca garantem maior eficiência energética, economia de combustível e menor emissão de poluentes (ABCP, 2012).

Calcário e argila são as principais matérias-primas para a fabricação do clínquer. Em situações de escassez de determinados componentes, outros aditivos corretivos são requeridos, sendo os mais comumente utilizados minério de ferro, areia e bauxita (ABCP, 2012).

A primeira etapa de fabricação do cimento Portland é a extração de calcário e argila. Uma vez lavrado, o calcário é britado para atender às dimensões adequadas ao processamento industrial. A argila, por ser mole, não passa pela britagem.

Após, calcário, argila e demais aditivos são pré-homogeneizados e armazenados em silos próprios. Esses materiais são devidamente dosados nas proporções exatas, moídos e homogeneizados até resultar em um material fino e de concentrações homogêneas, denominado farinha. A dosagem é feita com base em parâmetros químicos preestabelecidos, os chamados módulos químicos, que são relacionados às características composicionais de suas matérias-primas.

A transformação físico-química da farinha em clínquer passa por quatro estágios: preaquecimento, calcinação, clinquerização e resfriamento.

O preaquecimento ocorre em torres de pré-calcinadores, presentes nos modernos fornos via seca. Nestes fornos ocorre o reaproveitamento dos gases quentes da saída do forno para aquecer a farinha (ABCP, 2012).

No estágio de calcinação, a matéria-prima atinge temperaturas aproximadas de 800°C (CENTURIONE, 1993). Ocorre, então, a reação de descarbonatação do calcário e a quebra da estrutura molecular das matérias-primas, passando em seguida para o forno rotativo, onde está localizado o maçarico principal, cuja chama atinge elevadas temperaturas.

Nos fornos rotativos, o material atinge a temperatura de aproximadamente 1.450°C, fundindo-se parcialmente e resultando no clínquer, produto com aspecto de bolotas escuras (CENTURIONE, 1993; SILVA, 1994). Um resfriador promove a redução da temperatura a 80°C aproximadamente (ABCP, 2012). A reação de clinquerização se completa no estágio de resfriamento, quando ocorre uma série de reações químicas que influenciarão a resistência mecânica do concreto nas primeiras idades, o calor de hidratação, o início de pega e a estabilidade química dos compostos.

O clínquer resfriado recebe a adição de 2 a 4% de carbonato de cálcio (gesso), que atuará como um retardador de pega do cimento (REHAN; NEHDI, 2005). Dependendo do tipo de cimento a ser produzido, este recebe também outras adições, como escória siderúrgica, cinzas volantes, materiais pozolânicos e *filler* calcário (BERNARDO; SILVA, 2010).

O cimento resultante de moagem do clínquer e outras adições é transportado mecânica e pneumaticamente para os silos de cimento, onde é estocado. Após os ensaios finais de qualidade, o produto é enviado para expedição.

O cimento é comercializado de duas maneiras: a granel ou em sacos de 50 kg. O ensacamento é feito em máquinas especiais, que automaticamente enchem os sacos e os liberam assim que atingem o peso especificado. A embalagem é feita em papel *kraft*, garantindo prático manuseio pelo consumidor (ABCP, 2012).

A Figura 4 mostra o processo de fabricação de cimento Portland.

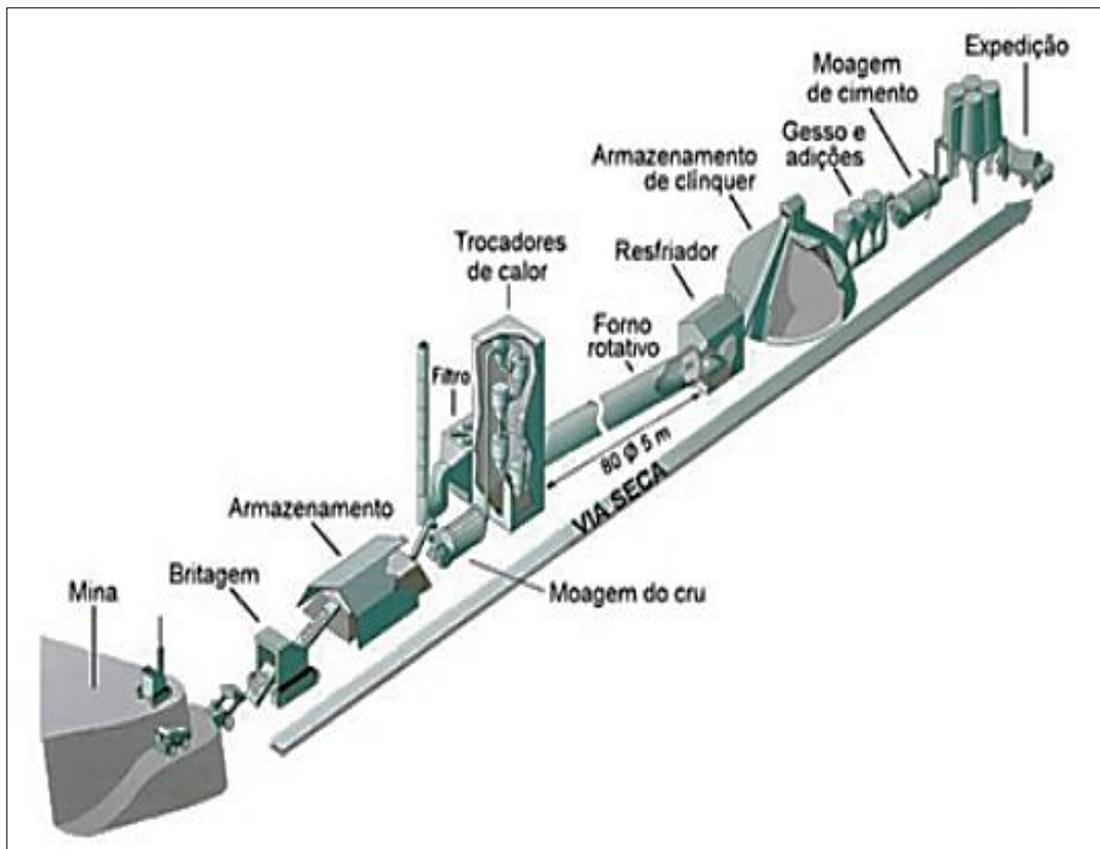


Figura 4 – Esquema do processo produtivo do cimento (ABCP, 2012).

2.4.2 Principais constituintes do Cimento Portland

Segundo Battagin (2011), o cimento Portland é um aglomerante hidráulico, obtido pela moagem do clínquer Portland, em conjunto com uma ou mais formas de sulfato de cálcio, em proporções que variam de 3% a 5% em massa, e eventuais adições ativas facultativas, conforme o tipo de cimento, durante o processo de fabricação. Misturado com água, o cimento Portland hidrata-se e promove o endurecimento da matriz, podendo oferecer elevada resistência mecânica (PETRUCCI, 1998). Os clínqueres são constituídos por material sinterizado de 5 a 25 mm de diâmetro, produzidos quando uma mistura de matérias-primas devidamente proporcionada é aquecida a altas temperaturas (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Visto que os silicatos de cálcio são os principais constituintes do cimento Portland, as matérias-primas, por sua vez, devem apresentar cálcio e sílica em formas e proporções adequadas.

Os minerais argilosos contém alumina (Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3) e álcalis, os quais possuem efeito mineralizante, ou seja, facilitam a formação de silicatos a temperaturas consideravelmente mais baixas. Entretanto, há vezes em que as matérias-primas principais possuem quantidades insuficientes de minerais de ferro e alumina em sua constituição. Para suprir esta demanda, estes minerais são incorporados intencionalmente através da adição de materiais secundários como bauxita e minério de ferro. Desta forma, além dos compostos de silicato de cálcio, o clínquer de cimento Portland também contém aluminatos e ferroaluminatos de cálcio (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Na Tabela 2, têm-se os quatro compostos básicos constituintes do clínquer Portland e suas respectivas abreviações.

Tabela 2 – Principais compostos na constituição do clínquer Portland.

Composto	Abreviação
Silicato dicálcico ($2CaOSiO_2$)	C_2S , denominado Belita
Silicato tricálcico ($3CaOSiO_2$)	C_3S , denominado Alita
Aluminato tricálcico ($3CaOAl_2O_3$)	C_3A
Ferroaluminato tetracálcico	C_4AF

Convém lembrar que na química do cimento, é corrente a adoção de uma nomenclatura simplificada para compostos químicos anidros e hidratados do cimento (BATTAGIN, 2011). Essa nomenclatura substitui óxidos por letras, como se segue: C=CaO; S=SiO₂; A=Al₂O₃; F=Fe₂O₃; MgO=M; \overline{S} =SO₃; \overline{C} =CO₂ e H=H₂O.

A belita e a alita são os principais responsáveis pela resistência. Durante a hidratação, a alita reage rapidamente com água promovendo a resistência inicial, sendo esta a fase preponderante para garantir a resistência nos primeiros 28 dias. Já a belita reage mais lentamente, assegurando sua resistência em idades mais

avançadas (BATTAGIN, 2011). Segundo Taylor (1990), as resistências obtidas por um concreto com pura alita e pura belita são praticamente a mesma após um ano.

O aluminato tricálcico também contribui para a resistência, especialmente no primeiro dia. Além do elevado calor de hidratação, este reage rapidamente com água podendo causar o início rápido e indesejável da pega do cimento. Por isso, é necessário adicionar um agente de controle para retardar o início da pega, sendo largamente utilizada a gipsita para este fim (TAYLOR, 1990; LODI, 2006). Já o ferroaluminato tetracálcico nada contribui para a resistência (GIAMMUSSO, 1992).

Além dos quatro compostos básicos que constituem o clínquer, outros componentes também podem ser encontrados na sua composição, devido à incorporação de alguns elementos presentes nas cinzas dos combustíveis utilizados durante o tratamento térmico e de impurezas presentes nas próprias matérias-primas utilizadas para a fabricação do cimento, sendo eles: óxido de magnésio (MgO), óxido de potássio (K₂O), óxido de sódio (Na₂O) e SO₃ (trióxido de enxofre) (SILVA, 1994).

2.4.3 Parâmetros químicos utilizados na indústria brasileira de cimento

A composição química dos clínqueres pode ser expressa por sua composição de óxidos pela técnica analítica da espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX).

Os princípios físicos da FRX são bem conhecidos. Segundo Jenkins e Gedcke, (1995) é possível induzir transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos utilizando radiações eletromagnéticas de energia adequada (raios-X e raios gama). Essas transições podem resultar na emissão de radiações X de energia característica que permitem a identificação da espécie atômica envolvida na transição e a mensuração da sua abundância. Mais especificamente, neste processo a energia da radiação de fluorescência identifica o elemento, enquanto sua intensidade permite que seja medida sua concentração na amostra analisada mediante uma prévia calibragem (FERRETTI, 2008).

A partir da composição elementar expressa na forma de óxidos dos clínqueres, resultante da técnica analítica de espectrometria de fluorescência de raios-X, são derivados módulos para o controle químico das dosagens na indústria, sendo eles:

- Módulo de Alumina (MA) – $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$
- Módulo de Sílica (MS) – $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
- Fator de Saturação de Cal (FSC) – $100\text{CaO}/(2,8\text{SiO}_2 + 1,2\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65\text{Fe}_2\text{O}_3)$

A Tabela 3 contém os valores conhecidos pela literatura como ideais para o clínquer.

Tabela 3 – Principais parâmetros químicos utilizados na indústria brasileira e valores de referência para o controle do clínquer (KIHARA; MARCIANO JR., 1995).

Parâmetro	Equação	Valores de referência	
		(KIHARA; MARCIANO JR., 1995)	(UN-HABITAT, 1993)
FSC	$100\text{CaO}/(2,8\text{SiO}_2 + 1,2\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65\text{Fe}_2\text{O}_3)$	0,88 – 0,98	0,66 – 1,02
MS	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	2,4 – 3,7	1,8 – 2,2
MA	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,4 – 1,6	1,2 – 1,8

Buscando situar as etapas do processo de clínquerização e correlacioná-las com as fases formadas, a Tabela 4 apresenta as principais reações que ocorrem a cada intervalo de temperatura no interior do forno, destacando os compostos do clínquer formados durante o processo de sinterização (CENTURIONE, 1993).

Tabela 4 – Principais reações durante o processo de sinterização do clínquer (KIHARA; MARCIANO JR., 1995).

Temp. (°C)	Reação
100 – 200	Liberção de água livre.
500 – 700	Desidroxilação dos argilominerais; transformação de quartzo- α em quartzo- β .
700 – 900	Decomposição dos carbonatos, com liberação de CO ₂ ; primeiras reações de estado sólido, levando à formação de aluminatos e ferroaluminatos cálcicos [C ₁₂ A7 e C ₂ (AF)] e início de formação de belita (2CaO+SiO ₂ → Ca ₂ SiO ₄); conversão de quartzo- β em cristobalita.
900 – 1200	Conversão de ferroaluminatos e aluminatos em C ₄ AF e C ₃ A; formação da belita a partir da sílica remanescente e dos cristais de cal livre.
1200 - 1350	Cristalização das primeiras alitas (~1200 °C), a partir de cristais pré-existentes de belita e cal livre; a partir de ~1280 °C inicia-se a formação da fase líquida a partir dos aluminatos e ferroaluminatos cálcicos, com consequente nodulização do clínquer.
> 1350	Desenvolvimento dos cristais de alita.

2.4.4 Método de Bogue

Entre os métodos quantitativos através de cálculos potenciais dos teores de alita, belita, C₃A e C₄AF utilizados na indústria brasileira, o de Bogue é o mais difundido. Em 1929, Bogue publicou um estudo em que desenvolveu um método para a obtenção da composição das fases do clínquer estimada estequiometricamente a partir de análises químicas (GOBBO, 2009). As equações propostas por Bogue para estimar a composição teórica dos compostos do cimento Portland estão representadas na Tabela 5.

Estas equações se aplicam aos cimentos Portland com uma relação Al₂O₃/Fe₂O₃ maior ou igual a 0,64. Se a relação for menor que 0,64, aplica-se outro conjunto de equações incluído na ASTM C 150 (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Tabela 5 – Equações propostas por Bogue.

Equações de Bogue
$\%C_3S = 4,071(CaO) - 7,600(SiO_2) - 6,718(Al_2O_3) - 1,430(Fe_2O_3) - 2,850(SO_3)$
$\%C_2S = 2,867(SiO_2) - 0,7544(3Ca.SiO_2)$
$\%C_3A = 2,650 Al_2O_3 - 1,692(Fe_2O_3)$
$\%C_4AF = 3,043(Fe_2O_3)$

O cálculo idealizado por Bogue parte do pressuposto que os compostos principais do clínquer (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF) possuem uma composição exata e são totalmente cristalizados. Entretanto, estas suposições não são efetivamente verdadeiras. Em alguns casos, sabe-se que os teores de compostos calculados, especialmente as quantidades de C_3A e C_4AF no cimento, desviam-se consideravelmente dos teores de compostos reais determinados diretamente. Após a clínquerização, ocorre resfriamento rápido dos clínqueres. Nesta etapa, muitos contêm certa quantidade de vidro de difícil determinação. A presença do vidro afeta a formação dos compostos, principalmente o C_3A e o MgO (ADRIOLLO, 1984).

2.4.5 Cimento belítico

O cimento belítico é um produto que necessita, durante sua produção, de menores temperaturas de queima quando comparado a um cimento alítico (HEWLETT, 2004). Por outro lado, o processo de ganho de resistência do cimento belítico é mais demorado, apresentando a mesma resistência que um cimento alítico em um intervalo de tempo maior. As menores temperaturas de queima refletem em vantagens como menor custo de produção, pois o processo produtivo exige condições tecnológicas menos dispendiosas, além de combustíveis com menor poder calorífico, resultando em menor gasto energético.

No processo de produção do cimento belítico, o fator de saturação de cal é a razão determinante. Sua redução leva a um aumento do teor de belita e diminuição do teor de alita, associado a uma redução no consumo de energia e liberação de CO_2 . Para a obtenção de cimentos belíticos, o FSC deve ser ajustado para valores próximos a 75% (HEWLETT, 2004).

A Figura 5 mostra o diagrama de fases do clínquer, onde são formados seus principais compostos em função da temperatura no forno.

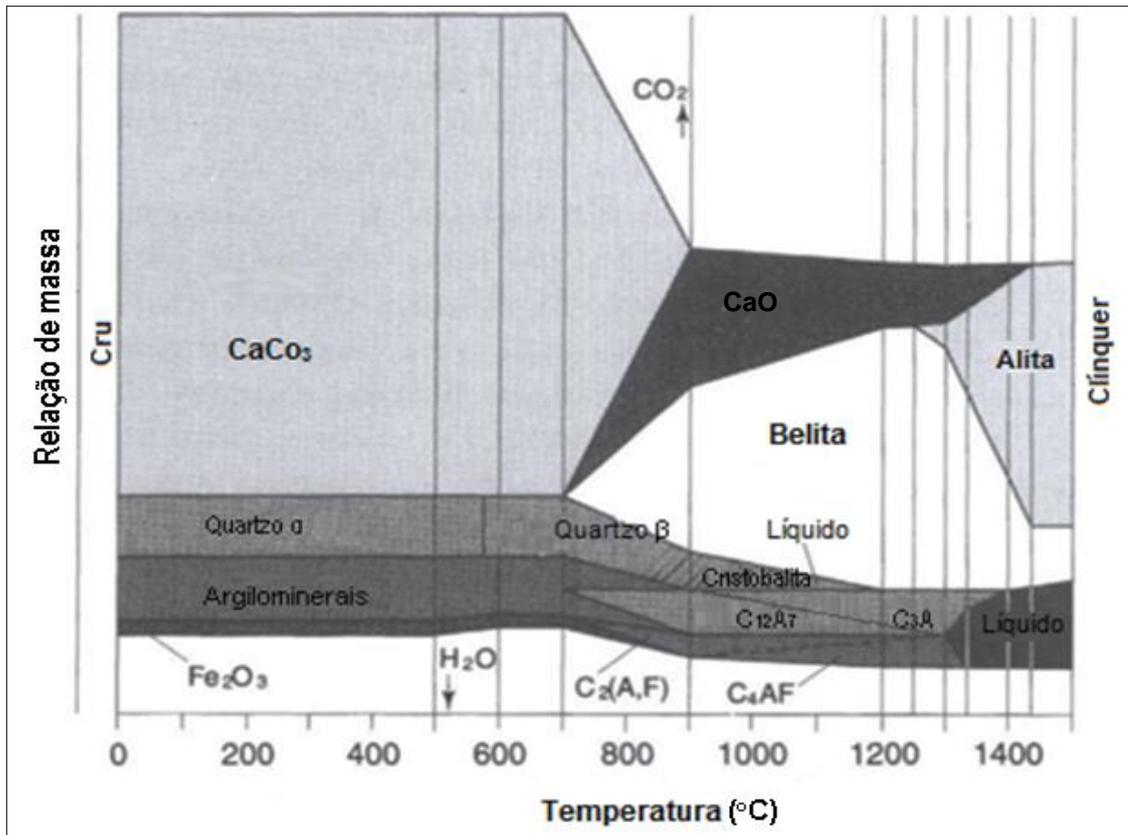


Figura 5 – Reações de clínquerização em função da temperatura (Adaptado de Hewlett, 2014).

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

As matérias-primas utilizadas na produção do cimento belítico de resíduos e do cimento belítico de referência foram:

- Rejeito da indústria de papel e celulose – Grits;
- rejeito de mineração de quartzito;
- escória de aciaria LD;
- calcário calcítico de alta pureza;
- argila;
- gipsita.

O grits utilizado apresenta aspecto granular com tamanho de partícula comparável a uma areia bem graduada, e é proveniente de uma empresa localizada em Belo Oriente, MG. Esse material foi recebido na Universidade Federal de Viçosa em um bag de 500 kg e uma amostra representativa foi acondicionada em embalagem plástica hermeticamente fechada e encaminhada a Universidade Federal de Ouro Preto.

O rejeito de mineração de quartzito foi adquirido junto a uma mineradora localizada em Itabirito, MG, e encaminhada a Universidade Federal de Ouro Preto em contêiner plástico hermeticamente fechado, onde ficou armazenado no Laboratório de Materiais de Construção Civil. O material apresenta aspecto granular, com uma fração importante enquadrada na categoria areia bem graduada, porém com teor de material fino (passante na peneira de abertura 0,075 mm) muito significativo.

A escória de aciaria LD, originária de uma siderúrgica localizada em João Monlevade, MG, apresenta forma granular, com tamanho de partícula na faixa 4,25-12,5 mm, e foi recebida na Universidade Federal de Ouro Preto em caminhão basculante, em volume aproximado de 6 m³. Esse material foi armazenado na forma de pilha em um pátio descoberto, onde foi submetido a processo de intemperização por aproximadamente três anos.

O calcário calcítico, a argila e a gipsita foram fornecidos por uma fábrica de cimento localizada na cidade de Sete Lagoas, MG, e foram utilizados na produção das amostras de referência.

3.2 Caracterização química

A composição química dos materiais utilizados, bem como dos cimentos produzidos, foi analisada por espectrometria de fluorescência de raios-X, empregando-se o equipamento *Epsilon 3-X, Panalytical*, instrumentado com anodo de prata (Ag), excitação 50 kV, corrente máxima 1 mA e potência máxima 9 W. Foi feita uma análise semi-quantitativa dos óxidos utilizando-se o banco de dados *omnia* disponível no software do próprio equipamento. A determinação da perda ao fogo foi feita segundo metodologia NBR 5743 (ABNT, 1989) utilizando-se o forno elétrico JUNG TB03013.

3.3 Proporcionamento das misturas

O delineamento das misturas foi realizado utilizando-se as previsões do cálculo potencial de Bogue (1929), a partir da composição química estimada para misturas dos materiais utilizados. O proporcionamento foi feito de maneira iterativa e descontando a perda ao fogo. Os ajustes foram feitos até a obtenção de uma mistura que promovesse um valor nulo para o quantitativo de C_3S . Paralelamente, os principais parâmetros químicos utilizados na indústria brasileira de cimento [fator de saturação de cal (FSC), módulo de sílica (MS) e módulo de alumina (MA)] iam sendo monitorados e comparados com as faixas de referência. Os cálculos para o proporcionamento das misturas foram realizados utilizando planilhas eletrônicas (Excel, Microsoft).

3.4 Produção dos cimentos

As matérias-primas passaram por um processo de cominuição em moinho de bolas MARCONI MA500 53, de modo a obter 80% de partículas finas de diâmetro inferior a $75\mu\text{m}$ ($D_{80} = 75\mu\text{m}$). Os tempos de moagem para as matérias-primas que compõem o clínquer belítico de resíduos foram: 45min para o grits, 55min para o

rejeito de mineração de quartzito e 180min para a escória de aciaria LD. Para as matérias-primas que compõem o clínquer belítico de referência, os tempos de moagem foram: 60min para o calcário e 30min para a argila.

As proporções utilizadas para confeccionar o clínquer belítico de resíduos foram: 69,9% de grits; 20,8% de rejeito de mineração de quartzito e 9,3% de escória de aciaria LD, em massa (Figura 6a). Para a produção do clínquer belítico de referência, utilizou-se 75,5% de calcário e 24,5% de argila, em massa (Figura 6b).



Figura 6 – Matérias-primas utilizadas na confecção dos clínqueres: a) clínquer belítico de resíduos; b) clínquer belítico de referência.

As misturas foram homogeneizadas e, a partir delas, *pellets* de 15 a 20mm de diâmetro foram produzidos manualmente, segundo método de confecção proposto por Iacobescu e colaboradores (2011).

Após secos em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 24h, os *pellets* foram clinquerizados em forno elétrico JUNG TB03013 – Figura 8. O ciclo usado no processo de clinquerização foi: (i) aquecimento até a temperatura de 1000°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$; (ii) patamar de 4h (reação de descarbonatação); (iii) aquecimento até 1250°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$; (iv) patamar de 1h; (v) resfriamento rápido com utilização de dispositivo para conversão de energia mecânica de rotação em aumento de pressão do ar. Um soquete metálico foi empregado na fragmentação dos *pellets* calcinados durante o processo de resfriamento.

A Figura 7 apresenta o resultado da confecção dos *pellets*.



Figura 7 – *Pellets* produzidos manualmente para confecção dos clínqueres: a) *pellets* de clínquer belítico de resíduos; b) *pellets* de clínquer belítico de referência.



Figura 8 – Processo de clínquerização em forno elétrico: a) *pellets* de clínquer belítico de resíduos; b) *pellets* de clínquer belítico de referência; c) clínquerização dos *pellets*; d) clínquer belítico após sair do forno.

Posteriormente, gipsita foi adicionada aos clínqueres – 5% em massa (Figura 9), e a mistura foi cominuída em moinho de bolas MARCONI MA500 53 por 3h, de modo a obter um material pulverulento com superfície específica maior que 4000 cm²/g.

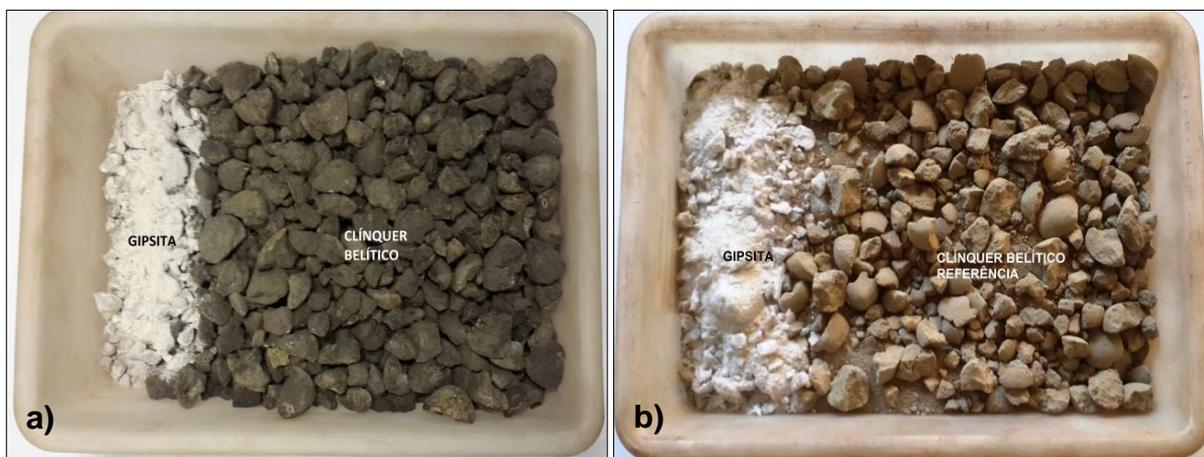


Figura 9 – Adição de gipsita ao clínquer para posterior cominuição: a) clínquer belítico de resíduos; b) clínquer belítico de referência.

3.5 Caracterização dos cimentos

Os cimentos obtidos foram caracterizados por meio de ensaios tecnológicos prescritos por normas brasileiras.

Na Tabela 6 são apresentados os métodos, suas respectivas referências normativas e descrições sucintas.

Para o ensaio de resistência à compressão, foram moldados 12 corpos-de-prova cilíndricos (5 x 10cm), conforme prescrições da NBR 7215 (ABNT, 1996), sendo 3 corpos-de-prova para cada idade. As idades de rompimento foram 7, 28, 56 e 91 dias, sendo utilizada para tal a prensa servo-controlada EMIC DL 20000.

A Figura 10 mostra os corpos-de-prova de cimento belítico de resíduos e de cimento belítico de referência logo após a moldagem.

A Figura 11 mostra um corpo de prova sendo ensaiado à compressão.

Tabela 6 – Ensaio tecnológicos realizados nos cimentos produzidos.

Ensaio	Referência	Descrição
Determinação da massa específica.	NBR NM 23 (ABNT, 2001)	Método do frasco volumétrico de Le Chatelier.
Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar.	NBR NM 76 (ABNT, 1996)	Superfície específica pelo Método de Blaine.
Determinação da finura por meio da peneira 75µm (nº 200)	NBR 11579 (ABNT, 1991)	Procedimento manual com utilização da peneira 75µm.
Determinação da expansibilidade.	NBR 11579 (ABNT, 1991)	Expansibilidade da pasta de cimento através das agulhas de Le Chatelier.
Determinação do tempo de pega.	NBR NM 65 (ABNT, 2003)	Início e fim de pega pelo Aparelho de Vicat.
Determinação da resistência à compressão.	NBR 7215 (ABNT, 1996)	RC de CPs de argamassa cilíndricos (5 x 10cm).

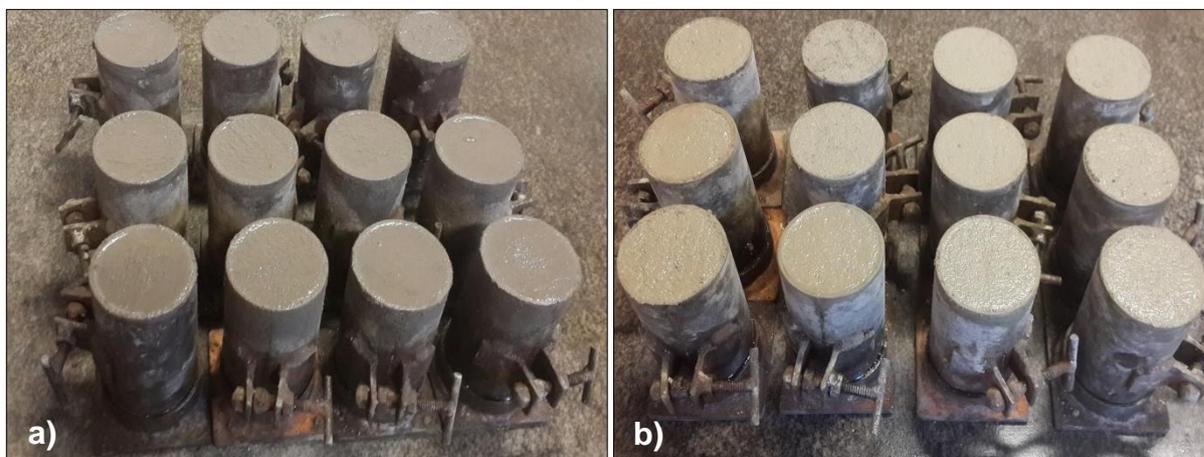


Figura 10 – Moldagem dos corpos de prova para determinação da resistência à compressão: a) cimento de rejeitos; b) cimento de referência.



Figura 11 – Rompimento do corpo-de-prova.

3.6 Desempenho tecnológico dos cimentos produzidos

A fim de comparar o desempenho tecnológico dos cimentos produzidos, os resultados de caracterização destes foram confrontados com as especificações técnicas prescritas pelas normas brasileiras aplicáveis a diferentes tipos de cimento, e também, com resultados de laudos técnicos de cimentos comerciais. Para este último, foram utilizados resultados fornecidos pela Cimento Itambé para os cimentos CP II F 32; CP IV RS 32; e CP V ARI.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização química

O grits apresentou um teor de CaO igual a 94,3% e perda ao fogo de 41,4%, o que confirma sua natureza carbonática, conforme reportado na literatura (SOUZA e CARDOSO, 2008). Adicionalmente, este material apresentou uma elevada pureza, e teores reduzidos de Na e K, o que é muito desejável.

O quartzito se mostrou a principal fonte de Al_2O_3 dentre os rejeitos estudados, (15,9%), e também a principal fonte de SiO_2 (80,0%). No entanto apresentou um teor de K_2O ligeiramente elevado (2,8%), mas ainda assim, inferior ao apresentado pela argila (4,2%). Esses resultados são, ainda, coerentes com o reportado pela literatura (SANTOS, 2015; DIAS, 2017).

Os resultados apresentados pela escória de aciaria estão em concordância com os obtidos por outros autores que estudaram materiais semelhantes (SOUZA, 2015; TOFOLLO, 2015). O material se mostrou uma potencial fonte de SiO_2 e CaO, no entanto seu elevado teor de Fe_2O_3 torna seu emprego limitado a percentuais reduzidos na mistura. Adicionalmente, seu conteúdo de MgO é ligeiramente elevado (5,6%).

O calcário e a argila apresentaram valores característicos. O primeiro, com apreciável pureza, apresentou teor de CaO de 91,7%, sendo suas principais contaminações SiO_2 e Al_2O_3 , também importantes compostos químicos na produção de cimentos. Já a argila, com 63,2% de SiO_2 , 20,1% de Al_2O_3 e 8,7% de Fe_2O_3 se mostra muito adequada, dispensando a utilização de materiais corretivos (BATTAGIN, 2011).

Os resultados da análise química semi-quantitativa (FRX) e de perda ao fogo das matérias-primas, encontram-se apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – FRX das matérias-primas e resultados da perda ao fogo.

Óxidos	Grits	R. Quartzito	EA (LD)	Calcário	Argila
SiO ₂	1,8%	80,0%	14,4%	3,1%	63,2%
Al ₂ O ₃	0,9%	15,9%	3,7%	2,1%	20,1%
Fe ₂ O ₃	0,4%	0,4%	32,1%	1,1%	8,7%
CaO	94,3%	0,0%	37,1%	91,7%	0,9%
MgO	0,5%	0,1%	5,6%	0,7%	1,2%
K ₂ O	0,2%	2,8%	-----	0,3%	4,2%
Na ₂ O	-----	-----	-----	-----	-----
SO ₃	0,9%	0,0%	0,3%	0,2%	-----
MnO	-----	-----	3,7%	-----	-----
Cr ₂ O ₃	-----	-----	0,7%	-----	-----
Outros	1,0%	0,8%	2,4%	0,8%	1,7%
P. ao Fogo	41,4%	1,2%	1,1%	40,0%	40,0%

4.2 Proporcionalamento das misturas

A partir dos resultados de FRX das matérias-primas e considerando sua perda ao fogo, foi feito o proporcionalamento das misturas, cujos valores são apresentados na Tabela 8 e na Tabela 9.

Tabela 8 – Proporcionalamento do clínquer belítico de resíduos.

Matéria-prima	Quantidade de matéria-prima p/ produzir 100g de clínquer
Grits	99,0 g
R. M. Quartzito	29,4 g
EA (LD)	13,1 g

Tabela 9 – Proporcionamento do clínquer belítico de referência.

Matéria-prima	Quantidade de matéria-prima p/ produzir 100g de clínquer
Calcário	108,6 g
Argila	35,2 g

Após clinquerização, os produtos foram submetidos novamente à análise química (FRX) com o objetivo de confrontar os resultados em relação à previsão inicial. Os resultados do proporcionamento dos clínqueres (calculado) e os resultados de FRX dos produtos (consolidado) são apresentados na Tabela 10.

Os resultados mostraram que a metodologia foi muito satisfatória. Os principais óxidos considerados na produção do clínquer apresentaram desvios relativamente pequenos, com destaque para o SiO_2 e CaO . Para o primeiro foram observados desvios de -1,9% e -4,0%, para os cimentos de rejeitos e de referência, respectivamente; para o segundo as diferenças foram de -2,1% e 5,0%. Para o Fe_2O_3 , os desvios observados foram de 19,6% e 7,7% e, dos principais compostos do cimento, o Al_2O_3 foi o que apresentou os maiores desvios (-43,5% e -27,7%). Os desvios observados para os óxidos de ferro e alumínio apresentaram tendências opostas. Enquanto para o Fe, os valores consolidados foram sempre maiores, os teores de alumínio caíram de maneira importante.

As diferenças entre os resultados previstos (calculado) e os resultados obtidos após FRX dos clínqueres produzidos (consolidado) são justificadas em parte pela limitação do método, que é simplificado, baseado em ponderação matemática com base nos teores de óxidos, mas também, em grande parte, pela limitação da técnica empregada (FRX). Os resultados da análise química são considerados semi-quantitativos, fornecendo aproximações para a composição elementar das amostras testadas, sendo utilizado para tal um banco de dados generalista (*omnia*), e não uma calibração mais ajustada para os elementos estudados. Adicionalmente, possíveis distorções referentes a amostragem, finura e homogeneização podem contribuir para essas distorções.

Tabela 10 – Composição química dos clínqueres: resultado calculado vs. resultado consolidado.

Óxidos	Clínquer belítico de resíduos		Clínquer belítico de	
	Calculado	Consolidado	Calculado	Consolidado
SiO ₂	26,1%	25,6%	24,1%	23,1%
Al ₂ O ₃	5,6%	3,9%	8,4%	6,6%
Fe ₂ O ₃	4,5%	5,6%	3,8%	4,1%
CaO	59,5%	58,3%	60,1%	63,2%
MgO	1,0%	0,8%	0,9%	0,8%
K ₂ O	0,9%	0,3%	1,7%	1,0%
Na ₂ O	0,0%	1,5%	0,0%	0,0%
SO ₃	0,6%	2,8%	0,1%	0,3%
MnO	0,5%	0,6%	0,0%	0,0%
Cr ₂ O ₃	0,1%	0,1%	0,0%	0,0%
Outros	1,1%	0,5%	0,9%	0,8%

A Tabela 11 apresenta as previsões encontradas para os parâmetros químicos e os valores consolidados, calculados com base nos resultados de FRX dos clínqueres produzidos.

Tabela 11 - Parâmetros químicos: resultados calculados vs. resultados consolidado.

Parâmetro	Intervalo	Clínquer b. de resíduos		Clínquer b. de referência	
		Calculado	Consolidado	Calculado	Consolidado
MS	1,8 -2,2	2,57	2,69	1,98	2,18
MA	1,2 -1,8	1,24	0,70	2,23	1,62
FSC	0,66 -1,02	0,72	0,73	0,75	0,84

O MS do cimento belítico de resíduos, bem como o MA do cimento belítico de referência obtidos através das previsões ficaram um pouco acima do limite superior do intervalo proposto (UN-HABITAT, 1993). Esta, no entanto, foi a melhor configuração obtida através das equações de Bogue para a composição química prevista da mistura.

De maneira geral, os resultados consolidados do cimento de referência ficaram mais ajustados. A queda no valor do MA trouxe este para a faixa recomendada e isto está relacionado a redução nos teores de alumínio e aumento nos teores de ferro, comparando os resultados da análise química prevista e consolidada. Esse mesmo fenômeno foi observado no cimento de resíduos, porém como já se tratava de uma mistura pobre em alumínio e rica em ferro, as distorções potencializaram essa diferença levando o MA excessivamente para fora da faixa recomendada. Destaca-se, ainda, que o aumento observado no teor de CaO e redução no teor de SiO₂ do cimento de referência levou a uma distorção importante em seu FSC, tornando-o sensivelmente maior que o recomendado para cimentos belíticos (0,75) (HEWLETT, 2004).

As previsões para os compostos básicos dos clínqueres e seus valores consolidados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Compostos básicos: resultado calculado vs. resultado consolidado.

Compostos Básicos	Clínquer b. de resíduos		Clínquer b. de referência	
	Calculado	Consolidado	Calculado	Consolidado
C ₃ S (Alita)	0,0%	8,5%	0,0%	31,7%
C ₂ S (Belita)	74,9%	67,0%	69,0%	42,4%
C ₃ A	7,2%	0,9%	15,9%	10,5%
C ₄ AF	13,8%	17,0%	11,4%	12,4%

Há previsão de ocorrência da fase alita em ambos os cimentos, com destaque para o cimento belítico de referência, cujas previsões geraram os maiores percentuais (31,7%). Entretanto, as limitações do forno não permitem que este opere

a temperaturas superiores a 1350 °C – temperatura de formação dos primeiros cristais de alita (KIHARA; MARCIANO JR., 1995). Dessa forma, a fase alita não irá se formar e o óxido de cálcio excedente poderá ficar livre na matriz, implicando em problemas de expansibilidade futuros. (GOMES; PINTO; PINTO , 2013).

A redução observada nos teores de C₂S calculados pelas equações de Bogue, principalmente no cimento belítico de referência, não implica necessariamente em menores teores finais de belita nos cimentos produzidos. Uma vez que a alita se forma a partir da combinação de CaO com a belita existente, grande parte dos teores de alita indicados serão, na verdade, belita.

Destaca-se, ainda, que a redução significativa nos teores de C₃A do cimento belítico de resíduos poderá implicar em comprometimento da pega e pouca resistência nas primeiras idades.

No entanto, há de se destacar que os cálculos de Bogue dão apenas uma previsão aproximada dos quantitativos dos compostos principais do cimento, desprezando óxidos minoritários, substituições iônicas nas fases sólidas e outras reações (TAYLOR, 1990). Dessa forma, seus resultados podem divergir de maneira importante dos quantitativos efetivamente formados.

4.3 Produção dos cimentos

O processo manual empregado na produção dos *pellets* mostrou-se eficiente (IACOBESCU *et al.*, 2011). Os métodos adotados para a clínquerização e para a produção dos cimentos foram bem sucedidos, sendo que todos os procedimentos utilizados na produção do clínquer belítico de resíduos foram adotados também na confecção do clínquer belítico de referência, incluindo as temperaturas e tempos de queima e o mecanismo de resfriamento.

4.4 Caracterização dos cimentos

4.4.1 Massa específica

A massa específica (ρ) dos cimentos foi obtida a partir dos métodos da NBR NM 23 (ABNT, 2001), com utilização do frasco volumétrico de Le Chatelier. Os resultados encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13 – Determinação da massa específica.

Cimento Belítico	Massa Específica (ρ) (g/cm³)
Resíduos	3,33
Referência	3,19

A massa específica do cimento belítico de resíduos é relativamente maior que a massa específica do cimento belítico de referência. Isto pode ser justificado pela sua composição química, sendo que os teores de Fe₂O₃ do cimento belítico de resíduos são 43,5% maiores que do cimento belítico de referência (Tabela 10).

4.4.2 Finura – Método de Blaine

A finura do cimento foi determinada através do método de permeabilidade ao ar (NBR NM 76), observando-se o tempo requerido para uma determinada quantidade de ar fluir através de uma camada de cimento compactada, de dimensões e porosidade especificadas (ABNT, 1996). Os resultados encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 – Determinação da finura (Método de Blaine).

Cimento Belítico	Superfície Específica (cm²/g)
Resíduos	4514,9
Referência	5758,6

O cimento belítico de referência apresentou superfície específica aproximadamente 28% maior que o cimento belítico de resíduos, ou seja, é consideravelmente mais fino.

As taxas de pega e hidratação do cimento são controladas pela área específica. Entretanto o método é limitado não dando noção real da distribuição granulométrica da amostra. Dessa forma, cimentos de mesma área específica Blaine podem apresentar distribuições granulométricas muito distintas, e, em consequência, comportamentos reológicos diversos (BATTAGIN, 2011).

4.4.3 Finura – Peneira 75 μm

A determinação da finura foi realizada com o emprego da peneira 75 μm (n^o 200), pelos procedimentos manuais prescritos na NBR 11579 (ABNT, 1991). O índice de finura é dado pela relação resíduo de cimento retido na peneira 75 μm (em g) sobre massa inicial de cimento (em g). Os resultados obtidos a partir do ensaio encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15 – Determinação da finura (peneira 75 μm).

Cimento Belítico	Índice de Finura (%)
Resíduos	1,24
Referência	0,26

A porcentagem de cimento belítico de resíduos retido na peneira #200 é aproximadamente 4,8 vezes maior do que a porcentagem de cimento belítico de referência. Embora ambos os cimentos tenham sido produzidos com tempos de moagem idênticos, algumas das matérias-primas utilizadas na produção do cimento belítico de resíduos apresentou grande dureza, refletida no maior tempo de cominuição destas. Esse fato pode estar relacionado com a maior dureza do cimento de resíduos e os reflexos nos resultados de finura. O maior tempo de moagem observado na preparação das matérias-primas foi apresentado pela escória de

aciaria LD ($t = 180\text{min}$), que compõe o cimento de resíduos e o menor pela argila ($t = 30\text{min}$), que compõe o cimento de referência.

4.4.4 Expansibilidade

A fim de medir a expansibilidade da pasta de cimento, foram empregadas agulhas de Le Chatelier de chapa de latão de 0,5 mm de espessura, detalhadas na Figura 12.

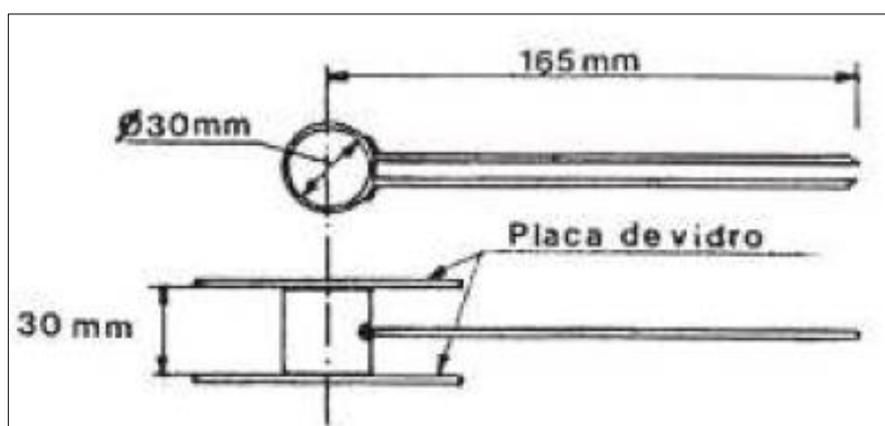


Figura 12 – Agulha de Le Chatelier (ABNT, 1991).

Os ensaios da determinação de expansibilidade por Le Chatelier têm os seus resultados expressos na Tabela 16.

Tabela 16 – Expansibilidade por Le Chatelier.

Pasta de cimento	Expansão a quente (mm)	Expansão a frio (mm)
Resíduos	9	10
Referência	-	2

A despeito da propensão de existência de CaO livre, dados os resultados dos cálculos de Bogue indicando considerável teor de alita no cimento de referência, seu resultado de expansibilidade ficou dentro do limite de 5 mm estabelecido pela NBR 5735 (ABNT, 1991). Essa observação indica que muito possivelmente não houve ocorrência de quantidades significativas de CaO no cimento belítico de referência, e

divergências entre as previsões dadas pelos cálculos de Bogue e o efetivamente obtido explicam em parte este fenômeno.

O cimento belítico de resíduos, no entanto, apresentou expansibilidade acima do limite estipulado. A elevada concentração de sulfato de cálcio na constituição do clínquer é uma das prováveis causas deste comportamento. Adicionalmente, gesso na proporção de 5% em massa foi adicionado aos clínqueres, a fim de evitar pega instantânea provocada pela rápida hidratação do C_3A . A quantidade de gesso adicionada provavelmente foi demasiada, criando condições para a formação de sulfoaluminato de cálcio (etringita) cuja reação é expansiva e retardada. (GOMES; PINTO; PINTO, 2013).

Outra provável causa da expansibilidade é a presença de cal livre na matriz (COUTINHO, 2002). Para a formação dos silicatos e aluminatos de cálcio, é necessária a presença de óxido de cálcio durante a clinquerização. Porém, caso esta quantidade seja superior à necessária, ou se a queima for insatisfatória, o óxido de cálcio livre irá hidratar-se de forma lenta, já com a pasta de cimento endurecida. Como a cal hidratada ocupa um volume muito superior ao óxido de cálcio inicial, sua hidratação retardada vai causar expansão da pasta de cimento já endurecida, gerando efeito maléfico para a matriz. (GOMES; PINTO; PINTO, 2013).

4.4.5 Tempos de pega

Os tempos de início e fim de pega foram determinados através da NBR NM 65 (ABNT, 2003), por meio da utilização do aparelho de Vicat. Os resultados encontram-se na Tabela 17.

Tabela 17 – Tempos de pega.

Pasta de cimento	Início de pega (hh:mm)	Fim de pega (hh:mm)
Resíduos	01:40	04:40
Referência	00:07	00:14

O cimento belítico de referência apresentou tempos de pega muito reduzidos, mostrando que, nesse caso particular, a adição de gipsita não foi efetiva para retardar a pega.

Os elevados teores de C_3A em sua composição são a principal causa desse fenômeno (Tabela 12), pois o aluminato tricálcico reage instantaneamente com a água, promovendo o enrijecimento (perda de fluidez) e a pega (solidificação) da pasta de cimento (PETRUCCI, 1998; LODI, 2006; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

A elevada finura do cimento belítico de referência também contribuiu para a diminuição dos seus tempos de pega (Tabela 14 e Tabela 15). Uma vez que a hidratação se inicia na superfície das partículas, sua área é que representa o material disponível para a hidratação. Conseqüentemente, quanto maior a finura do cimento, maior a velocidade de hidratação e mais rápida a evolução da resistência, sem, no entanto, implicar em ganhos em idades avançadas (NEVILLE, 1997).

4.4.6 Resistência à compressão

A resistência à compressão normal foi determinada pela NBR 7215 (ABNT, 1996). As idades de rompimento foram de 7, 28, 56 e 91 dias, sendo moldados 3 corpos-de-prova para cada idade.

A Figura 13 exibe os resultados para a Resistência à Compressão das matrizes. Os resultados de resistência à compressão para a idade de 91 dias não foram apresentados, pois esta idade corresponde a uma data posterior a apresentação deste trabalho.

Houve um ganho significativo de resistência nos primeiros 28 dias para o cimento belítico de referência. Os elevados teores de C_3A em sua constituição contribuíram para este resultado (PETRUCCI, 1998). Sua elevada superfície específica (Blaine) também colaborou para a resistência inicial, pois maiores superfícies específicas, resultam em maior resistência mecânica (BATTAGIN, 2011).

O cimento de resíduos apresentou ganho expressivo de resistência apenas após os 28 primeiros dias, comportamento considerado esperado para um cimento, cuja fase belita é predominante (BATTAGIN, 2011). Adicionalmente, as baixas

resistências nas primeiras idades, comparadas às do cimento belítico de referência, se devem a uma presença pouco significativa de C_3A em sua composição.

Até a idade de 56 dias, as resistências alcançadas pelos cimentos estudados são consideradas pequenas, no entanto, ainda são esperados ganhos de resistência significativos em maiores idades. O ganho lento de resistência para os cimentos belíticos é compatível com o reportado pela literatura (BATTAGIN, 2011), sendo que a resistência obtida por uma matriz com pura alita e pura belita é praticamente a mesma após um ano (TAYLOR, 1990).

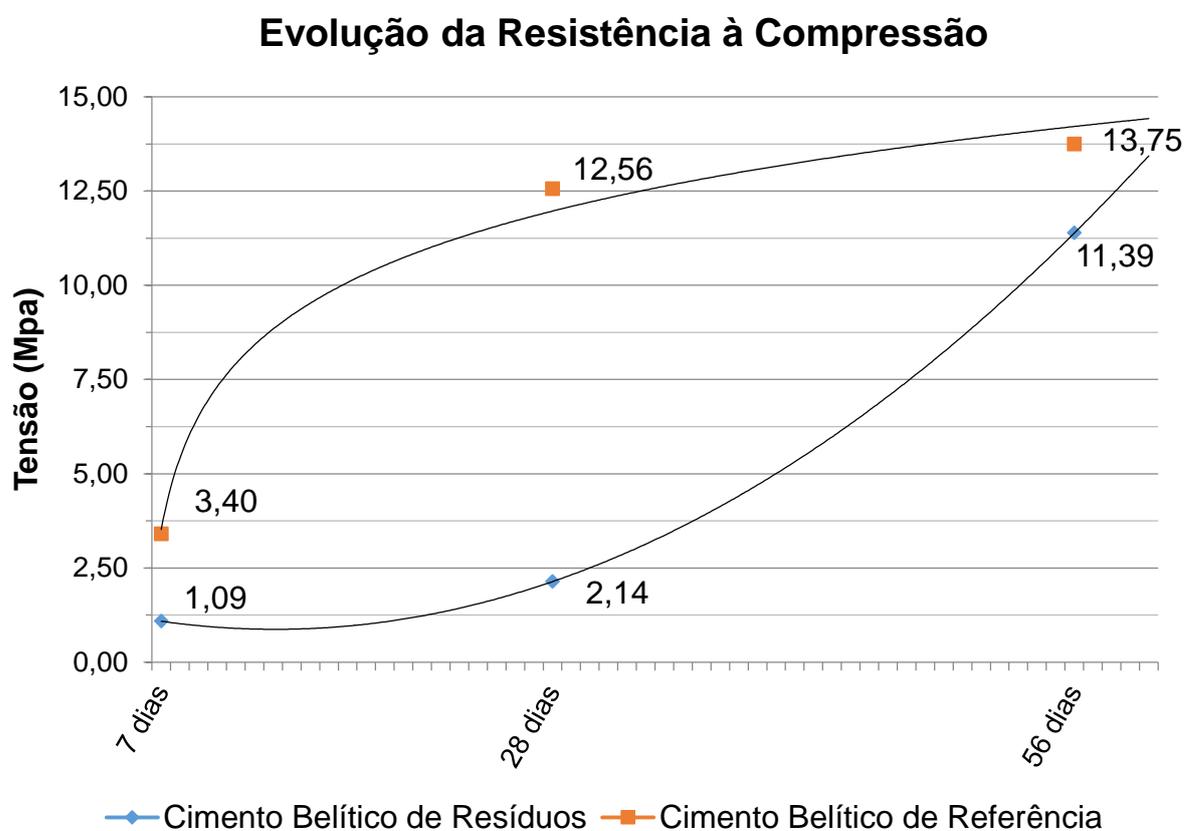


Figura 13 – Evolução da Resistência à compressão.

4.5 Desempenho tecnológico dos cimentos produzidos

A ABNT não apresenta normas técnicas para a determinação das características e propriedades mínimas do cimento belítico, visto que, no Brasil, este não é produzido com fins comerciais. Dessa forma, as comparações feitas entre os

cimentos produzidos limitaram-se às especificações de cimentos comerciais e às prescrições normativas para os mesmos, conforme apresentado na Tabela 18.

Tabela 18 – Comparativo entre os cimentos belíticos produzidos, os limites normativos e os valores de cimentos comerciais.

Parâmetro	Limites normativos	Cimentos produzidos		Cimentos comerciais (ITAMBÉ, 2015)		
		Belítico de resíduos	Belítico de referência	CP II F 32	CP IV 32 RS	CPV ARI
Massa específica (g/cm ³)	-	3,33	3,19	3,11	2,83	3,12
Resíduo na peneira 75 µm (%)	≤ 6 ^(a)	1,24	0,26	2,45	0,64	0,46
Area específica Blaine (cm ² /g)	≥ 3000 ^(a)	4515	5759	3398	4290	4078
Tempos de pega						
Início (hh:mm)	≥ 01:00	01:40	00:07	03:25	03:40	02:37
Fim (hh:min)	≤ 12:00 ^(b)	04:40	00:14	04:19	04:22	03:14
Expansibilidade						
A frio (mm)	≤ 5	10	2	-	-	-
A quente (mm)	≤ 5	9	-	0,42	0,34	0,25
Resistência à compressão						
7 dias (MPa)	≥ 15 ^(c)	1,09	3,40	33,5	34,5	43,0
28 dias (MPa)	≥ 25 ^(c)	2,14	12,56	40,9	44,6	51,2
56 dias (MPa)	-	11,39	13,75	-	-	-

(a) Referente ao cimento CPV-ARI, que é a exigência mais rigorosa; (b) Referente ao cimento CP III, que corresponde ao maior tempo permitido; (c) Referente aos cimentos de classe de resistência 25 MPa, que é a situação mais favorável.

As massas específicas de ambos os cimentos produzidos são superiores às observadas nos cimentos comerciais. O cimento belítico de referência apresentou massa específica ligeiramente maior que o cimento CPV ARI Itambé (2,2%), enquanto que para o cimento belítico de resíduos, essa diferença foi bem maior

(6,7%). O valor para massa específica, no entanto, não é um parâmetro de qualidade especificado por norma, portanto os resultados observados não podem ser tomados como parâmetros de desqualificação.

Os parâmetros de finura observados foram muito satisfatórios, atendendo com folga as prescrições normativas mais exigentes (referentes ao cimento CPV ARI). O percentual de material retido na peneira #200 do cimento de referência foi extraordinariamente reduzido (0,26%), sendo 43,5% menor que o do cimento comercial mais fino dos comparados neste estudo (CPV ARI Itambé). O cimento belítico de resíduos, no entanto, apresentou um valor bastante superior (1,24%), porém muito menor que o exigido pela NBR 5733 (ABNT, 1991), e melhor, inclusive, que o apresentado pelo cimento comercial CP II F 32 (2,45%). A área específica Blaine está em boa concordância com os resultados de índice de finura, e os resultados apresentados pelos cimentos produzidos foram superiores a todos os cimentos comerciais comparados neste estudo.

O cimento belítico de resíduos apresentou tempos de início e fim de pega dentro dos limites especificados por norma. Comparados seus resultados com os dos cimentos comerciais, observou-se que os tempos de início de pega deste foram consideravelmente maiores, o que é desejável considerando as necessidades referentes a produção, transporte, lançamento e adensamento de concretos. No entanto, ajustes na dosagem de gipsita podem melhorar seu desempenho neste quesito. O cimento de referência, por sua vez, não atendeu às exigências com relação aos tempos de pega.

De maneira geral, os cimentos estudados apresentaram expansibilidade bem superior à apresentada pelos cimentos comerciais. Esse fenômeno está associado ao fato de se tratar de cimentos belíticos e o risco maior de existência de CaO livre, uma vez que não são atingidas temperaturas suficientes para a formação da fase alita, o que consumiria o CaO excedente. No entanto, o cimento belítico de referência apresentou expansibilidade dentro dos limites normativos, enquanto o cimento belítico de resíduos não atendeu aos mesmos.

Os dados de resistência à compressão apresentados aqui são parciais e ganhos de importantes de resistência, característico dos cimentos belíticos, ainda são

esperados para idades posteriores à data de apresentação deste trabalho. Os resultados observados até o momento ainda estão muito reduzidos comparados às especificações e aos cimentos comerciais.

5 CONCLUSÃO

As matérias-primas empregadas mostraram-se apropriadas para a produção dos cimentos. O grits apresentou elevada pureza, com altos teores de CaO e elevada perda ao fogo, o que confirma sua natureza carbonática. O quartzito destacou-se como a principal fonte de Al_2O_3 e de SiO_2 . A escória de aciaria se mostrou como potencial fonte de SiO_2 e CaO, porém os elevados teores de Fe_2O_3 (32,1%) e MgO (5,6%), tornam seu emprego limitado. O calcário e a argila mostraram-se muito adequados para a produção do cimento de referência, dispensando a utilização de materiais corretivos.

Foi observada a eficácia da metodologia de proporcionamento adotada, sendo que os principais óxidos para a produção dos clínqueres (SiO_2 e CaO) apresentaram desvios relativamente pequenos. Os desvios mais expressivos foram observados para o Fe_2O_3 , e o Al_2O_3 , apresentando tendências opostas: os valores consolidados de Fe foram maiores para ambos os cimentos, no entanto caíram de maneira significativa para o Al. As implicações principais nos parâmetros químicos foram observadas no MA do cimento belítico de resíduos, que ficou bem abaixo da faixa recomendada, e no FSC do cimento de referência, cujo valor ficou acima do recomendado para cimentos belíticos.

Os cimentos projetados (produzido integralmente com resíduos e de referência) foram produzidos em laboratório de forma satisfatória, de modo que a metodologia proposta se mostrou eficaz.

Os cimentos estudados apresentaram massa específica e finura compatíveis com as especificações brasileiras e resultados comparáveis a cimentos comerciais. Com relação a massa específica, os resultados foram ligeiramente maiores que os observados em outros cimentos, com destaque para o cimento de referência, que se apresentou consideravelmente mais fino.

O cimento belítico de referência apresentou resultados de expansibilidade dentro do limite estabelecido por norma, o mesmo não ocorreu para o cimento de resíduos. Os tempos de pega do cimento belítico de resíduos atendeu as especificações de norma. No entanto, devido principalmente ao alto teor de C_3S e a elevada finura, o

cimento belítico de referência apresentou tempos de pega muito reduzidos, inferiores aos limites especificados.

O ganho de resistência dos cimentos mostrou-se lento, conforme o esperado para um cimento belítico. Devido ao seu baixo teor de C_3A , o cimento belítico de resíduos apresentou pouca resistência nas primeiras idades, comparado com o cimento belítico de referência. Os dois cimentos, no entanto, apresentaram resistências aproximadas para a idade de 56 dias.

Apesar da necessidade de ajustes para o cumprimento de algumas especificações que não foram plenamente atendidas, foi verificada a viabilidade técnica de produção de um cimento belítico a partir dos resíduos propostos.

6 REFERÊNCIAS

ABCP. **Indústria Brasileira do Cimento - Base para a Construção do Desenvolvimento.** Brasília: [s.n.], 2012. Encontro da Indústria para a Sustentabilidade.

ABETRE. **Abetre - Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos e Efluentes,** 2016. Disponível em: <<http://www.abetre.org.br/imprensa/noticias-abetre/destinacao-irregular-de-residuos>>. Acesso em: 15 Junho 2017.

ABIROCHAS. **Os quartzitos de São Tomé das Letras, Minas Gerais:** Principais demandas para o desenvolvimento sustentável da atividade produtiva. São Paulo: Associação Brasileira de Rochas Ornamentais, 2003.

ABIROCHAS. **Balanço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais - Informe 01/2017.** ABIROCHAS - Associação Brasileira das Indústrias de Rochas Ornamentais. Brasília, p. 13. 2017.

ABNT. **NBR 5743:** Cimento Portland - Determinação da perda ao fogo. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1989.

ABNT. **NBR 11579:** Cimento Portland - Determinação da finura por meio da peneira 75µm (no 200). Rio de Janeiro: ABNT, 1991.

ABNT. **NBR 11582:** Cimento Portland - Determinação da Expansibilidade de Le Chatelier. São Paulo: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1991.

ABNT. **NBR 5733:** Cimento Portland com Alta Resistencia Inicial. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1991.

ABNT. **NBR 5735:** Cimento Portland de Alto Forno. São Paulo: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1991.

ABNT. **NBR 7215:** Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1996.

ABNT. **NBR NM 76:** Cimento Portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine). Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1996.

ABNT. **NBR NM 23**: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2001.

ABNT. **NBR NM 65**: Cimento Portland - Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2003.

ADRIOLLO, F. R. **Construções de concreto**: Manual de práticas para controle e execução. São Paulo: PINI, 1984. 738 p.

ALMEIDA, S. L. M.; LUZ, A. B. D. **Manual de Agregados para a Construção Civil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2009. 228 p.

BAESSO, J. et al. Obtenção de Clínquer Belítico a partir de Resíduos. **Cerâmica**, p. 38-41, 2012.

BATTAGIN, A. F. Uma breve história do cimento Portland. **www.abcp.org.br**, São Paulo, 2004. Disponível em: <<http://www.abcp.org.br/cms/basico-sobre-cimento/historia/uma-breve-historia-do-cimento-portland/>>. Acesso em: 24 Julho 2017.

BATTAGIN, A. F. O Cimento Portland no Brasil. In: CONCRETO, I. B. D. **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. 2a. ed. São Paulo: Ipsis Gráfica e Editora, v. 1, 2010. Cap. 24, p. 761-790.

BATTAGIN, A. F. Cimento Portland. In: IBRACOM **Concreto**: Ciência e Tecnologia. 1a. ed. São Paulo: Arte Interativa, v. 1, 2011. Cap. 6, p. 185-232.

BELLOTE, A. F. J. et al. Resíduos da Indústria de Celulose em Plantios Florestais. **Boletim de Pesquisa Florestal**, Colombo, p. 99-106, Jul/Dez 1998. ISSN 37.

BERGAMIN, F. N. et al. **Resíduo de fábrica de papel e celulose: lixo ou produto?** Seminário sobre o uso de resíduos industriais e urbanos em florestas. Botucatu: UNESP. 1994. p. 97-120.

BERNARDO, A. C. D. S. M.; SILVA, J. D. **Estudo do Calor de Formação nas Etapas de Produção do Cimento Portland com Mineralizadores**. Campina Grande: UNIFEI, 2010. VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica - Instituto de Engenharia Mecânica – IEM.

- BOGUE, R. H. **Calculation of the compounds in Portland cement**. 4. ed. [S.l.]: [s.n.], v. 1, 1929. 192-197 p.
- CAMÕES, A. Betões de elevado desempenho com volume de cinzas volantes. **Revista de Engenharia Civil**, v. n° 23, n. Universidade do Minho, p. 55-64, 2005.
- CARVALHO, J. D. N. D. Sobre as origens do desenvolvimento do concreto. **Revista Tecnológica**, Maringá, v. 17, p. 19-28, 2008.
- CASTRO, H. F. D. **Processos Químicos Industriais II - Papel e Celulose**. Lorena: USP, 2009. 30 p. Escola de Engenharia de Lorena.
- CENIBRA. **Relatório de Sustentabilidade 2015**. CENIBRA - Celulose Nipo-Brasileira S/A. [S.l.], p. 105. 2016.
- CENTURIONE, S. L. **Influência das Características das Matérias-Primas no Processo de Sinterização do Clínquer Portland**. Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 154. 1993.
- COUTINHO, J. D. S. **Ligantes e Caldas**. Porto: Faculdade de Engenharia - Universidade do Porto, 2002.
- DESCHAMPS, E. E. A. **Controle ambiental na mineração de quartzito São Tomé**. Belo Horizonte: Secrac, 2002. Projeto Minas Ambiente.
- DIAS, L. D. S. **Rejeito da mineração de quartzito como agregado para a produção de argamassa colante**. Ouro Preto: UFOP, 2017. Tese de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto.
- ELKHADIRI, I. et al. Obtención de cementos belíticos de sulfoaluminatos a partir de residuos industriales. **Materiales de Construcción**, v. 53, p. 57-69, 2003.
- FERRETTI, M. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. **Revista CPC**, São Paulo, v. 7, p. 74-98, 2008.
- FRANCKLIN JUNIOR, I. **Estudo tecnológico em rejeitos de quartzitos do sudoeste de Minas Gerais para utilização com agregado graúdo no concreto**. Uberlândia: UFU, 2009. Tese de Mestrado - Universidade Federal de Uberlândia.

FRAZÃO, E. B. **Tecnologia de rochas na construção civil**. São Paulo: Associação Brasileira de Geologia da Engenharia, 2002. 132 p.

GERDAU. Site Institucional do Grupo Gerdau. **Site Institucional do Grupo Gerdau**, 2008. Disponível em: <<http://www.gerdau.com.br>>. Acesso em: 22 Julho 2017.

GIAMMUSSO, S. E. **Manual do Concreto**. São Paulo: Pini, 1992.

GOBBO, A. L. **Aplicação da Difração de Raios X e Método de Rietveld no estudo de Cimento Portland**. São Paulo: USP, 2009. Tese de Doutorado - Programa de Pós Graduação em Recursos Minerais e Hidrologia.

GOMES, A.; PINTO, A. P. F.; PINTO, B. **Cimento Portland e Adições**. [S.l.]: [s.n.], 2013.

GULLICHEN, J.; FOGELHOLN, C. J. **Chemical pulping in Papermaking science and technology - Book 6**. Helsinki: Fapet, 2000. 693 p.

HEWLETT, P. O. **Lea's chemistry of cement and concrete**. 4th. ed. [S.l.]: Elsevier, 2004.

IAB. **Instituto Aço Brasil**, 2015. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site2015/dados.asp>>. Acesso em: 15 Junho 2017.

IAB. **Relatório de Sustentabilidade 2016 - dados 2014/2015**. Instituto Aço Brasil - IAB. [S.l.]. 2016.

IACOBESCU, R. I. et al. Valorisation of electric arc furnace steel slag as raw material for low energy belite cements. **Journal of Hazardous Materials**, p. 287-294, 2011.

ITAMBÉ. **Relatório de Ensaios de Cimento**. Cimento Itambé. Rio Grande do Sul. 2015.

JENKINS, R.; R.W., G.; GEDCKE, D. **Quantitative X-ray Spectrometry**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1995.

JOHN, V. M. **Reciclagem de resíduos na construção civil - contribuição à metodologia de pesquisa e desenvolvimento**. São Paulo: PCC - USP, 2000. Tese (livre docência) - Escola Politécnica - Universidade de São Paulo.

KIHARA, Y.; MARCIANO JR., E. **Qualidade e produtividade na indústria do cimento**. [S.I.]: ABESC, 1995. Informativo ABESC.

KUMAR, R.; BHATTACHARJEE, B. Porosity, pore size distribution and in situ strength of concrete. **Cement and Concrete Research**, Pergamon, 2002.

LIMA, E. S. **Utilização de resíduo grits na fabricação de celulose pelo processo kraft como agregado graúdo para concreto**. Coronel Fabriciano: Unileste, 2010. Tese de Mestrado - Programa de Mestrado em Engenharia Industrial - Centro Universitário do Leste de Minas Gerais.

LODI, V. H. **Viabilidade técnica e econômica do uso de areia de britagem em concretos de cimento Portland na região de Chapecó - SC**. Florianópolis: UFSC, 2006. 131 p. Tese de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina.

MACHADO, A. T. **Estudo comparativo dos métodos de ensaio para avaliação da expansibilidade das escórias de aciaria**. São Paulo: USP, 2000. 135 p. Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 2ª edição. ed. [S.I.]: Nicole Pagan Hasparyk, 2014. 782 p.

MENDES, B. C. et al. **Produção de Clínquer Belítico a partir de Resíduos das Indústrias de Celulose e Granito**. 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Águas de Lindóia: UFV. 2016.

MODOLO, R. C. E. **Valorização de resíduos do sector de pasta e papel em produtos da construção civil**. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2006. Tese de Mestrado - Universidade de Aveiro.

NACIONAL. **Certificado de ensaios em cimento**. Companhia Nacional de Cimento. Sete Lagoas. 2016.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. São Paulo: Pini, 1997.

PENA, D. C. **Avaliação da expansibilidade da escória de aciaria LD curada a vapor para utilização em peças de concreto para pavimentação**. Vitória: UFES,

2004. 152 p. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil - Universidade Federal do Espírito Santos.

PEREIRA, R. S.; MACHADO, C. C.; CARVALHO, C. A. B. Aplicação de misturas solo-grits em estradas florestais: resistência mecânica via CBR. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 30, p. 619-627, jul./ago. 2006. ISSN 4.

PETRUCCI, E. G. R. **Concreto de Cimento Portland**. 13. ed. São Paulo: Globo, 1998.

PINHEIRO, M. L. et al. Avaliação experimental de blocos prensados de solo-cimento com adição de grits. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 13, Abril/Junho 2013.

PINTO, S. D. J. F. **Valorização de resíduos da indústria da celulose na produção de agregados leves**. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2005. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro - Universidade de Aveiro.

REHAN, R.; NEHDI, M. Carbon dioxide emissions and climate change: policy implications for the cement industry. **Environmental Science & Policy**, v. 8, p. 105-114, 2005.

RIZZO, E. M. S. **Curso Introdução aos Processos Siderúrgicos**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia - ABM, 2006.

ROBERTO, F. A. D. C. **Balanço Mineral Brasileiro**. DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. Ceará, p. 13. 2001.

SANTOS, C. Brasília lidera fornecimento de rochas ornamentais. **Manutenção & Tecnologia**, n. 189, Abril 2015.

SANTOS, D. H. D. **Ecomassa**: Argamassas mistas produzidas com estéril de mineração. Ouro Preto: UFOP, 2015. 136 p. Tese de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

SILVA, C. A. F. E.; BUENO, J. M.; NEVES, R. A indústria de celulose e papel no Brasil. **Celulose e Papel**, v. 2015-2016, p. 20-32, 2015.

SILVA, J. O. **Contrato Nº 48000.003155/2007-17: Desenvolvimento de Estudos para a Elaboração Duodecenal (2010-2030) de Geologia, Mineração e Transformação Mineral.** J.Mendo Consultoria. [S.l.], p. 68. 2009.

SILVA, R. J. **Análise Energética de Plantas de Produção de Cimento Portland.** Campinas: UNICAMP, 1994. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica - Universidade Estadual de Campinas.

SOUZA, B. P. D. **Aderência de barras de aço tipo CA em concreto sustentável.** Ouro Preto: UFOP, 2015. 97 p. Tese de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

SOUZA, T. I.; CARDOSO, A. V. . **Utilização de resíduos sólidos da indústria de celulose kraft na fabricação de cimento; caracterização físico-química.** 18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto de Galinhas: [s.n.]. 2008.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry Academic Press.** London: [s.n.], 1990. 10-69 p.

TOFOLLO, R. V. M. **Pavimentos Sustentáveis.** Ouro Preto: UFOP, 2015. 107 p. Tese de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

TOULOUEVSKI, Y. N.; ZINUROV, I. Y. **Innovation in Electric Arc.** Ontario - Canada: Springer, 2010. 260 p.

UN-HABITAT. **Small-scale production of Portland cement.** [S.l.]: United Nations Human Settlements Programme, 1993.

WORRELL, E. et al. Carbon Dioxide Emissions from the Global Cement Industry. **Annual Review Energy and the Environment**, v. 26, p. 303-329, 2001.