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

M. MONTINI; J. B. GALLO Alcoa Alumínio S.A.

Rodovia Poços-Andradas, Km 10, CEP: 37719-900, Poços de Caldas, MG; marcelo.montini@alcoa.com.br;

L. T. MARTINS; E. L. MAIA; C. F. YAMAMOTO; R. R. LOURENÇO; J. A. RODRIGUES

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar); PPG-CEM, DEMa, GEMM.

RESUMO

Atualmente, o desenvolvimento sustentável é considerado fundamental para a competitividade e o sucesso do negócio de qualquer empresa. Acreditando nisso, as maiores empresas brasileiras produtoras de alumínio investiram, nos últimos 2 anos, mais de U\$S 50 milhões em programas focados em sustentabilidade. Nesse contexto, a indústria do alumínio não está poupando esforços para encontrar aplicações economicamente e ambientalmente viáveis para os seus principais resíduos sólidos. Assim, o objetivo deste trabalho foi investigar a possibilidade de se adicionar cinza pesada (CP) e resíduo de bauxita (RB), principais resíduos sólidos gerados durante o processo de produção do alumínio, em formulações de cimento Portland como aditivos pozolânicos. Adicionalmente, avaliou-se o uso do resíduo de bauxita como matéria-prima para o clinquer Portland. Os resultados mostraram que a cinza pesada é um excelente aditivo pozolânico e o clinquer produzido com RB apresentou características mineralógicas semelhantes ao clinquer industrial

Palavras-chave: cimento Portland, resíduo de bauxita, cinza pesada.

INTRODUÇÃO

O Brasil é o sexto maior produtor mundial de alumínio primário do mundo, e nesse contexto, como qualquer outro setor da indústria, causa impactos no meio ambiente, especialmente aqueles relacionados à biodiversidade, ao uso de recursos naturais e à liberação de potenciais poluentes [1]. Para minimizar, evitar ou eliminar esses impactos, conforme a estratégia global de sustentabilidade do setor, as empresas de alumínio brasileiras não estão poupando esforços para alcançarem um modelo sustentável que englobe desde seus processos e produtos até seu relacionamento socialmente responsável com todas as partes interessadas e com o meio ambiente.

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

Outros resíduos sólidos de bastante importância gerados em algumas indústrias de alumínio do mundo são as cinzas. Essas são materiais normalmente provenientes da combustão de carvão mineral, em caldeiras industriais, em unidades específicas para a geração de vapor. Devido à instalação dos complexos termoelétricos, a região Sul do Brasil se destaca, no cenário nacional, como a maior geradora de cinzas, para as quais estimase uma disponibilidade da ordem de 3 milhões de toneladas/ano [4]. A reutilização das cinzas como aditivo pozolânico para cimento Portland tem sido a destinação mais empregada no Brasil, visto que esta contribui não somente pela economia proporcionada ao fabricante de cimento, mas principalmente por possibilitar a obtenção de características técnicas mais vantajosas, além de reduzir a emissão de gás carbônico e consumo específico de energia por tonelada equivalente de cimento [5].

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

MATERIAIS E MÉTODOS

Avaliação do RB e da CP como aditivos pozolânicos

As determinações das composições química e mineralógica dos resíduos foram realizadas por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios X Rigaku, modelo RIX-2000 e de um difratômetro de raios X Siemens, modelo D5005, respectivamente. A composição química de ambos os resíduos é dada na Tabela 1.

Tabela 1 Composição química do RB e da CP

| Material | Composição Química Típica (%-peso) | | | | | | | |
|----------|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|-------|
| Material | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | Total |
| RB | 19,45 | 21,05 | 27,06 | 2,86 | 0,20 | 5,70 | 1,72 | 78,04 |
| CP | 62,80 | 18,40 | 8,30 | 1,70 | 1,00 | 0,30 | 2,30 | 94,80 |

Analisando-se o difratograma do RB, mostrado na Figura 1a, observa-se a presença das fases gibsita $[AI(OH)_3]$, que é a principal fonte de alumínio da bauxita, além de sílica (SiO_2) , calcita $(CaCO_3)$, muscovita $(KAI_2Si_3AIO_{10}(OH,F)_2)$, sodalita $(Na_4(SiAIO_4)_3CI)$ e hematita (Fe_2O_3) . Verificouse pelo difratograma da CP, mostrado na Figura1b, que nesse material há predominância de sílica (SiO_2) e secundariamente aparece mulita, além de uma clara banda (em torno de $2\theta = 23$ °) que revela a presença de fase vítrea.

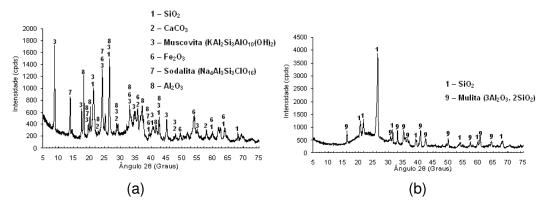


Figura 1 Difratogramas de Raios X dos resíduos, (a) RB e (b) CP.

Na etapa seguinte, as amostras de RB e de CP foram submetidas aos testes de atividade pozolânica com cimento e com cal, segundo as normas NBR 5752/92 e NBR 5751/92, respectivamente.

Os resíduos que tiveram índice de atividade pozolânica com cal e cimento de acordo com as exigências da norma NBR 12653/92 (Materiais Pozolânicos) foram misturados com um cimento CPI-S (cimento padrão fornecido pela Associação Brasileira de Cimento Portland) nas quantidades de 6%, 14%, 30% e 50% de modo a se produzir os cimentos CP-IIZ e o CP-IV. Em seguida, os cimentos com resíduos adicionados foram submetidos aos ensaios físico-mecânicos de tempo de pega (NBR NM 65/03) e de resistência à compressão (NBR 7215/96).

Preparação e Caracterização de Clinquer Portland com RB

As matérias-primas utilizadas nessa parte do trabalho foram (ver Tabela 2): Calcário Especial Jundu, Areia Quartzosa Industrial Jundu, Argila São Simão e RB da Alcoa, unidade de Poços de Caldas-MG.

Tabela 2 Composição química da areia, argila e calcário.

| Compostos | Matérias-primas (%-peso) | | | | | |
|--------------------------------|--------------------------|------------------|----------------|--|--|--|
| Compostos | Areia Jundu | Argila São Simão | Calcário Jundu | | | |
| SiO ₂ | 94,20 | 54,00 | 1,26 | | | |
| Al_2O_3 | 0,14 | 28,00 | 0,25 | | | |
| Fe ₂ O ₃ | 2,99 | 1,60 | 0,13 | | | |
| CaO | 0,58 | 0,20 | 54,00 | | | |
| MgO | 0,07 | 0,05 | 0,12 | | | |
| SO ₃ | 0,00 | 0,02 | 0,00 | | | |
| Na ₂ O | 0,10 | 0,10 | 0,09 | | | |
| K₂O | 0,40 | 0,80 | 0,30 | | | |
| Total | 98,48 | 84,80 | 56,15 | | | |

Para a preparação da farinha, as matérias-primas da Tabela 2 e o RB foram misturados na proporção mostrada na Tabela 3, de modo a se fixar os seguintes parâmetros químicos: Fator de Saturação de Cal = 90 a 92; Módulo de Sílica = 1,8 a 2,0; Módulo de Alumina = 0,8 a 1,0;

Tabela 3 Dosagem das matérias-primas na farinha para gerar o clínquer.

| Matérias primas | RB | Areia | Argila | Calcário | Total |
|-----------------------|-------|-------|--------|----------|-------|
| Concentração (%-peso) | 12,14 | 9,87 | 2,26 | 75,7 | 100 |

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

- Queima a 1450 ℃ e resfriamento lento: a farinha foi colocada em um cadinho de ZAS (zircônia-alumina-sílica) da marca IGCB, e foi realizada uma queima em forno Lindberg com taxa de aquecimento de 3ºC/min e a máxima temperatura atingida foi de 1450 ℃. No final, aplicou-se taxa de resfriamento de 10°C/min no intervalo de 1450°C a 900°C;
- Queima a 1450°C e resfriamento rápido: utilizou-se como referência a metodologia empregada por Centurione [6]. Para a execução do ensaio, foram feitas pelotas de 1,5 g, com 2 cm de diâmetro, misturando-se a farinha com água. Para a queima da farinha e obtenção do clínquer, inicialmente, as pelotas foram

calcinadas à 600°C em uma mufla, por 30 minutos, para realizar a descarbonatação do material. Na etapa seguinte, as pelotas pré-descabonatadas foram colocadas abruptamente no forno a 1450°C por 15 minutos. Após a retirada do material da mufla, imediatamente, aplicou-se um jato de ar no clinquer de modo a reter as fases formadas em alta temperatura.

As fases mineralógicas dos clinqueres produzidos foram caracterizadas utilizando o difratômetro de Raios X.

Adicionalmente, submeteram-se as amostras dos clinqueres ao ensaio de resistência à compressão uniaxial para tempos de cura de 7 e 28 dias. Na etapa inicial do ensaio, prepararam-se cinco corpos de prova cilíndricos de argamassas constituídas com o clinquer produzido, areia, água e gesso, nas proporções mássicas de areia/cimento de 3:1 e água/cimento de 0,48. Durante a preparação da argamassa adicionou-se 5%-peso de gesso. Os ensaios de compressão foram realizados numa máquina universal de ensaios mecânicos da marca MTS (Material Test System), série 820, com controle TestStar IIs.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Avaliação do RB e CP como Aditivos Pozolânicos

Nota-se pela Tabela 4, que apenas a cinza pesada atendeu aos valores mínimos dos índices de atividade pozolânica com cal e com cimento exigidos pela norma brasileira, obtendo-se valores de **6,4 MPa e 90,0%,** respectivamente.

Tabela 4 Índices de atividade pozolânica com cal e com cimento das argamassas com CP e com RB.

| Propriedades | СР | RB | Especificação | |
|--|---------|-----|---------------|--|
| Índice de atividade pozolânica com cal | 6,4 MPa | 0,7 | ≥ 6,0 MPa | |
| Índice de atividade pozolânica com | 90,0% | 27 | ≥ 75,0% | |
| cimento | 30,078 | | | |

Com base nos resultados de atividade pozolância, pode-se dizer que apenas a CP é um material pozolânico para cimento Portland. Dessa forma, os resultados mostrados abaixo são referentes aos cimentos pozolânicos produzidos pela adição crescente de CP.

A Figura 2 mostra os resultados dos tempos inicial e final de pega, para os quais pode-se notar uma tendência de aumento conforme se eleva o teor de cinza pesada. Esse comportamento, possivelmente, ocorreu por causa do aumento da demanda de água de consistência normal que está relacionada ao aumento crescente da área superficial da mistura cinza + cimento. Além disso, os resultados dos ensaios dos tempos de início e fim de pega dos cimentos produzidos atenderam às normas brasileiras (NBR 5736/91: cimentos CPII-Z 32 e CP-IV 32), pois ficaram dentro da faixa normalizada (tempo de início de pega ≥ 1 hora; tempo de fim de pega ≤ 10 horas).

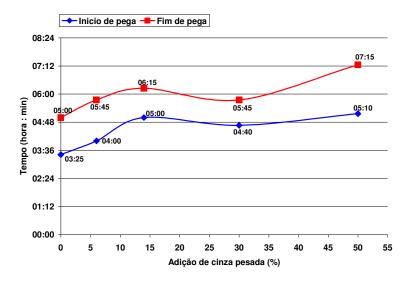


Figura 2 Evolução dos tempos de início e fim de pega dos cimentos em função do teor de cinza pesada.

A Figura 3 evidencia que os cimentos experimentais elaborados com teores de 6 até 46,0% de CP atenderam às normas brasileiras (NBR 5736/91 – Cimento Portland Pozolânico; e NBR 11578/91 – Cimento Portland Composto) com relação às resistências mecânicas aos 3, 7 e 28 dias de cura, pois os valores ficaram acima dos limites mínimos exigidos que são de 10, 20 e 32 MPa, respectivamente (considerando os cimentos dos tipos CPII-Z 32 e

CP-IV 32). Portanto, o emprego de cinza pesada como aditivo pozolânico em cimento Portland é viável tecnicamente nas seguintes proporções: de 6 a 14,0% para CP-IIZ e de 15 até 46,0% para CP-IV.

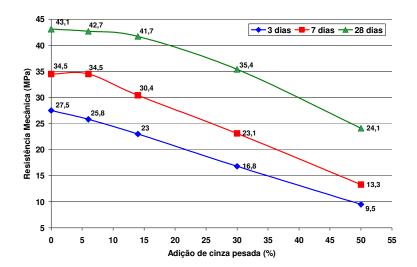


Figura 3 Evolução da resistência à compressão aos 3, 7 e 28 dias de cura dos cimentos em função do teor de CP.

Avaliação do Clinquer Produzido a partir de RB

Os difratogramas de raios X dos clinqueres de RB com resfriamento lento e rápido (Figura 4) mostraram que as fases principais do clinquer, como C₃S (Ca₃SiO₅), C₂S (Ca₂SiO₄), C₃A (Ca₃Al₂O₆), C₄AF (Ca₄Al₂Fe₂O₁₀) foram formadas. Adicionalmente, em ambos os casos observam-se linhas de difração características da fase CaO-livre, indicando que a reação de clinquerização não foi completa.

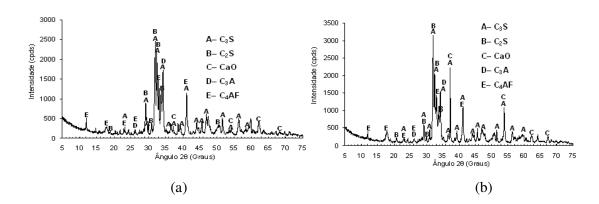


Figura 4 Difratogramas de raios X do clínquer Portland de RB, (a) com resfriamento lento e (b) com resfriamento rápido.

A Figura 5 mostra os valores da resistência mecânica obtidos no ensaio de compressão uniaxial dos corpos de prova preparados com o cimento Portland de RB produzidos neste trabalho. Nota-se que os valores de resistência à compressão aos 7 e 28 dias dos cimentos de RB produzidos (Figura 5) ficaram abaixo do limite mínimo exigido pela norma brasileira para cimentos da classe 25, o que foi atribuido às condições de preparo do clinquer, que não foram capazes de representar adequadamente as condições cinéticas e térmicas de um forno rotativo. Todavia, considerando que as fases principais do clinquer com RB foram formadas e os valores de resistência da amostra 1 (Figura 5) ficaram bastante próximas da norma NBR, acredita-se que ao submeter à farinha de RB ao processo industrial, serão obtidas condições cinéticas e termodinâmicas adequadas para formar clinquer com resistência à compressão condizente com as exigências da norma brasileira. Além disso, a partir de pequenos ajustes na formulação da farinha de RB pode-se aumentar a reatividade do clinquer e com isso se atingir as exigências de resistência à compressão da norma.

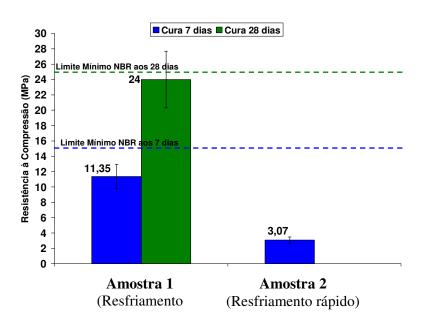


Figura 5 Resistência à compressão uniaxial aos 7 e 28 dias para os

cimentos Portland de RB. As linhas tracejadas se referem aos limites mínimos de resistência à compressão aos 7 e 28 dias para o cimento Portland CP-I imposto pela norma brasileira.

CONCLUSÕES

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

- → A cinza pesada é um bom material pozolânico para o cimento Portland e, portando, o seu emprego como aditivo pozolânico é viável tecnicamente nas seguintes proporções: de 6 até 14,0% para CP-IIZ e de 15 até 46,0% para CP-IV;
- → O resíduo de bauxita não pôde ser considerado como material pozolânico, pois apresentou valores de atividade pozolânica com cal e com cimento não condizentes com as exigências das normas brasileiras;
- → A adição de até 18% de RB no clinquer apontou ser viável tecnicamente, pois apresentou composição mineralógica adequada e boa resistência à compressão aos 7 e 28 dias de cura para cimentos da classe 25. Isso é muito significativo por representar um alto consumo do resíduo por tonelada de cimento produzido.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio recebido do CNPq, através da bolsa de produtividade em pesquisa, processo 301073/2006-6, das bolsas de iniciação científica do Pibic/UFSCar e da bolsa de mestrado da quota do PPG-CEM. Agradecem, também, à Capes pela bolsa de mestrado da quota do PPG-CEM. Finalmente, à Alcoa, pela participação de seus dois funcionários e pelos projetos de co-operação FAI 798/05 e 798/07, incluindo uma bolsa de estagiária da mesma Fundação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ALCOA Alumínio S. A. Relatório de Sustentabilidade 2005/2006. São Paulo, 2006. 103p.
- [2] MISRA, V.N; RATH, P.C; PARAMGURU, R.K. Trends in red mud utilization. **Mineral Processing & Extractive Metal**, v. 26, p. 01-08, 2005.
- [3] SILVA, F.E.B; ALVES, M.C.M; MOTA, D.M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, v. 12, n. 2, p 322-338. 2007.
- [4] ROCHA, J.C et al. Reaproveitamento das cinzas pesadas do complexo Jorge Lacerda na elaboração de materiais de construção: aspectos tecnológicos e ambientais. In: XV Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica, Paraná, 1999, 5p.
- [5] FARENZENA, H.V. Potencial técnico das cinzas volantes na fabricação de cimento Portland. 1. ed.São Paulo, 1995. 88 p.
- [6] CENTURIONE, S.L. Influências das características das matériasprimas no processo de sinterização do clinquer Portland. 1993. 155p. Dissertação de Mestrado – Instituto de geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

APPLICATIONS OF RED MUD AND BOTTOM ASH FROM ALUMINUM INDUSTRY IN THE PRODUCTION OF PORTLAND CEMENT

ABSTRACT

Presently, a sustainable development is considered fundamental for the success and competitivety of industrial companies. Believing in such idea, the major Brazilian aluminum producers have invested, along the last two years, more than US\$ 50 millions on programs focused at sustainability. With this in mind, the aluminum industry is not saving efforts to find applications ecologically and economically feasible for its main waste. Thus, the target of the present research work was to investigate the possibility of adding red mud and bottom ash (solid wastes resulting from the aluminum production) in Portland cement, as pozzolanic additive to the cement. Additionally, it was

also evaluated the use of red mud in the raw meal for the production of Portland cement clinker. The results showed that the bottom ash is an excellent pozzolanic additive and the clinker produced with red mud presented characteristics similar to the clinker of an industrial cement.

Key-words: Portland cement, red mud, bottom ash