

OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE MOAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS PARA APLICAÇÃO COMO MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES

https://doi.org/10.22533/at.ed.8192108113

COSTA; ANA RITA DAMASCENO[1]; GONÇALVES; JARDEL PEREIRA[1].
[1]UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA (UFBA).
E-MAIL DA AUTORA CORRESPONDENTE: RITA.DAMASCENO@UFBA.BR

RESUMO: O presente estudo visa avaliar os parâmetros de moagem para o beneficiamento dos resíduos de mármore, porcelanato, bloco cerâmico e fosfogesso para reciclagem como materiais cimentícios suplementares. As matérias-primas foram beneficiadas por britagem, peneiramento e moagem em um moinho planetário de bolas variando os parâmetros de tempo e velocidade de rotação. Os resíduos foram caracterizados quantos às suas propriedades físicas, químicas e mineralógicas. O estudo de moagem foi baseado na análise da distribuição de partículas por difração a laser. Os resíduos de porcelanato e bloco cerâmico apresentaram o melhor índice de moabilidade, atingindo diâmetros médios de cerca de 3 µm com as menores energias aplicadas. Os resíduos de mármore e fosfogesso indicaram tendência à aglomeração durante a moagem, demandando o uso de aditivos dispersantes e redução da velocidade de rotação.

PALAVRAS-CHAVES: Moagem, Resíduo de mármore, Resíduo cerâmico, Fosfogesso, Materiais cimentícios suplementares.

ABSTRACT: The present study aims to evaluate the milling parameters for the processing of marble, clay tile, clay brick, and phosphogypsum wastes for recycling as supplementary cementitious materials. The raw materials were benefited by grinding, sieving, and milling in a planetary ball mill, varying the parameters of time and rotation speed. The wastes were characterized according to their physical, chemical and mineralogical properties. The milling study was based on the analysis of particle size distribution by laser diffraction. The clay tile and clay brick wastes showed the best grindability indexes, reaching average diameters of about 3 µm with the lowest consumed energies. Marble and phosphogypsum wastes indicated a tendency to agglomerate during milling, demanding the use of grinding additive and reduced rotation speed.

KEYWORDS: Milling, Marble waste, Clay waste, Phosphogypsum, Supplementary cementitious materials.

1 | INTRODUÇÃO

Peças cerâmicas quebradas não são aceitas como produtos comerciais e não há meios altamente eficazes de descarte e reciclagem desse tipo de material(1). A quantidade de resíduos gerados nas diferentes fases de produção da indústria cerâmica europeia atinge 3-7% em peso da produção total de blocos cerâmicos vermelhos(2). É amplamente relatado que resíduos de blocos cerâmicos finamente moídos (RBC) podem ser usados como material pozolânico(3). Quando comparada com a argila calcinada

convencional, representa uma forma potencial de diminuir as emissões de CO_2 e os custos de produção[4].

A produção brasileira de mármore é estimada em 2 milhões de toneladas por ano[5]. Devido à sua composição, muitas vezes semelhante à do calcário, o RM geralmente é utilizado na produção de materiais de construção, diversos pesquisadores avaliaram suas propriedades quando incorporadas em sistemas cimentícios[6]. O fosfogesso (FG) é um material resíduo da produção de ácido fosfórico na indústria de fertilizantes e sua composição química principal é de $CaSO_4.2H_2O$. Estima-se que o Brasil produza anualmente cerca de 11,6 milhões de toneladas de FG[7].

Embora diversos estudos tenham abordado o uso de resíduos como alternativa às matérias-primas naturais em materiais cimentícios, ainda não há um consenso sobre os critérios de escolha dos parâmetros de beneficiamento desses subprodutos industriais. O presente estudo visa, portanto, avaliar os parâmetros de moagem para o beneficiamento dos resíduos de mármore, porcelanato, bloco cerâmico e fosfogesso para reciclagem como materiais cimentícios suplementares.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

As matérias-primas utilizadas nesse estudo foram fosfogesso (FG) e resíduos de mármore (RM), bloco cerâmico (RBC) e porcelanato (RP). O RCB foi material descartado de uma fábrica de blocos cerâmicos vermelhos. O RP foi proveniente de uma distribuidora de peças para revestimento de piso. A amostra foi de um único lote e modelo de placa de porcelanato esmaltado. O RM foi do tipo Bege Bahia, subproduto obtido em empresa de corte e fabricação de peças ornamentais. Esses resíduos consistiam em pedaços de 5 a 10 cm, que foram triturados em um britador de mandíbulas de laboratório I-4198 (Pavitest) e posteriormente peneirados em uma peneira padrão de 1,18 mm. O FG foi um resíduo da produção de ácido fosfórico em uma indústria de fertilizantes. O resíduo foi seco à temperatura ambiente e os torrões foram separados manualmente até que todos passassem por uma peneira padrão de 1,18 mm.

2.2 Estudo de moagem

Os resíduos foram beneficiados em um moinho de bolas planetário PM 100 (Retsch) equipado com um jarro de moagem de aço inoxidável de 500 cm^3. O RM foi moído sob velocidades de rotação de 300 rpm e 400 rpm, o RBC e RP sob 400 rpm e todos variando o tempo. O FG sob 300 rpm e variando o tempo de beneficiamento e teor de dispersante. O jarro de moagem foi carregado com 1600 bolas de aço inoxidável (φ = 5 mm) e 210 g de RBC, 195 g de RP, 208 g de RM ou 183 g de FG, que correspondem a proporções mássicas de esferas: pó de 3,8: 1, 3,9: 1 e 4,4: 1, respectivamente. Propilenoglicol também foi adicionado com um teor de 0,2% como um dispersante para evitar a aglomeração do RBC e RP nas esferas e contra as faces internas do jarro de moagem. Na moagem do RM foi aplicado 0,4%. Para o FG, variou-se o teor entre 0,2, 0,3, e 0,4% de propilenoglicol.

A granulometria dos resíduos após a moagem foi avaliada pela análise da

distribuição de partículas por difração a laser quantificada no equipamento modelo Mastersizer 3000 (*Malvern Instruments*). A energia específica de moagem foi calculada pela razão entre a energia consumida durante o beneficiamento no moinho e a massa de material produzida. O índice de moabilidade foi calculado pela razão entre a área superficial específica e a energia consumida pelo moinho durante o beneficiamento. A área superficial específica para cada cenário de moagem foi estimada com base na curva de distribuição de partículas[8].

2.3 Área superficial específica (BET)

A área superficial específica dos resíduos foi determinada por isotermas de fisissorção de nitrogênio a -196 °C usando equipamento ASAP 2020 (Micromeritics) e calculada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

2.4 Análises termogravimétricas (TG/DTG)

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada em um analisador térmico DTG-60H (Shimadzu). Cerca de 10 mg das amostras em pó foram colocadas em cadinhos de alumina e analisadas de 25 °C a 1000 ° C, em atmosfera de ar sintético (20% O_2, 80% N_2), com vazão de 50 mL.min^{-1} e a uma taxa de aquecimento de 10 ° C.min^{-1}.

2.5 Difração de raios X (DRX) e análise quantitativa pelo método de Rietveld

O DRX foi aplicado para identificar a composição mineralógica dos resíduos após o beneficiamento por moagem. As amostras foram analisadas em um difratômetro D8 Advance (Bruker AXS) (raio de 280 mm) com radiação Cu Kα (λ = 0,154 nm) a 21 °C. Foi aplicada a análise quantitativa pelo método de Rietveld utilizando-se o software GSAS II versão 3913, conforme metodologia descrita por Costa et al.[9].

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Otimização dos parâmetros de moagem dos resíduos

3.1.1 Resíduo de mármore

As propriedades do RM durante e após o beneficiamento por moagem são apresentadas na Figura 1. Verifica-se que o consumo de energia aumenta com o tempo de moagem. O índice de moabilidade varia de forma expressiva em função da variação do tempo e velocidade (Figura 1). Embora as amostras com as condições 20min300rpm e 15min400rpm tenham consumido a mesma energia no beneficiamento, a primeira atingiu menores tamanhos de partículas. Desse modo, essa foi a condição escolhida para a avaliação na etapa de análise do potencial de uso do RM como MCS.

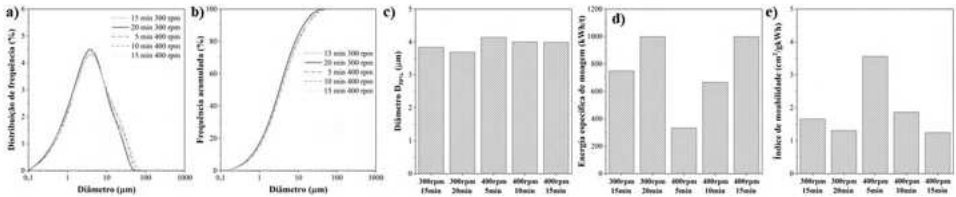

Figura 1 – Distribuição de partículas (a), frequência acumulada (b), diâmetro $D_{50\%}$ (c), energia específica de moagem (d) e índice de moabilidade (e) do resíduo de mármore após a moagem.

3.1.2 Resíduo de porcelanato

O tempo de moagem foi o fator preponderante na redução do tamanho de partículas do RP (Figura 2). O índice de moabilidade do material foi expressivamente menor quando comparado aos outros resíduos (Figura 2), em razão da dureza do material atingida pela recristalização dos argilominerais aluminossilicatos nas elevadas temperaturas de queima durante a produção do porcelanato. Esse comportamento indica que o resíduo apresenta alto consumo de energia durante o seu beneficiamento, reduzindo a sua viabilidade técnica quando comparado a outros resíduos de argilas calcinadas. A condição escolhida para a análise do potencial de uso do RP como MCS foi a de 30 min a 400 rpm, visando manter o diâmetro $D_{50\%}$ semelhante ao RM e ao de cimentos Portland (≈10 µm).

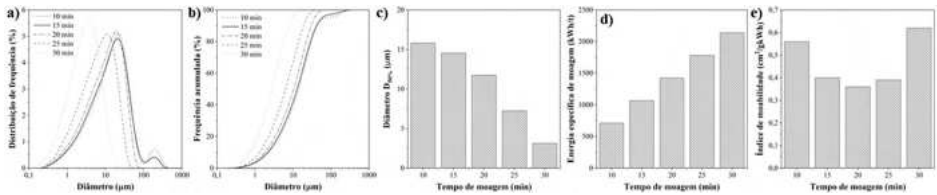

Figura 2 – Distribuição de partículas (a), frequência acumulada (b), diâmetro $D_{50\%}$ (c) e índice de moabilidade (d) do fosfogesso após a moagem.

3.1.3 Resíduo de bloco cerâmico

Na moagem do RBC o tempo foi a variável determinante até cerca de 15 min (Figura 3).

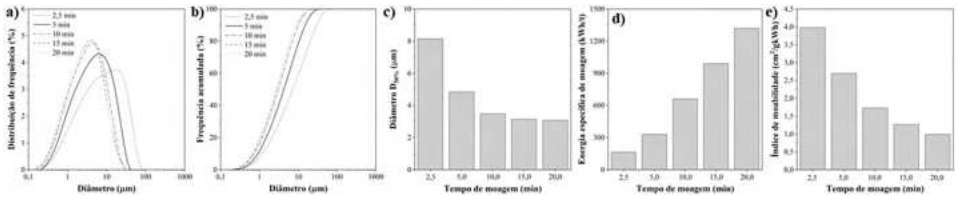

Figura 3 – Distribuição de partículas (a), frequência acumulada (b), diâmetro $D_{50\%}$ (c), energia específica de moagem (d) e índice de moabilidade (e) do resíduo de bloco cerâmico após a moagem.

A partir desse período, o tamanho das partículas tende a estabilizar, pouco variando o diâmetro $D_{50\%}$. Esse efeito é refletido na evolução do índice de moabilidade, para o qual ocorre pouca variação a partir dos 10 min, embora o consumo de energia na moagem tenha aumentado (Figura 3). A condição escolhida para avaliação do potencial de uso do RBC como MCS foi a de 15 min a 400 rpm, visando reduzir o consumo de energia no beneficiamento e garantir um diâmetro $D_{50\%}$ semelhante ao do RP.

3.1.4 Fosfogesso

A moagem do fosfogesso foi limitada pela forte tendência à aglomeração do material. Em cenários com velocidades ou tempos maiores que 300 rpm e 5 min, respectivamente, o resíduo adere às superfícies das esferas e das paredes do jarro de moagem, tornando-se uma peça única solidificada. Portanto, esses limites de velocidade e tempo foram fixados e foram aplicados diferentes teores de um aditivo dispersante (propilenoglicol) (Figura 4).

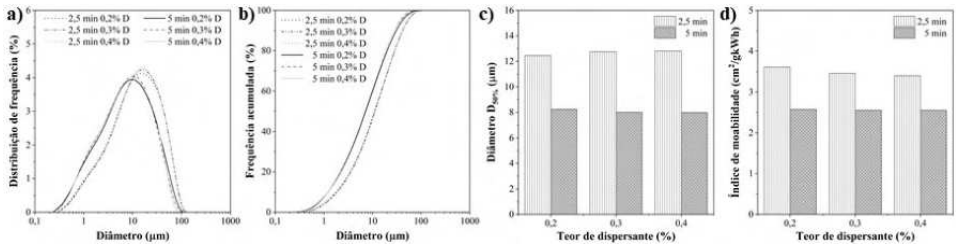

Figura 4 – Distribuição de partículas (a), frequência acumulada (b), diâmetro $D_{50\%}$ (c) e índice de moabilidade (d) do fosfogesso após a moagem.

Apenas as amostras submetidas a 5 min de moagem apresentaram $D_{50\%}$ menores que o estimado para um cimento Portland convencional (≈10 μm). Dentre essas, a condição de 0,4% de dispersante foi a escolhida para a etapa de análise do potencial de uso do FG como MCS, pois apresentou o menor $D_{90\%}$ (32,05 μm).

3.2 Análise do potencial de uso dos resíduos como materiais cimentícios suplementares

A Tabela 1 indica as propriedades físicas dos resíduos após o beneficiamento por moagem e considerando as condições ótimas escolhidas na etapa anterior. Todos os resíduos atingiram tamanho de partículas semelhantes ou menores que os estipulados para o cimento Portland convencional, bem como elevadas áreas superficiais específicas, indicando que cumprem os requisitos físicos para uso como MCS.

Propriedade	RBC	RP	RM	FG
Área superficial específica BET ($m^2\ kg^{-1}$)	9395	4540	9681	5119
D_{10} (μm)	0,77	0,83	0,73	1,37
D_{50} (μm)	3,14	3,14	3,69	7,98
D_{90} (μm)	10,20	8,61	15,33	32,05

Tabela 1 – Propriedades físicas das matérias-primas.

A Tabela 2 apresenta a composição química das matérias-primas obtidas por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) usando um instrumento S8 Tiger (Bruker).

Material	CaO	SiO_2	MgO	SO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2	P_2O_5	Na_2O	Outros	PF
RBC	0,09	64,79	1,29	0,04	20,86	6,55	3,43	0,94	0,11	0,11	0,67	1,12
RP	1,29	65,02	0,98	0,03	20,23	4,60	2,16	0,51	0,06	3,06	1,99	0,07
RM	49,03	4,53	3,71	0,04	0,45	0,27	0,07	0,03	0,01	n.d.	0,11	41,75
FG	33,02	1,10	0,02	40,43	0,11	0,48	49 ppm	0,68	0,73	n.d.	1,09	22,34

Tabela 2 – Composição de óxidos das matérias-primas (%).

A composição mineralógica das matérias-primas foi identificada por TG/DTG/DTA e DRX/Rietveld (Figura 5). O RBC apresenta uma perda ao fogo de 1,09% na faixa de 25 °C e 100 °C devido à perda de água livre. A constância da massa durante a análise indica uma queima eficiente do bloco cerâmico na indústria. Isso significa que todos os minerais de argila da matéria-prima atingiram a temperatura de desidroxilação durante a queima. O mesmo ocorre para o resíduo de porcelanato. O FG tem uma perda de massa de 20,03% na faixa de temperatura de 100 °C e 190 °C devido à temperatura de desidratação da gipsita ($CaSO_4.2H_2O$) e da brushita ($CaHPO_4.2H_2O$). O RM apresenta uma perda de massa na faixa de 500 °C a 800 °C atribuída à descarbonatação da calcita ($CaCO_3$) e dolomita ($CaMg(CO_3)_2$)[10].

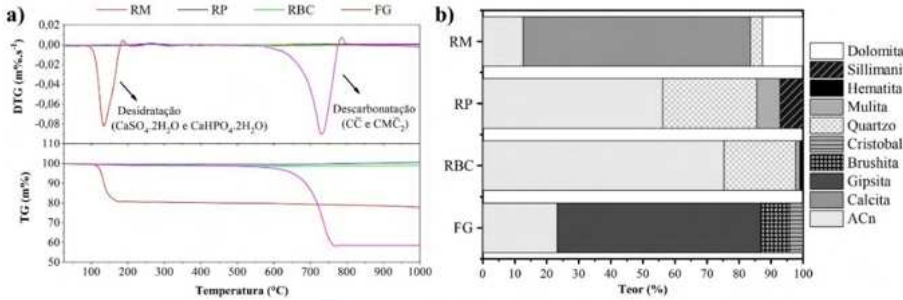

Figura 5 – Composição mineralógica dos resíduos obtida por TG/DTG (a) e DRX/Rietveld (b).

Com relação ao DRX, o PG apresenta gipsita e brushita que também foram identificados nos resultados de TG. O RBC apresenta um teor significativo de fases amorfas (75%). A queima da argila a 850 °C causa a desidroxilação dos argilominerais e promove uma desordem estrutural das fases resultando em fases amorfas[11]. O quartzo é um material adicionado pela indústria cerâmica para melhorar a estabilidade térmica e dimensional do bloco cerâmico[12]. A diferença entre o teor de SiO_2 total, identificado pelo FRX, e o teor de quartzo, quantificado por DRX/Rietveld, fornece o teor de dióxido de silício no argilomineral. Para o RBC, por exemplo, 64,79% de SiO_2 foi detectado por FRX e 22,35% de quartzo foi detectado por DRX/Ritveld. Em outras palavras, o teor de SiO_2 no argilomineral desse resíduo de argila é de 42,44%. Como o teor de Al_2O_3 é de 20,86%, uma relação Al_2O_3/SiO_2 de aproximadamente 2,0 é identificada, a qual está associada à presença de montmorilonita. Para o RP, essa proporção é de 1,8, sugerindo a presença de argilominerais nas proporções de 1:1 (caulinita) e 2:1 (montmorilonita).

O RM apresenta cerca de 56% de carbonatos. Com base na descarbonatação da calcita e dolomita, é possível estimar na análise TG que as perdas de massa dessas fases são de 20,87% e 4,03%, respectivamente. A diferença da perda de massa estimada (24,90%) e da perda de massa obtida pelo TG (41,49%) deve-se ao carbonato de cálcio amorfo que não é verificado nos difratogramas de DRX. Considerando que o conteúdo amorfo de WM (41,40%) é $CaCO_3$, a perda de massa devido à descarbonatação seria de 43,18%, o que indica que ambas as técnicas, TG e DRX, indicaram resultados semelhantes.

O grau de cristalinidade é um fator fundamental para a classificação dos resíduos cerâmicos (RBC e RP) como MCS. Minerais argilosos em sua forma bruta não apresentam atividade pozolânica. No entanto, ao serem calcinadas acima da temperatura de desidroxilação, há um aumento da desordem estrutural, um incremento da reatividade do material e, consequentemente, o desenvolvimento do potencial pozolânico[13]. O teor de amorfo reflete, portanto, a reatividade pozolânica do resíduo cerâmico como MCS. Argilas calcinadas de modo geral apresentam elevado teor de fases não cristalinas (10 a 60%)[14-15].

Observa-se também que os resíduos com composição mineralógica de fases formadas em temperaturas mais elevadas estão associados a maior demanda de energia específica de moagem e menores índices de moabilidade. O RP, por exemplo, é a amostra na qual esse efeito foi mais expressivo. A fração cristalina do resíduo é

essencialmente composta por mulita e sillimanita, que possuem temperaturas de formação de no mínimo 1200 e 1400 °C, respectivamente, conferindo maior energia de ligação e, portanto, maior dureza ao material.

Considerando os critérios de propriedades físicas e composição mineralógica, os resíduos estudados apresentam potencial de aplicação como MCS. O FG pode ser utilizado como matéria-prima alternativa à gipsita natural. Os resíduos RBC e RP como alternativa às argilas naturais, sendo o primeiro mais indicado devido ao menor consumo de energia para o beneficiamento por moagem. O RM moído possui potencial para uso como alternativa ao filler calcário em materiais cimentícios.

4 | CONCLUSÕES

Com base nos resultados, as seguintes conclusões podem ser definidas:

O índice de moabilidade é um fator determinante na otimização dos parâmetros de moagem, permitindo avaliar não apenas o tamanho de partículas obtido para cada condição, mas também considerando o grau de aumento da área superficial específica e o consumo de energia durante a moagem.

O beneficiamento dos resíduos em moinho de alta energia foi efetivo na redução do tamanho das partículas, atingindo as proporções requeridas para o uso como MCS. Os resíduos com composição mineralógica de fases formadas em temperaturas mais elevadas estão associados a maior demanda de energia específica de moagem e menores índices de moabilidade.

O resíduo de mármore do tipo bege Bahia apresenta composição mineralógica semelhante ao do calcário comercial e as propriedades físicas podem ser atingidas através da moagem. Os resíduos de bloco cerâmico e de porcelanato apresentam potencial de uso como MCS em substituição às argilas naturais calcinadas, embora o RP demande maior energia durante o beneficiamento por moagem.

O fosfogesso analisado possui potencial de uso como alternativa à gipsita natural em materiais cimentícios.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB, Bolsa nº 0289/2020) pelo apoio financeiro e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de produtividade em pesquisa. Esse trabalho também foi patrocinado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Bolsa nº 88887.124147/2014-00) em uma parceria entre a UFBA, UFRGS e UNICAMP pelo Programa Nacional de Cooperação Acadêmica (PROCAD).

REFERÊNCIAS

1. LAVAT, A. E. *et al.* Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture. **Waste management,** v. 29, n. 5, p. 1666-1674, 2009.

2. PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S. Reusing ceramic wastes in concrete. **Construction and Building Materials,** v. 24, n. 5, p. 832-838, 2010.

3. ZHAO, Y. *et al.* The particle-size effect of waste clay brick powder on its pozzolanic activity and properties of blended cement. **Journal of Cleaner Production,** v. 242, p. 118521, 2020.

4. TOLEDO FILHO, R. D. *et al.* Potential for use of crushed waste calcined-clay brick as a supplementary cementitious material in Brazil. **Cement and Concrete Research,** v. 37, n. 9, p. 1357-1365, 2007.

5. CHIODI FILHO, C. **O setor brasileiro de rochas ornamentais.** Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais – ABIROCHAS, 2018.

6. KABEER, K. S. A.; VYAS, A. K. Utilization of marble powder as fine aggregate in mortar mixes. **Construction and Building Materials,** v. 165, p. 321-332, 2018.

7. DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral). **Sumário Mineral,** 2015. Disponível em: http://www.anm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015.

8. DAMINELI, B. L. *et al.* Viscosity prediction of cement-filler suspensions using interference model: A route for binder efficiency enhancement. **Cement and Concrete Research,** v. 84, p. 8-19, 2016.

9. COSTA, A. R. D. *et al.* Hydration of sustainable ternary cements containing phosphogypsum. **Sustainable Materials and Technologies,** p. e00280, 2021.

10. RAMACHANDRAN, V. S. *et al.* **Handbook of thermal analysis of construction materials.** Noyes Publications / William Andrew Publishing, New York, 2002.

11. SABIR, B. B. *et al.* Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement and concrete composites,** v. 23, n. 6, p. 441-454, 2001.

12. ARSENOVIC, M. *et al.* Clay brick walls thermal properties. **International Journal of Modern Manufacturing Technologies,** v. 2, n. 1, p. 15-18, 2010.

13. TEKLAY, A. *et al.* Calcination of kaolinite clay particles for cement production: A modeling study. **Cement and Concrete Research,** v. 61, p. 11-19, 2014.

14. AVET, F. *et al.* Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends. **Cement and Concrete Research,** v. 106, p. 40-48, 2018.

15. HOLLANDERS, S. *et al.* Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. **Applied Clay Science,** v. 132, p. 552-560, 2016.