UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE CIMENTO DE AMIANTO (RCA) NA PRODUÇÃO DE CLÍNQUER PORTLAND E AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO

Use of asbestos-cement waste (ACW) in the production of Portland clinker and assessment of the hydration process

Tiago Assunção Santos

Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS)|Feira de Santana, Bahia| tasantos1@uefs.br

Marcelo Strozzi Cila

Universidade Federal da Bahia (UFBA)|Salvador, Bahia|marceloscilla@gmail.com

Daniel Véras Ribeiro

Universidade Federal da Bahia (UFBA)|Salvador, Bahia|verasribeiro@hotmail.com

Resumo

Neste trabalho avaliou-se a incorporação de diferentes teores de resíduo de cimento-amianto (RCA) (24%, 49%, 74% e 86%, em massa, que correspondem a teores iguais a 1,65%, 2,28%, 2,91% e 3,54% de SO_3, respectivamente) em substituição à mistura de calcário e argila na farinha de clínquer Portland e seus efeitos no processo de clinquerização em diferentes temperaturas (1300°C e 1350°C, 1400°C e 1450°C). As fases formadas nos clínqueres produzidos foram identificadas por difração de raios-X (DRX) e, em seguida, os clínqueres foram moídos para produção dos cimentos. Em seguida, foi realizada a análise de hidratação e o desempenho mecânico das pastas de cimento. Assim, observou-se que o RCA pode atuar como mineralizante em temperatura mais baixa (1350°C) de clinquerização, proporcionando possivelmente o aumento do teor de alita (C_3S) nos clínqueres, devido à presença de SO_3 e proporcionar uma quantidade maior de fases hidratadas e maiores resistências mecânicas em idades iniciais.

Palavras-chave: *Resíduo de cimento-amianto (RCA); Clínquer Portland; Hidratação; Desempenho Mecânico.*

ABSTRACT

In this study, the incorporation of different levels of asbestos-cement waste (ACW) was evaluated (24%, 49%, 74%, and 86% by weight, corresponding to 1.65%, 2.28%, 2.91%, and 3.54% SO_3 content, respectively) as a replacement for the limestone and clay mixture in Portland clinker meal, and its effects on the clinkering process at different temperatures (1300°C and 1350°C, 1400°C and 1450°C) were examined. The phases formed in the produced clinkers were identified using X-ray diffraction (XRD), and the clinkers were then ground to produce cement. Subsequently, hydration analysis and mechanical performance tests were conducted on the cement pastes. Thus, it was observed that ACW can act as a mineralizer at a lower temperature (1350°C) of clinkerization, possibly providing an increase in the alite content (C_3S) in the clinkers, due to the presence of SO_3 and providing a greater amount of phases hydrated and greater mechanical strength at early ages.

Keywords: *Asbestos-cement waste (ACW); Portland clinker; Hydration; Mechanical Performance.*

1. INTRODUÇÃO

A produção de cimento é responsável pela emissão de uma quantidade considerável de CO_2 na atmosfera, chegando a 630 kg de CO_2 para cada tonelada de cimento produzida (GARTNER e HIRAO, 2015; DE LENA *et al.*, 2019). As emissões de CO_2 concentram-se principalmente na fase de produção de clínquer Portland devido. Nesse contexto, surge a possibilidade de aproveitamento do resíduo de cimento amianto (RCA), um resíduo com composição química semelhante ao calcário, proveniente da produção de fibrocimento e sem destinação adequada. Segundo Flanagan (2019), estima-se que cerca de 8,8 milhões de toneladas de fibras de amianto foram industrializadas no Brasil entre 1940 e 2018, resultando em mais de 100 milhões de toneladas de telhas de amianto sem destinação adequada.

Desta forma, esta pesquisa avaliou a influência do uso de RCA em misturas de clínquer Portland, em substituição a mistura de calcário + argila, a fim de reduzir a exploração da matéria-prima não renovável e emissão de CO_2.

2. METODOLOGIA

Para a produção dos clínqueres foram utilizados RCA provenientes de telhas envelhecidas oriundas de um telhado localizado na cidade de Salvador/BA, além de matérias-primas convencionais como calcário e argila, fornecidos por uma empresa localizada no Estado da Bahia. As amostras de fibrocimento foram retiradas de chapas onduladas com 4 mm de espessura, 600 mm de largura e 2130 mm de comprimento. Essas chapas estiveram expostas ao intemperismo por cerca de 25 anos no telhado de um prédio. Para obtenção do RCA, as telhas foram cominuídas em um moinho de bolas, durante duas horas, até apresentarem uma granulometria inferior a 75 µm. Tal processo de manipulação foi realizado em um espaço isolado e utilizando equipamentos de proteção individual como luvas e máscaras. A caracterização das matérias-primas foi realizada com base em ensaios distribuição do tamanho de partículas (granulômetro à laser, CILAS, modelo 1180) e composição química (espectrômetro por fluorescência de raios-X, S2 Ranger, Bruker)

Para a dosagem das farinhas, os teores de RCA que substituíram a mistura calcário + argila foram iguais a aproximadamente 24%, 49%, 75% e 84% de RCA (Tabela 1). Vale ressaltar que o FSC (Fator de Saturação de Cal) foi fixado em 98. Para o processo de clinquerização, foi seguida a metodologia proposta pela Associação Brasileira de Cimento Portland (2002) e adotada por Centurione (1993), buscando reproduzir as etapas do processamento industrial, incluindo a homogeneização e pré-calcinação da farinha, a sinterização e o resfriamento do clínquer, para que fossem obtidos minerais bem cristalizados. Foram preparadas esferas da farinha com, aproximadamente, 1,5g de massa e 1 cm de diâmetro. Em seguida, o processo de clinquerização foi realizada em um forno Nabertherm (modelo LHT 02/17 LB Speed) com uma taxa de aquecimento de 5°C/min até a temperatura de 900°C, permanecendo nesta temperatura durante 30 minutos. Na segunda etapa de aquecimento, utilizou-se a mesma taxa (5°C/min) até a temperatura final (1300°C a 1450°C), na qual permaneceram durante 15 minutos, sendo, então, resfriados bruscamente.

A produção dos cimentos foi finalizada em um moinho rotativo vertical Union Process modelo Szegvari Attritor, com esferas de aço e frequência de 3240 rpm. Foi adicionando à cada tipo de clínquer um teor de 6% de gipsita, em relação à massa do cimento. Em seguida, os cimentos foram caracterizados quanto a sua área superficial específica Blaine, quanto ao calor de hidratação e a resistência mecânica. Para avaliação da hidratação foram moldadas pastas de cimento com relação água/cimento igual a 0,4, nas primeiras 72 horas, por meio de um calorímetro isotérmico (Calmetrix). Para a avaliação do desempenho mecânico dos cimentos produzidos foram moldados quatro corpos de prova cúbicos em escala reduzida (15 x 15 x 15 mm^3). A resistência à compressão das pastas foi, então, determinada até 91 dias, utilizando uma máquina de teste universal 23-10 Instron, com célula de carga de 10 kN e velocidade de carregamento igual a 0,2 $N/mm^2.s$

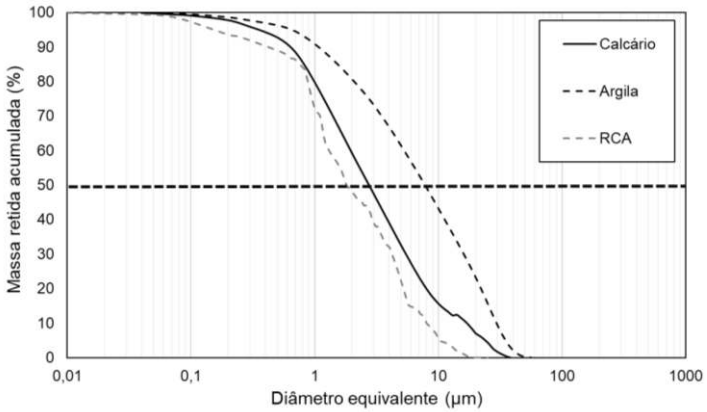
Tabela 1. Composição das farinhas e parâmetros químicos.

FARINHA	PROPORÇÃO EM MATERIAIS (%m)			PARÂMETROS QUÍMICOS		
	CALCÁRIO	ARGILA	RCA	FSC	MA	MS
CL-AC0	95,29	4,70	0,00	98	2,88	2,35
CL-AC24	72,05 (-23,80%)	3,94 (-28,0%)	24,01	98	2,22	2,41
CL-AC49	48,82 (-48,30%)	2,36 (-57,00%)	48,82	98	1,72	2,51
CL-AC74	24,82 (-73,70%)	0,72 (-86,80%)	74,46	98	1,29	2,63
CL-AC86	14,24 (-84,90%)	0,00 (-100%)	85,76	98	1,12	2,69

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme Figura 1, foi possível observar que o RCA apresentou D_{50} igual a 1,8 µm. Assim, constata-se que RCA apresenta partículas mais finas que as matérias-primas tradicionais.

Figura 1. Distribuição granulométrica do RCA, calcário e argila.



Conforme esperado, o calcário possui majoritariamente teor de óxido de cálcio em sua composição química (Tabela 2), sendo o principal constituinte da farinha. A argila utilizada apresentou elevados teores de SiO_2 e Al_2O_3, sendo a fonte destes constituintes na farinha. No RCA observou-se a predominância de CaO e SiO_2, o que pode indicar que este resíduo pode ser utilizado como substituto parcial do calcário. Foi observado, ainda, que o RCA apresentou consideráveis teores de MgO e de SO_3, também identificados em estudos realizados por Schoon *et al*. (2012). Segundo Maki e Goto (1981), teores de SO_3 até 1,80%, podem atuar como mineralizante no processo de clinquerização, além de auxiliar na queima das farinhas.

Tabela 2. Composição química das matérias-primas, obtida por meio de FRX.

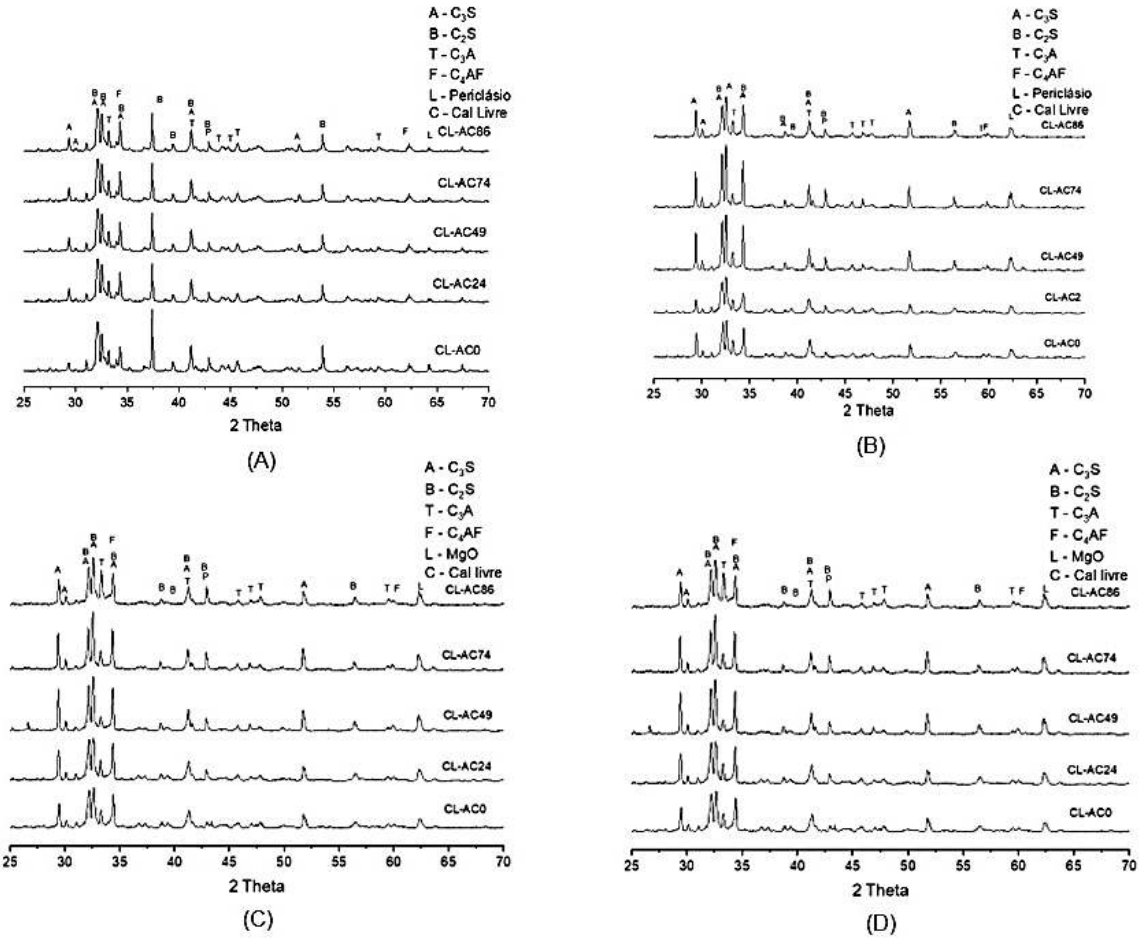
MATERIAIS	TEORES (%)							
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	SO_3	OUTROS
CALCÁRIO	69,56	17,34	4,93	2,09	3,40	0,65	1,06	1,62
ARGILA	0,24	62,61	27,30	5,21	1,30	1,44	0,17	1,51
RCA	58,31	19,84	3,62	3,65	10,50	0,53	2,54	0,63

Na Figura 2 são apresentados os difratogramas dos clínqueres de referência e contendo 24% à 86% de RCA produzidos entre as temperaturas de 1300°C à 1450°C. Já na Tabela 3 é apresentada a quantificação das fases mineralógicas destes clínqueres.

Tabela 3. Composições mineralógicas dos clínqueres de referência e com adição de diversos teores de RCA.

CLÍNQUERES		QUANTIDADE (%)					
		C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	f-MgO	f-CaO
1300°C	CL-AC0	45,6±2,1	40,0±2,0	8,2±0,6	1,9±0,8	1,8±1,5	2,6±1,5
	CL-AC24	26,1±0,6	60,6±0,6	7,9±0,3	2,1±1,5	1,3±0,5	0,1±0,1
	CL-AC49	22,9±0,7	56,0±1,0	8,0±0,3	2,2±0,5	9,6±0,7	1,4±0,5
	CL-AC74	22,5±1,5	60,0±1,0	7,3±1,1	4,1±0,3	6,0±1,2	0,2±0,0
	CL-AC86	13,9±2,2	65,0±2,0	7,9±0,9	3,0±0,2	9,8±1,8	0,5±0,2
1350°C	CL-AC0	46,4±6,2	33,2±1,3	9,8±0,1	2,4±0,8	8,0±2,5	0,4±0,3
	CL-AC24	58,2±5,1	21,6±4,0	7,5±0,1	2,8±0,5	10,0±1,2	0,0±0,0
	CL-AC49	63,2±0,4	18,0±1,9	9,5±0,9	3,4±1,6	5,5±1,0	0,5±0,1
	CL-AC74	64,9±1,2	16,2±2,0	7,4±0,3	3,8±0,8	7,8±1,41	0,0±0,0
	CL-AC86	57,4±0,5	17,2±2,7	8,1±1,5	3,8±0,7	13,3±1,5	0,3±0,1
1400°C	CL-AC0-	55,6±2,1	26,9±1,8	9,5±0,5	3,6±0,9	4,4±0,9	0,4±0,0
	CL-AC24	57,0±2,7	23,0±1,0	8,6±1,2	1,6±1,3	9,8±2,6	0,0±0,0
	CL-AC49	61,7±2,9	22,8±2,9	8,7±0,2	2,9±1,7	4,0±4,8	0,0±0,0
	CL-AC74	62,9±0,6	21,8±0,3	8,8±0,2	3,3±0,8	3,3±3,5	0,0±0,0
	CL-AC86	57,5±2,4	19,1±1,1	9,1±0,5	2,8±0,7	11,6±1,8	0,0±0,0
1450°C	CL-AC0	54,1±0,2	31,3±0,3	8,7±1,5	3,8±0,7	2,1±1,2	0,0±0,0
	CL-AC24	55,3±3,3	24,7±0,6	6,6±0,9	3,3±0,2	10,2±1,4	0,0±0,0
	CL-AC49	60,8±0,3	20,3±1,7	6,3±1,3	5,5±0,2	7,1±2,5	0,0±0,0
	CL-AC74	62,7±0,2	15,8±0,7	6,7±1,3	3,8±1,3	11,1±2,4	0,0±0,0
	CL-AC86	56,8±3,2	17,0±1,1	7,0±0,8	7,1±3,0	12,2±0,0	0,0±0,0

Figura 2. Difratogramas dos clínqueres com teores de 24%, 49%, 74% e 86% de RCA, calcinados nas temperaturas de (A) 1300°C, (B) 1350°C, (C) 1400°C e (D) 1450°C.



A partir dos resultados obtidos, observa-se que os clínqueres produzidos a 1350°C, 1400°C e 1450°C e contendo até 86% de RCA apresentam maiores teores de C_3S quando comparado ao clínquer sem RCA, sendo maiores teores observados para 74% de RCA. Com o objetivo de produzir cimentos em baixas temperaturas, optou-se por utilizar os clínqueres para produção de cimentos com e sem adição de 49% e 74% de RCA obtidos nas temperaturas de 1350°C e 1450°C. Ademais, vale ressaltar que os clínqueres produzidos com RCA não apresentaram nenhum pico indicando a presença do mineral crisotila, podendo eliminar seu potencial carcinogênico.

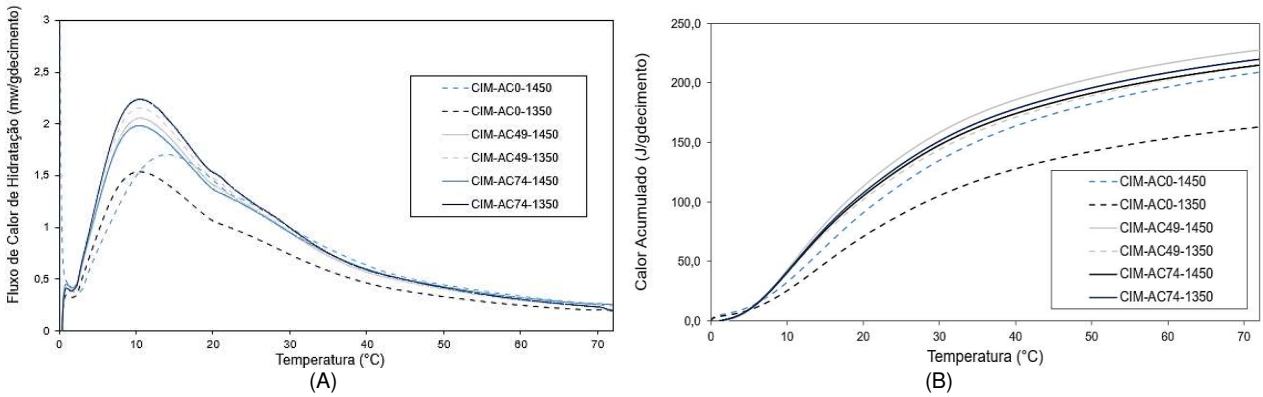
Conforme observado na Tabela 4, observou-se um decréscimo na área superficial Blaine dos cimentos quando adicionados 49% e 74% de RCA à farinha do clínquer, ou seja, o cimento de referência apresentou menor tamanho dos grãos.

Tabela 4. Área superficial dos cimentos de referência e com adição de 49% e 74% de RCA, produzidos nas temperaturas de 1350°C e 1450°C.

MATERIAIS	PROPRIEDADES
	ÁREA SUPERFICIAL BLAINE (cm^2/g)
CIM-AC0-1350	3115 ± 0,01
CIM-AC49-1350	3100 ± 0,04
CIM-AC74-1350	2988 ± 0,01
CIM-AC0-1450	2354 ± 0,16
CIM-AC49-1450	2235 ± 0,18
CIM-AC74-1450	2059 ± 0,07

As Figura 2A e 2B apresentam, respectivamente, as curvas da taxa de liberação de calor e do calor acumulado durante as primeiras horas de hidratação. Este aumento pode ser explicado pelo fato da adição de RCA à farinha dos clínqueres proporcionar aumento teor de C_3S.

Figura 2. Curva do fluxo de calor (A) e da taxa de calor de acumulada (B) das pastas de cimento referência e com adição de RCA nas farinhas de clínquer Portland nas temperaturas de 1450°C e 1350°C.



(A) (B)

De acordo com os resultados apresentados na Figura 3, observa-se que para as pastas confeccionadas com cimentos produzidos nas temperaturas de 1350°C e 1450°C houve um aumento da resistência à compressão axial dos cimentos produzidos com RCA quando comparados aos de referência. Tal acréscimo pode ser proveniente do possível aumento do teor C_3S nos cimentos. Ainda de acordo com estes resultados, notou-se que não há diferença significativa na resistência à compressão entre os cimentos produzidos com 49% e 74% de RCA, conforme observado nas Tabelas 5 e 6. Aos 28 dias, as resistências à compressão axial de todos os cimentos, independente da presença do RCA e da temperatura de clinquerização foram semelhantes (STANEK e SULOVSKY, 2002; TAYLOR,1997)

Figura 3. Resistência à compressão axial das pastas produzidas com os cimentos com e sem adição de 49% e 74% de RCA, nas idades de 1 a 91 dias.

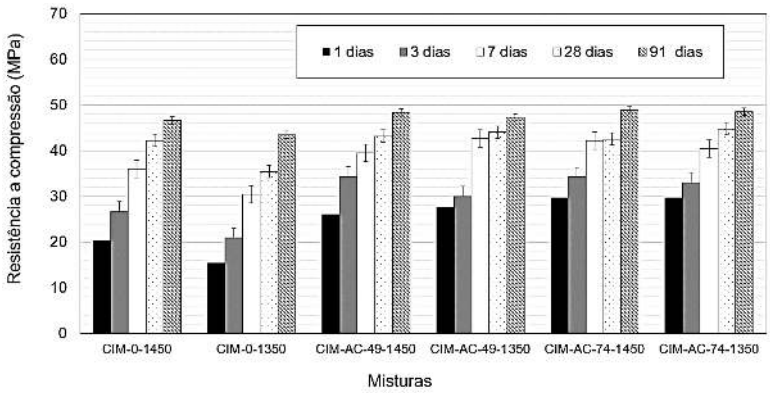


Tabela 5. Resumo da análise estatística ANOVA da resistência mecânica das pastas de cimento produzidas com RCA à 1350 °C quando comparadas as amostras sem RCA.

Idades	SQ	GL	MQ	F	P	Fc	Efeito Significativo
1 dia (AC-1350)	415,49	2,00	207,74	32,09	0,00	4,26	Sim
3 dias (AC-1350)	358,43	2,00	179,21	35,52	0,00	4,26	Sim
7 dias (AC-1350)	283,67	2,00	141,84	9,85	0,01	4,74	Sim
28 dias (AC-1350)	143,98	2,00	71,99	5,76	0,03	4,46	Sim
91 dias (AC-1350)	11,78	2,00	5,89	0,32	0,73	4,26	Não

Tabela 6. Resumo da análise estatística ANOVA da resistência mecânica das pastas de cimento produzidas com RCA à 1450 °C quando comparadas as amostras sem RCA.

Idades	SQ	GL	MQ	F	P	Fc	Efeito Significativo
1 dia (AC-1450)	90,26	2,00	45,13	10,82	0,01	4,74	Sim
3 dias (AC-1450)	522,23	2,00	261,11	4,87	0,03	3,89	Sim
7 dias (AC-1450)	126,47	2,00	63,24	3,96	0,06	4,26	Não
28 dias (AC-1450)	1,26	2,00	0,63	0,04	0,96	4,26	Não
91 dias (AC-1450)	17,43	2,00	8,71	0,47	0,64	4,26	Não

4. CONCLUSÃO

A incorporação do RCA proporciona um aumento do teor de alita em relação ao clínquer de referência, em todas as proporções. Além disso, os cimentos produzidos com RCA apresentaram uma maior liberação de calor nas primeiras horas, indicando uma maior taxa de hidratação. O desempenho físico-mecânico das pastas confeccionadas com os

cimentos produzidos com RCA a 1350°C, aos 91 dias, foi similar ao das pastas referência confeccionadas na temperatura de 1450°C.

5. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Guia básico de utilização do cimento Portland. Boletim Técnico**. São Paulo: ABCP, 2002.

CENTURIONE, S. L**. Influência das características das matérias-primas no processo de sinterização do clínquer Portland. (Dissertação de Mestrado)**. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 1993. 154 p.

DE LENA, E., SPINELLI, M., GATTI, M., SCACCABAROZZI, R., CAMPANARI, S., CONSONNI, S., ROMANO, M. C. Techno-economic analysis of calcium looping processes for low CO_2 emission cement plants. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 82, p. 244-260, 2019.

FLANAGAN, D. M. **Asbestos. Science for a changing world**, p. 26–27, s/n, 2019

TAYLOR, H.F.W. **Cement chemistry**. 2ª ed. Londres: Thomas Telford Publishing, 1997, 102.

SCHOON, J.; HEYDEN, L. V.; ELOY, P.; GAIGNEUX, M.; BUYSSER, K.; DRIESSCHE, I.; BELIE, N. Waste fibrecement: An interesting alternative raw material for a sustainable Portland clinker production. **Construction and Building Materials**, v. 36, p. 391-403, 2012.

STANĚK, T.; SULOVSKÝ, P. The influence of the alite polymorphism on the strength of the Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 7, p. 1169-1175, 2002.

MAKI, I.; GOTO, K. Factors influencing the phase constitution of alite in Portland cement clinker. **Cement and Concrete Research**, v. 12, p. 301-308, 1982.

GARTNER, E.; HIRAO, H. A review of alternative approaches to the reduction of CO2 emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete. **Cement and Concrete research**, v. 78, p. 126-142, 2015.