



**Universidade de São Paulo  
Escola Politécnica**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**Trabalho de Formatura**

**USO DO CO-PROCESSAMENTO EM FORNOS DE CIMENTO  
COMO ALTERNATIVA PARA INCINERAÇÃO DE LODO  
GALVÂNICO**

Rodrigo Augusto Sameshima

Orientador: Prof.: Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

São Paulo  
1999

# Sumário

1. Introdução .....	1
2. Co-processamento .....	5
3. Fundamentos da produção de cimento Portland .....	8
3.1 Abreviações utilizadas.....	8
3.2 Cimento Portland .....	8
3.3 Diagramas de fases relevantes .....	11
3.4 Reações na produção de clínquer de cimento Portland .....	18
3.4.1 Aquecimento .....	18
3.4.2 Resfriamento .....	19
3.5 Forno de cimento .....	21
3.6 Efeito de elementos secundários.....	22
4. Controle e tratamento de efluentes de eletrodeposição.....	27
5. Objetivos .....	31
6. Materiais e Métodos .....	32
6.1 Caracterização da farinha .....	32
6.2 Caracterização do lodo galvânico.....	34
6.3 Aparelhagem experimental.....	36
6.4 Preparação das misturas e dos briquetes.....	37
6.5 Ensaios de DTA e TG das misturas.....	38
6.6 Ensaios no forno experimental .....	38
6.7 Caracterização dos produtos.....	40
7. Resultados e Discussão .....	41
7.1 Caracterização da farinha .....	41
7.2 Caracterização do resíduo .....	47
7.3 Análise Térmica das misturas.....	51
7.4 Caracterização dos produtos.....	58
8. Conclusões .....	62
Anexo A .....	63
Referências Bibliográficas .....	65

## Sumário - Figuras

Figura 1: Diagramas de fases CaO-SiO <sub>2</sub> <sup>(26)</sup> .....	12
Figura 2: Diagramas de fases CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(26)</sup> .....	13
Figura 3: diagramas de fases CaO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(26)</sup> .....	14
Figura 4: Diagramas de fases Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> <sup>(26)</sup> .....	14
Figura 5: Diagrama CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(30)</sup> .....	15
Figura 6: Diagrama de fases CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> evidenciando as áreas de composição dos cimentos Portland <sup>(31)</sup> .....	16
Figura 7: Diagrama CaO-5CaO.3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub> -4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(32)</sup> .....	17
Figura 8: Diagrama de Fases CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> <sup>(26)</sup> .....	20
Figura 9: Ilustração das concentrações de alguns elementos secundários e residuais em clínqueres de cimento <sup>(36)</sup> .....	24
Figura 10: Curva DTA da farinha <sup>(42)</sup> .....	44
Figura 11: Curvas TG/DTG da farinha <sup>(42)</sup> .....	45
Figura 12: Curva da perda de água do resíduo em estufa a 60°C.....	49
Figura 13: Curva DTA do resíduo.....	50
Figura 14: Curvas TG e DTG do resíduo. ....	51
Figura 15: Curva DTA da mistura C025. ....	52
Figura 16: Curva DTA da mistura C30. ....	52
Figura 17: Influência da adição de lodo nas temperaturas de formação de C <sub>2</sub> S.....	54
Figura 18: Influência da adição de lodo na temperatura de formação de C <sub>3</sub> S.....	54
Figura 19: Detalhe das curvas DTA das misturas. ....	55
Figura 20: Curva TG/DTG da mistura C025. ....	56
Figura 21: Curva TG/DTG da mistura C80.....	56
Figura 22: Sobreposição das curvas TG de todas as misturas.....	57
Figura 23: Curva da concentração de NiO no clínquer em função da adição do lodo. ....	59
Figura 24: Curva da concentração de CuO no clínquer em função da adição do lodo. ....	59

## Sumário - Tabelas

Tabela 1: Comparação entre as características do forno de cimento e do incinerador de resíduos perigosos <sup>(18)</sup> .....	3
Tabela 2: Comparação da emissão (mg/s) de metais em fornos de cimento <sup>(25)</sup> .....	7
Tabela 3: Abreviações para designação das principais fases do cimento.....	8
Tabela 4: Composições de materiais usados como matéria prima e da farinha para o cimento <sup>(27)</sup> .....	9
Tabela 5: Composição do clínquer de cimento Portland <sup>(28)</sup> .....	10
Tabela 6 : Sumário das reações ocorridas durante o aquecimento <sup>(26, 27)</sup> .....	18
Tabela 7: Comparação entre os processos úmido, semi-seco e seco de produção de cimento <sup>(33)</sup> .....	21
Tabela 8: Zonas térmicas em fornos de cimento <sup>(33)</sup> .....	22
Tabela 9: Misturas de farinha e lodo seco moído.....	37
Tabela 10: Cargas utilizadas em cada ensaio.....	39
Tabela 11: Amostras obtidas nos ensaios.....	40
Tabela 12: Resultado da análise química da farinha <sup>(42)</sup> .....	41
Tabela 13: Análise na forma de óxidos <sup>(42)</sup> .....	42
Tabela 14: Análise na forma de carbonatos <sup>(42)</sup> .....	43
Tabela 15: Resultado do ensaio granulométrico da farinha <sup>(42)</sup> .....	43
Tabela 16: Valores encontrados para perda de massa devido a decomposição de carbonatos pelo ensaio termogravimétrico e pelos resultados da análise química. ....	47
Tabela 17: Análise química do resíduo por fluorescência de raios-X.....	48
Tabela 18: Resultado do ensaio granulométrico do resíduo.....	49
Tabela 19: Temperaturas das principais reações durante a clinquerização.....	53
Tabela 20: Perdas de massa das misturas encontradas nos ensaio de TG/DTG.....	57
Tabela 21: Análise química das amostras de clínquer produzidas.....	58
Tabela 22: Análises químicas das amostras coletadas no "dedo frio".....	60

## 1. Introdução

A disposição de resíduos nas suas diversas formas constitui um grande problema para a sociedade moderna. Muitas tentativas para a disposição e/ou para a destruição de resíduos têm sido experimentadas, desde o simples abandono no meio ambiente até processos mais sofisticados e complexos como a reciclagem, a solidificação, a incineração e o co-processamento, dentre outros.

Os resíduos perigosos são geralmente dispostos em aterros distantes de seu ponto de geração. Isto pode acarretar em uma série de problemas devido a grande área ocupada pelos aterros; além dos riscos de contaminação do meio ambiente<sup>(1)</sup> e, inclusive, a aversão da população à construção dos mesmos.

Assim, com o objetivo de se evitar a utilização de aterros como destino final para resíduos industriais perigosos têm-se procurado técnicas como<sup>(2)</sup>:

- ⇒ Minimização da geração do resíduo;
- ⇒ Reutilização do resíduo;
- ⇒ Tratamento físico/químico/biológico;
- ⇒ Incineração;
- ⇒ Métodos de estabilização/solidificação.

Os seguintes fatores devem ser considerados para a escolha do processo de disposição final de resíduos industriais: o tipo de resíduo, o custo, a legislação vigente e a tecnologia disponível para tratamento ou destruição dos mesmos. Resíduos orgânicos que possuam alto poder calorífico são, geralmente, incinerados; enquanto que resíduos inorgânicos nas formas líquidas ou de lodo, muitas vezes, necessitam de um tratamento antes de serem enviados para aterros<sup>(3)</sup>.

A tecnologia de estabilização/solidificação para o tratamento de resíduos industriais vem sendo utilizada há 20 anos. Resumidamente, esta prática pode ser descrita como adição de material inorgânico ao resíduo visando a produção de um material sólido, o qual poderá ser disposto com um impacto ambiental menor<sup>(4, 5)</sup>. Na solidificação, o cimento geralmente é o material utilizado para o tratamento de resíduos perigosos líquidos ou em forma de lama na produção do

sólido para disposição final em aterros. Para alguns resíduos contendo metais pesados e radioativos pode-se utilizar como matriz na solidificação, uma mistura de CaO e cinzas volantes, provenientes das indústrias termoelétricas<sup>(6)</sup>, porém estes resíduos devem ser convertidos em sais altamente insolúveis, de modo que a taxa de lixiviação seja menor que as especificadas pela norma vigente<sup>(7, 8, 9, 10, 11)</sup>.

Uma outra técnica em estudo para a disposição de resíduos perigosos que contenham metais pesados é a vitrificação. Alguns processos para a fabricação de vidro já utilizam resíduos perigosos misturados à matéria prima. O vidro apresenta a capacidade de incorporar alguns elementos, através da imobilização destes na rede de sílica. A desvantagem deste processo é que, os resíduos podem influenciar o processo de fabricação e a qualidade final do vidro, gerando a necessidade de tratamentos extras como a clarificação<sup>(12, 13)</sup>.

A incineração de resíduos químicos industriais tem sido empregada há mais de 50 anos. No início, a técnica utilizada era semelhante à dos incineradores municipais, porém, com o intuito de melhorar a eficiência do processo, os fornos de incineração passaram a ser do tipo rotativos.

Como consequência do processo de incineração há a formação de gases indesejáveis como NO<sub>x</sub>, HCl e SO<sub>2</sub>, além de cinzas. A geração de gases indesejáveis deve ser monitorada para impedir que eles sejam expelidos diretamente na atmosfera, e as cinzas geradas na incineração, devem ser dispostas como resíduos perigosos, pois contêm metais pesados.

Atualmente, devido as limitações quanto à autorização de instalação de novos incineradores e às emissões desses equipamentos têm-se procurado alternativas que visem a eliminação de resíduos em processos industriais que utilizam altas temperaturas<sup>(15)</sup>. Alguns fornos industriais apresentam características semelhantes aos fornos incineradores e podem ser usados para incineração de resíduos perigosos, como: fornos de cimento, fornos de cal, fornos de coqueria, altos-fornos e fornos de fusão e refino de minérios.

Os fornos rotativos de cimento apresentam muitas características em comum com os fornos rotativos incineradores e, portanto, constituem uma considerável alternativa para a incineração de resíduos sólidos.

Cerca de 20 a 25% do custo de fabricação do cimento é devido ao preço dos combustíveis. A partir da década de 70, com a utilização de resíduos perigosos como combustível complementar em fornos de cimento, pode-se diminuir o custo de produção deste material<sup>(15, 16, 17)</sup>.

Alguns resíduos sólidos também podem ser usados como combustível complementar em fornos de cimento, desde que apresentem algum poder calorífico, como por exemplo: pneus, polietileno, polipropileno, PVC, acrílico, poliéster, entre outros.

A Tabela 1<sup>(18)</sup> apresenta alguns parâmetros operacionais encontrados em fornos de cimento e em incineradores de resíduos perigosos comuns.

Tabela 1: Comparação entre as características do forno de cimento e do incinerador de resíduos perigosos<sup>(18)</sup>

<b>Medida</b>	<b>Forno de cimento típico</b>	<b>Incinerador típico de resíduos perigosos</b>
Temperatura máx. do gás	> 2.000°C	≤ 1.500°C
Temperatura máx. dos sólidos	1.450 – 1.500°C	≤ 1.300°C
Tempo de retenção dos gases a mais de 1100°C	6 – 10 segundos	0 – 3 segundos
Turbulência (Nº de Reynolds)	> 100.000	>10.000
Vazão de alimentação dos gases	100.000-130.000 Nm <sup>3</sup> /h (média)	25.000-30.000 Nm <sup>3</sup> /h (média)
Processamento de Matéria prima	100 t/h	Nenhum
Dimensões	50-230 m de comprimento 3-8 m de diâmetro 1-3 rpm	5-18 m de comprimento 3-6 m de diâmetro 0,5-2 rpm
Carga dos resíduos	Tipicamente menos de 5% Combustível de resíduos: 5 t/h	100%
Produto	Cimento	Nenhum

Na Tabela 1, pode-se observar que os fornos de cimento apresentam condições operacionais mais favoráveis ao tratamento de resíduos. A temperatura máxima de operação dos gases e a temperatura máxima da carga são mais altas

no forno de cimento, contribuindo para uma melhor consumação dos resíduos combustíveis e inertização dos demais. Uma maior turbulência, em conjunto com a quantidade disponível de oxigênio, permite uma eficiência maior na oxidação e neutralização dos gases do forno, diminuindo os riscos de problemas ambientais. Além disso, no forno de cimento há o processamento de matéria prima e consequente formação de um produto (clínquer de cimento), o mesmo não acontecendo em incineradores destinados apenas à destruição de resíduos.

## **2. Co-processamento**

O co-processamento pode ser entendido como a técnica que combina a incineração de resíduos e o processamento de um produto.

Resíduos podem substituir matérias primas e também ser usados como alternativa energética , desde que apresentem algum poder calorífico. Nos dois casos, pode-se dizer que um processo de reciclagem está ocorrendo em conjunto com um processo de incineração.

A técnica de co-processamento não pode ser utilizada para todos os resíduos industriais, contudo é uma considerável alternativa, uma vez que não há formação de subprodutos, permitindo a incorporação destes no produto final.

Nos fornos de cimento, o co-processamento utiliza os resíduos perigosos como combustível ou como matéria prima substituta ou alternativa, de modo que sejam destruídos e suas cinzas incorporadas ao clínquer<sup>(19, 20)</sup>. Alguns exemplos de resíduos empregados no co-processamento são: escória de alto forno; lama de carbonato de cálcio proveniente da indústria de papel; Ca(OH)<sub>2</sub> de usinas de acetileno; escórias siderúrgicas; cinzas volantes provenientes de usinas termoelétricas; lama vermelha proveniente do processo Bayer; e palha de arroz<sup>(21, 22, 23)</sup>.

É importante dizer que no co-processamento existe a capacidade e a possibilidade do produto em incorporar de maneira eficiente e segura os metais pesados contidos nos resíduos e, portanto, não se trata de um simples processo de diluição de resíduo, mas um processo muito mais complexo que os processos de estabilização ou solidificação, existindo a possibilidade de ocorrer uma efetiva solubilização destes metais nas fases do produto. Porém, deve se ressaltar que alguns resíduos contendo metais pesados não são passíveis de tratamento em fornos de cimento.

Nos fornos de cimento as interações entre a carga e o resíduo processam-se de maneira homogênea, durante o aquecimento até cerca de 1500°C; enquanto que nos processos de estabilização/solidificação as interações ocorrem em temperaturas muito menores e de maneira parcial e localizada.

Como a principal finalidade dos fornos de cimento é a produção de clínquer, e não a destruição de resíduos, o co-processamento destes materiais não deve ser feito indiscriminadamente<sup>(24)</sup>. Dessa forma, esta técnica deve visar a destruição dos resíduos sem comprometer a qualidade do clínquer. Além disso, o co-processamento não deve interferir no processo de fabricação do cimento e nem pode causar danos à saúde ocupacional<sup>(18)</sup>.

As taxas de emissão geradas por fornos que fazem o co-processamento devem ser inferiores às geradas pela combustão do mesmo resíduo em fornos incineradores convencionais<sup>(24)</sup>. A Tabela 2 fornece uma comparação entre a emissão de metais entre fornos de cimento que utilizam combustível convencional e fornos de cimento que utilizam resíduos como combustível<sup>(25)</sup>.

Na Tabela 2<sup>(25)</sup>, pode-se observar que as emissões de metais em fornos de cimento que utilizam combustíveis convencionais e as emissões de metais em fornos que utilizam resíduos como combustível não apresentam uma diferença significativa.

Tabela 2: Comparação da emissão (mg/s) de metais em fornos de cimento<sup>(25)</sup>.

Metal	Fornos usando combustível convencional			Fornos usando resíduos como combustível		
	Média	Mínimo	Máximo	Média	Mínimo	Máximo
Antimônio	0,658	<0,0100	5,76	0,808	<0,0100	5,08
Arsênio	0,991	<0,0073	5,70	0,572	<0,00723	2,80
Bário	10,7	0,0354	166	19,9	0,0218	144,76
Berílio	0,0438	<0,0005	<0,369	0,0452	<0,00049	<0,326
Cádmio	0,344	<0,0220	1,29	0,309	<0,0218	1,34
Cromo	20,6	<0,0100	264	12,5	<0,0100	299,1
Chumbo	1,95	0,0527	12,0	5,83	0,0210	50,8
Mercúrio	0,984	0,0537	10,7	2,14	0,132	9,84
Níquel	17,3	<0,0663	138	11,0	0,0696	171,4
Selênio	0,0719	<0,0073	0,260	0,0455	0,00029	<0,195
Prata	0,555	<0,0220	3,96	0,886	<0,0217	7,94
Tálio	1,40	<0,0073	5,77	0,806	<0,00723	5,08
Vanádio	0,338	<0,0886	<0,620	0,359	<0,0868	<0,62
Zinco	2,97	0,334	7,80	1,53	0,147	6,48

### **3. Fundamentos da produção de cimento Portland**

#### **3.1 Abreviações utilizadas**

Serão adotadas as notações geralmente utilizadas para denominação de óxidos na química do cimento:



Dessa forma, as principais fases do cimento podem ser expressas da maneira mostrada na Tabela 3:

Tabela 3: Abreviações para designação das principais fases do cimento

Abreviatura	Fórmula molecular
C <sub>2</sub> S	2CaO.SiO <sub>2</sub>
C <sub>3</sub> S	3CaO.SiO <sub>2</sub>
C <sub>3</sub> A	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	12CaO.7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C <sub>4</sub> AF	4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

#### **3.2 Cimento Portland**

O cimento Portland é preparado através do aquecimento em altas temperaturas de uma mistura de materiais naturais, sendo que um composto destes materiais é formado principalmente por carbonato de cálcio enquanto que um outro composto é formado por silicatos de alumínio. Os materiais mais comuns que formam estes compostos são o calcário e a argila, respectivamente. Estes materiais ocorrem na natureza em grande número de variedades <sup>(26)</sup>. A Tabela 4 <sup>(27)</sup> apresenta a composição típica de alguns materiais utilizados como matéria-prima e da farinha (mistura) para cimento.

Tabela 4: Composições de materiais usados como matéria prima e da farinha para o cimento<sup>(27)</sup>.

	Calcário	Argila	Mistura
	Porcentagem em peso		
Perda na Ignição	40-44	1-20	32-36
SiO <sub>2</sub>	0,5-3	37-78	12-16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>	0,1-1	7-30	2-5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1-0,5	2-15	Mais de 2
CaO	52-55	0,5-25	40-45
MgO	0,5-5	mais de 5	0,3-3
SO <sub>3</sub> <sup>(1)</sup>	Mais de 0,1	mais de 3	mais de 1,2
K <sub>2</sub> O	Mais de 0,3	0,5-5	0,2-1,4
Na <sub>2</sub> O	Mais de 0,1	0,1-0,3	mais de 0,3

As três etapas principais do processo de manufatura do cimento Portland são<sup>(26)</sup>:

- ⇒ Incorporação das matérias primas para formação de uma mistura homogênea (farinha);
- ⇒ Reação da mistura a alta temperatura no forno para formação do clínquer;
- ⇒ Moagem do clínquer, juntamente com pequenas adições de gesso, transformando-o em um pó fino.

Os compostos presentes no cimento formam-se através das reações a alta temperatura entre a cal, a sílica, a alumina, e o óxido de ferro, que são os principais componentes da farinha<sup>(26)</sup>. Uma típica composição de um clínquer de cimento Portland é aproximadamente: 67% CaO, 22% SiO<sub>2</sub>, 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e 3% de outros óxidos<sup>(28)</sup>.

Estes óxidos geralmente se encontram combinados na forma de compostos como C<sub>3</sub>S (alita), C<sub>2</sub>S (belita), C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF; além de outros que podem aparecer em menor quantidade como Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, MnO, K<sub>2</sub>O. A Tabela 5 <sup>(28)</sup> mostra os teores dos principais compostos no clínquer de cimento Portland.

Tabela 5: Composição do clínquer de cimento Portland <sup>(28)</sup>

Composto	Porcentagem (peso)
C <sub>3</sub> S	50-70%
C <sub>2</sub> S	15-30%
C <sub>3</sub> A	5-10%
C <sub>4</sub> AF	5-15%

O principal constituinte do clínquer de cimento Portland é o C<sub>3</sub>S. Este elemento reage relativamente rápido com a água, sendo o principal responsável pelo desenvolvimento da resistência à compressão do cimento nos primeiros 28 dias. O C<sub>2</sub>S reage mais lentamente com a água, e assim, contribui mais para a resistência à compressão após 28 dias <sup>(28)</sup>.

O C<sub>3</sub>A reage muito rápido com a água e pode produzir um tempo de pega prematuro caso esta reação não seja retardada pela adição de gesso <sup>(29)</sup>. Além disso sua composição e estrutura podem ser modificadas devido a incorporação de íons, tais como: Si<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>, e K<sup>+</sup>. No caso do C<sub>4</sub>AF, a incorporação de íons também pode alterar consideravelmente sua composição, assim como a relação entre Al e Fe. A velocidade de reação do C<sub>4</sub>AF com a água é variável, talvez devido às diferenças na composição.

### **3.3 Diagramas de fases relevantes**

O uso de diagramas de fases para se analisar o processo de clinquerização auxilia muito o entendimento das reações que ocorrem nos estágios iniciais. Mesmo nas temperaturas de clinquerização, na qual há fase líquida formada, pode-se estimar as condições em que o material se encontra, além das mudanças que ocorrem durante o resfriamento.

Os diagramas mostrados a seguir, são sistemas envolvendo os principais componentes do clínquer<sup>(26)</sup>: CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Diagramas Binários

A figura 1<sup>(26)</sup> mostra o diagrama binário CaO-SiO<sub>2</sub>. A sílica e a cal quando aquecidas juntas podem formar quatro compostos: CaO·SiO<sub>2</sub>, 3CaO·2SiO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>S e C<sub>3</sub>S.

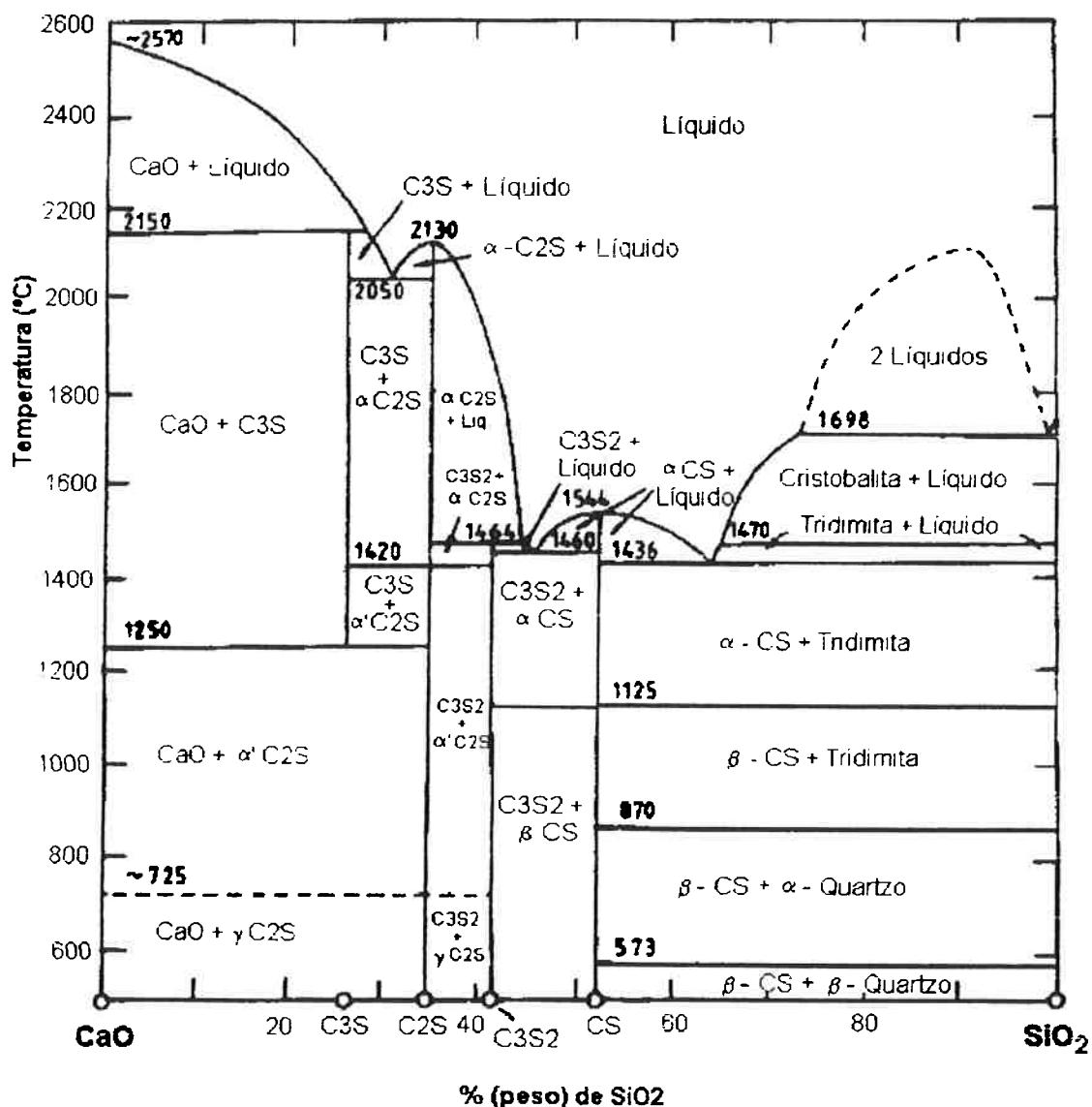


Figura 1: Diagramas de fases CaO-SiO<sub>2</sub><sup>(26)</sup>.

A Figura 2 mostra o sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(26)</sup>. Este sistema apresenta quatro fases estáveis que tem cristalização primária não congruente: C<sub>3</sub>A, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

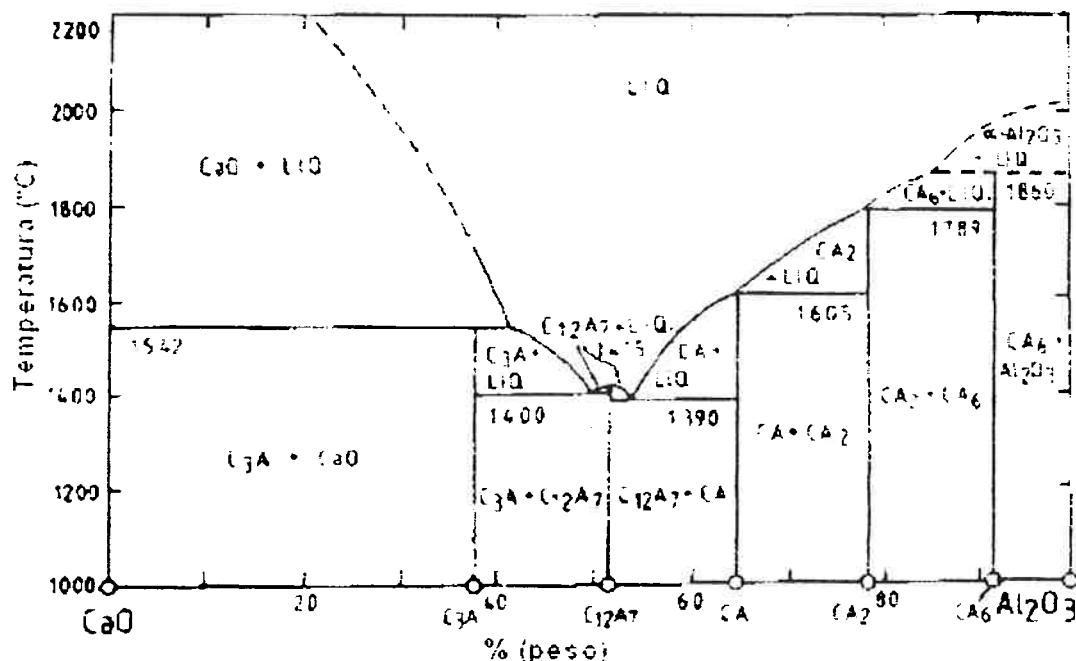


Figura 2: Diagramas de fases CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(26)</sup>.

A fase C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> é um composto metaestável não binário que também pode ocorrer. Na Figura 3, a parte rica em CaO do sistema CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta 3 fases: 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO·2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> da Figura 4 existe somente um composto estável, 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>. Os compostos formados por apenas alumina e sílica não são encontrados nos cimentos Portland ou cimentos de alta alumina, porém, os alumino-silicatos hidratados são constituintes essenciais das argilas<sup>(26)</sup>.

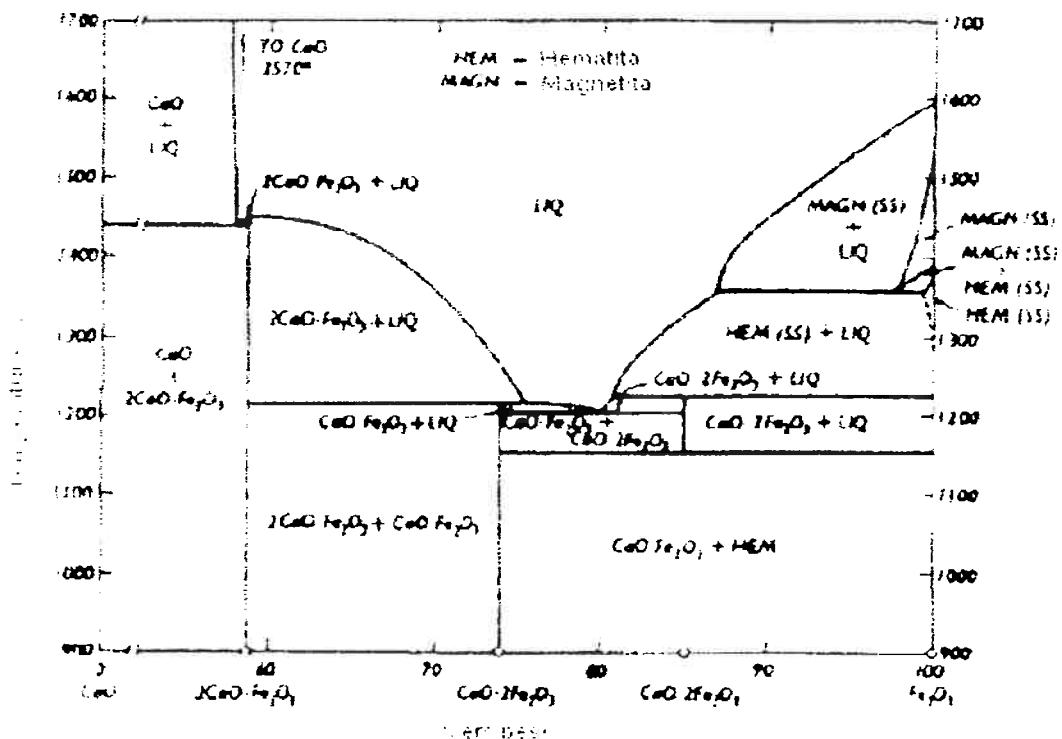


Figura 3: diagramas de fases CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(26)</sup>.

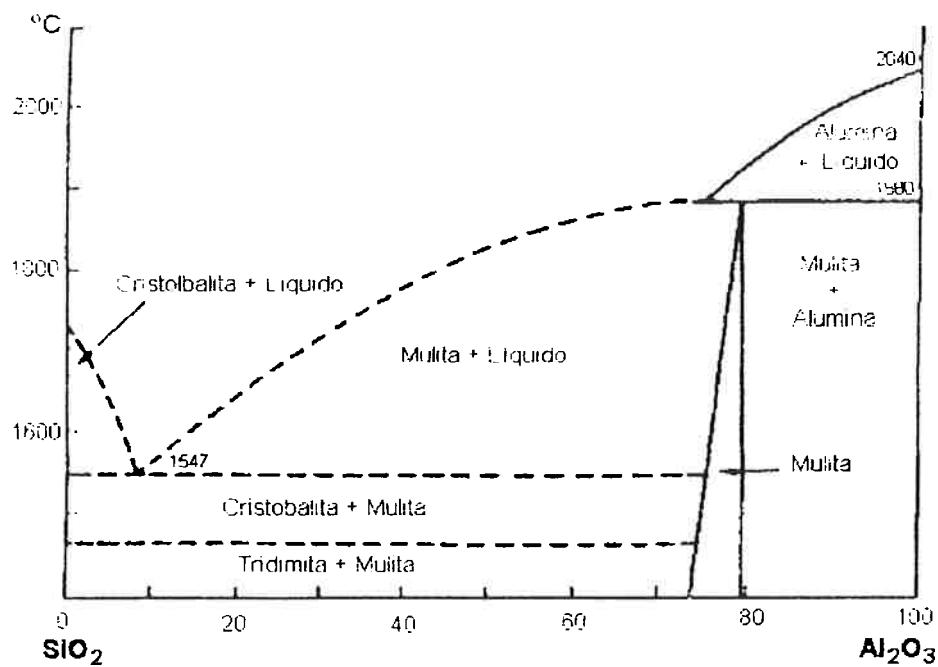


Figura 4: Diagramas de fases Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub><sup>(26)</sup>.

### Diagrama ternário CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A Figura 5 mostra o diagrama CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(30)</sup>. Este diagrama é composto pelos três óxidos que representam aproximadamente 90% do cimento Portland e mais de 80% dos cimentos alta-alumina.

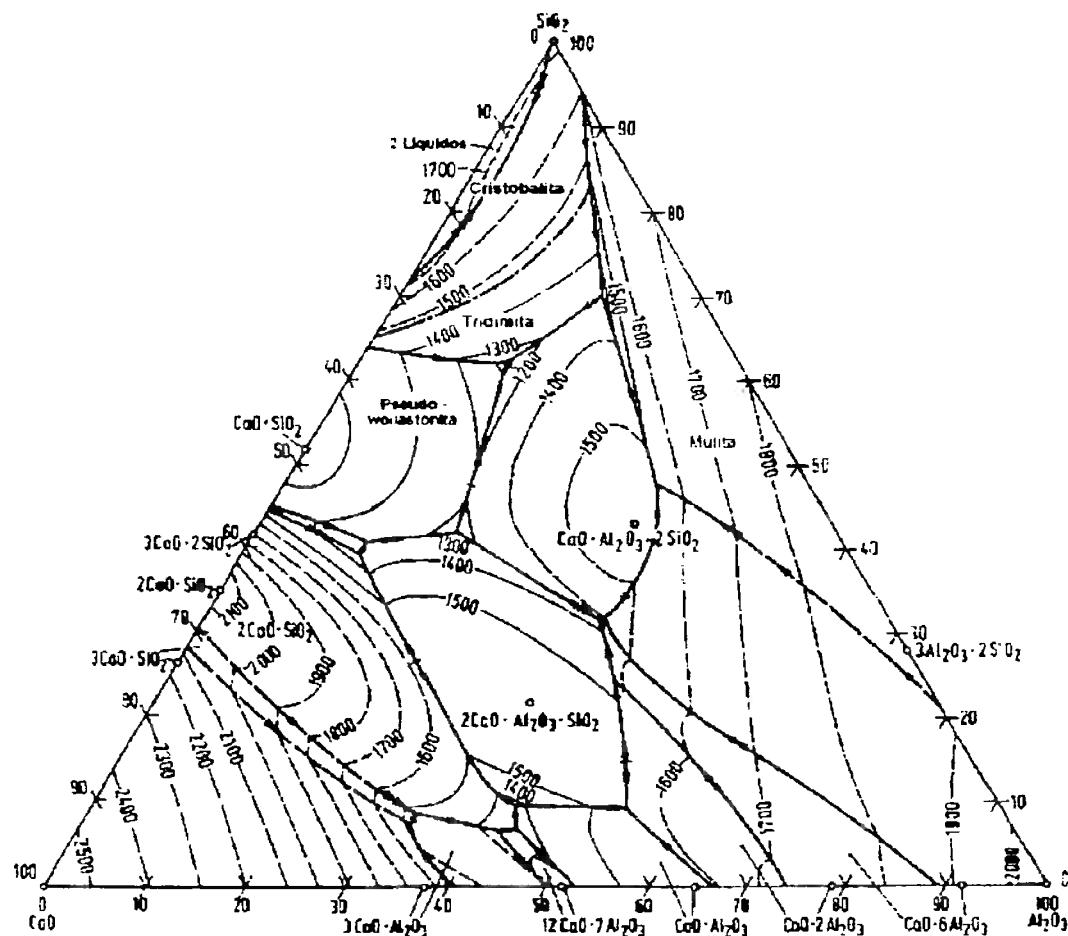


Figura 5: Diagrama CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(30)</sup>.

Na Figura 6 é mostrada a região do diagrama  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  que compreende as composições do cimento Portland e, de alguns compostos que apresentam o potencial de serem usados como matéria prima num forno de cimento<sup>(31)</sup>.

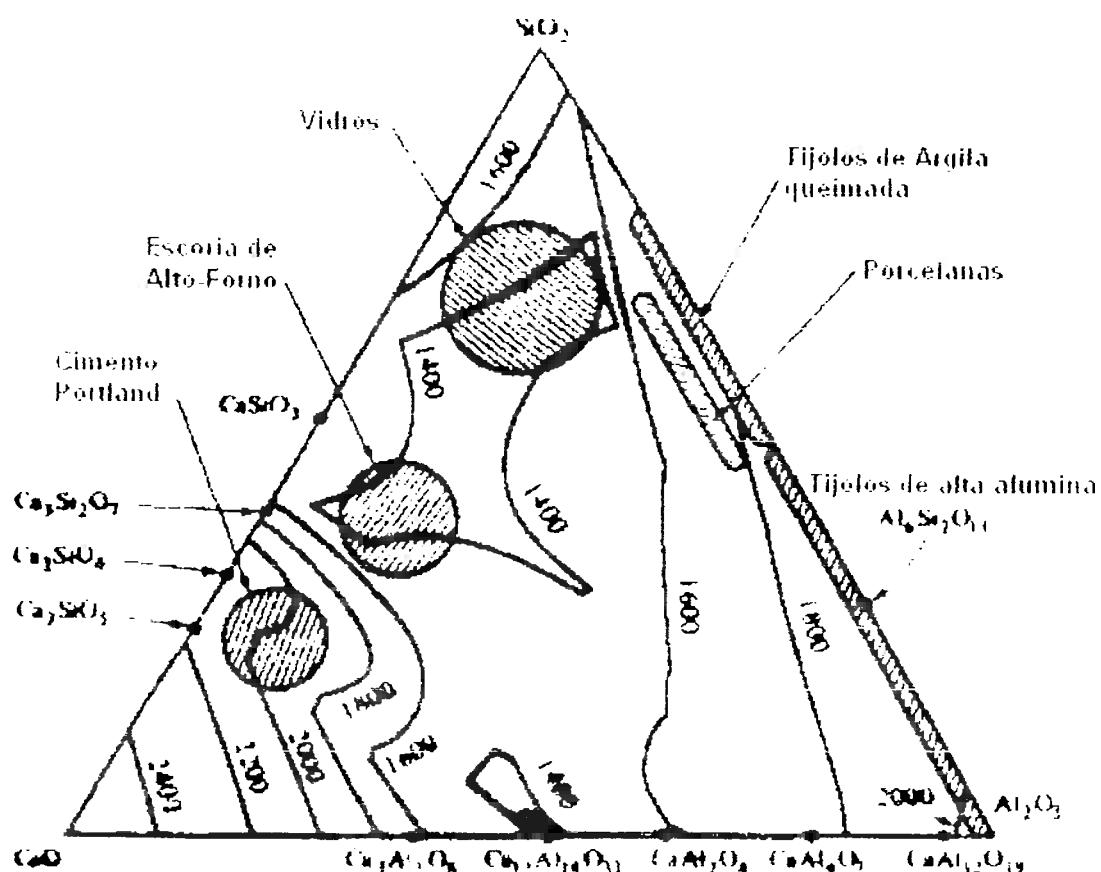


Figura 6: Diagrama de fases  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  evidenciando as áreas de composição dos cimentos Portland<sup>(31)</sup>.

## O Diagrama quaternário $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$

Esses quatro componentes representam cerca de 95% da composição do clínquer do cimento Portland e do cimento de alta alumina. A região do diagrama onde se encontram as composições do cimento Portland é mostrado na Figura 7 (32).

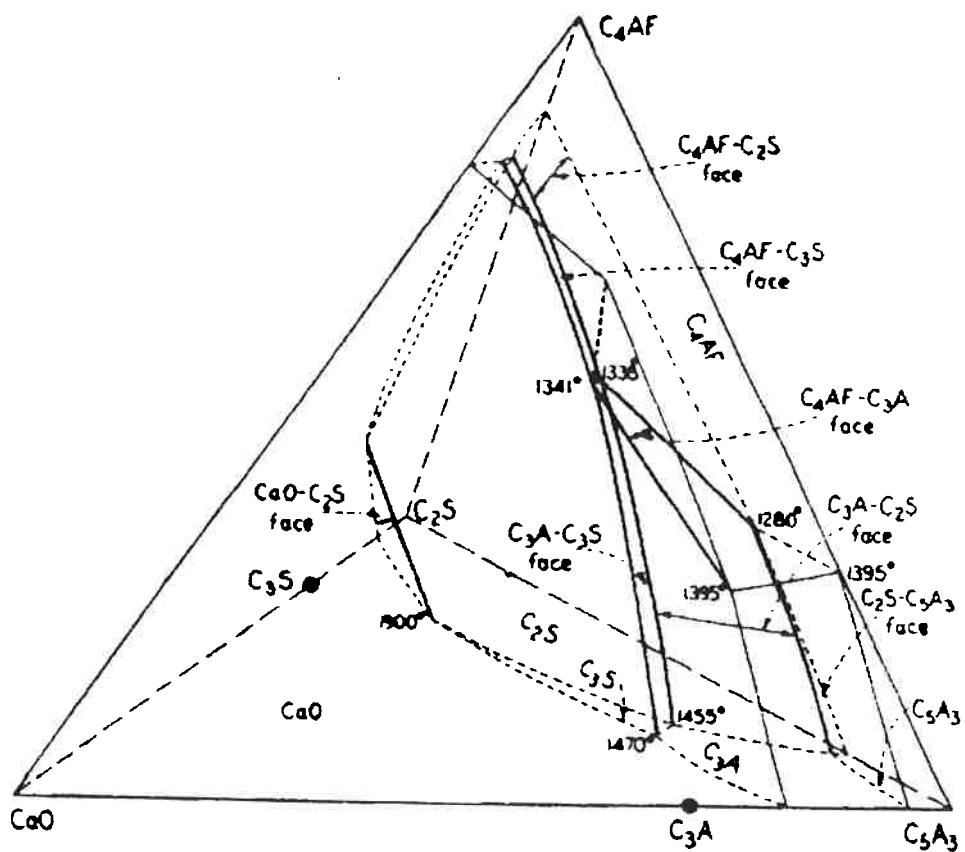


Figura 7: Diagrama  $\text{CaO}-5\text{CaO}.3\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2-4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$  (32).

### 3.4 Reações na produção de clínquer de cimento Portland

#### 3.4.1 Aquecimento

As etapas que ocorrem durante o aquecimento podem ser classificadas como:

1. Evaporação da água livre;
2. Liberação da água contaminada com argila;
3. Dissociação do carbonato de magnésio;
4. Dissociação do carbonato de cálcio;
5. Combinação do cal e da argila.

Estas etapas nem sempre ocorrem separadamente, como é o caso de (4) e (5) que podem ocorrer ao mesmo tempo. A etapa (5) é essencial para o processo de clinquerização, produzindo no final do aquecimento  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ <sup>(26)</sup> e algum  $CaO$  não combinado (a partir de 1330°C a quantidade de  $CaO$  livre diminui com a formação de  $C_3S$ )<sup>(26, 27)</sup>. As reações que ocorrem na última etapa estão resumidas na Tabela 6<sup>(26, 27)</sup>.

Tabela 6 : Sumário das reações ocorridas durante o aquecimento<sup>(26, 27)</sup>

Abaixo de 800°C	Inicia-se a formação de $CaO \cdot Al_2O_3$ , $2CaO \cdot Fe_2O_3$ , e $C_2S$ .
800-900°C	Inicia-se a formação de $C_{12}A_7$ .
900-1100°C	Formação e decomposição de $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ . Inicia-se a formação de $C_3A$ e $C_4AF$ . Todo $CaCO_3$ se decompõe e o $CaO$ livre atinge um máximo.
1100-1200°C	Formação da maior parte de $C_3A$ e $C_4AF$ . O teor de $C_2S$ atinge um máximo.
1260°C	Começa a formação de líquido.
1200-1450°C	Formação de $C_3S$ com progressivo desaparecimento de $CaO$ livre.

A Tabela 6 deve ser considerada uma aproximação, sendo que a justaposição de alguns estágios pode ocorrer e qualquer não homogeneidade na

matéria prima tende a aumentá-la. A formação de  $C_3S$  começa a ocorrer de maneira apreciável apenas quando houver líquido presente, e quando a temperatura de clinquerização for alcançada apenas o  $C_2S$  e o  $C_3S$  estarão sólidos. Durante o resfriamento haverá a precipitação de  $C_3A$  e  $C_4AF^{(26)}$ .

### **3.4.2 Resfriamento**

A maioria dos cimentos Portland modernos tem sua composição na parte mais rica em CaO como mostrado na Figura 6<sup>(31)</sup>. Considerando uma farinha composta apenas por CaO,  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$ ; para exemplificar a sequência de solidificação de um cimento pode-se utilizar o diagrama ternário CaO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$  da Figura 8<sup>(26)</sup>. A mistura de cal, alumina e sílica para essa composição forma, na temperatura de clinquerização, um líquido e um ou dois sólidos.

Considerando-se uma temperatura de clinquerização de 1500°C e a composição do cimento como 69,5%CaO; 20,5%  $SiO_2$  e 10%  $Al_2O_3$  (ponto **M** indicado no diagrama da Figura 8) pode-se identificar, a essa temperatura, uma fase sólida ( $C_3S$ ) e uma fase líquida (**V**), de composição dada pelo ponto onde a linha que vai de  $C_3S$  para **M** cruza com a isoterma de 1500°C. Durante o resfriamento tem-se a precipitação de mais  $C_3S$  a partir do líquido, cuja composição modifica-se ao longo de **MV**. Isso ocorre até a composição do líquido atingir o ponto **R**, onde inicia-se a precipitação de  $C_3A$  pela reação  $L \rightarrow C_3A + C_3S$ . Com essa reação o líquido vai ficando mais pobre em  $Al_2O_3$ , até sua composição atingir a composição na qual ocorre a reação invariante  $L + C_3S \rightarrow C_3A + C_2S$  (ponto **Y**). Todo o líquido é consumido nesta reação, terminando a solidificação<sup>(26)</sup>.

Considerando agora um cimento Portland em que a mistura contenha um teor mais baixo de CaO (ponto **L** mostrado no diagrama da Figura 8) e a temperatura de clinquerização de 1500°C. Identificam-se duas fases sólidas a essa temperatura,  $C_3S$  e  $C_2S$ . Usando o mesmo procedimento da mistura **M** encontramos a composição do líquido no ponto **T**. Durante o resfriamento temos a precipitação das duas fases já existentes e a composição do líquido corre pela

calha até o ponto Y onde começa a precipitar C<sub>3</sub>A e mais C<sub>2</sub>S. Todo o líquido é consumido na reação <sup>(26)</sup> L + C<sub>3</sub>S → C<sub>3</sub>A + C<sub>2</sub>S.

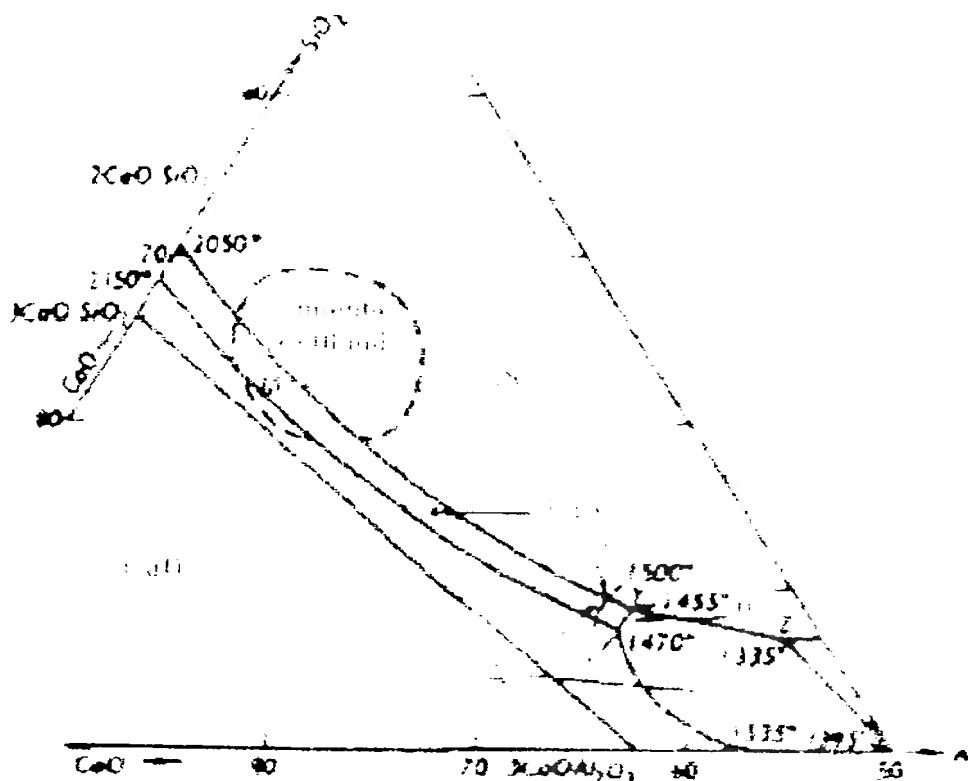


Figura 8: Diagrama de Fases CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub><sup>(26)</sup>.

As seqüências de solidificação descritas anteriormente somente são válidas se o líquido e o sólido estiverem em equilíbrio durante o resfriamento. Contudo, na prática, o resfriamento do clínquer é rápido, e o líquido se solidifica "ignorando" a fase sólida. Assim, a composição do líquido fica fora do triângulo formado pelos pontos das composições de C<sub>3</sub>S, C<sub>3</sub>A e C<sub>2</sub>S <sup>(26)</sup>. A composição do líquido apresenta-se no triângulo formado pelas composições de C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A e C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, sendo que essas, são as fases formadas no final da solidificação.

O resfriamento rápido do clínquer formado ao final das reações de clinquerização tem a finalidade de evitar a decomposição do C<sub>3</sub>S, que ocorreria se este fosse resfriado devagar, em condições mais próximas do equilíbrio.

### 3.5 Forno de cimento

Os processos de produção de cimento podem ser classificados quanto ao teor de umidade da farinha em três tipos: úmido, semi-seco, e seco. O processo adotado pela maioria das indústrias cimenteiras é o seco e, é o que apresenta mais semelhanças com a incineração. A Tabela 7 fornece uma comparação entre os três processos <sup>(33)</sup>.

Tabela 7: Comparação entre os processos úmido, semi-seco e seco de produção de cimento<sup>(33)</sup>.

	Processo		
	Úmido	Semi-seco	Seco
<b>Umidade da Carga</b>	30-40%	10-15%	Seca
<b>Aproveitamento energético</b>	Alto consumo	Alto rendimento	Alto rendimento
<b>Pré-calcinação</b>	Não há	Parcial	Parcial ou completa
<b>Vantagens</b>	Homogeneidade da matéria prima	Viabiliza o uso de matéria prima úmida Uniformidade do clínquer formado.	Alta temperatura dos gases de saída Melhor rendimento energético

O forno rotativo de cimento possui um reator cilíndrico que geralmente varia entre 50 a 100m de comprimento. As velocidades de rotação usuais variam de 1 a 4 rpm. A partir da entrada, a carga sofre uma série de transformações no estado físico até completar um ciclo. Este ciclo é determinado pelas zonas de temperaturas ao longo do forno.

A rotação do forno de cimento movimenta a carga da zona fria para a zona quente. Assim, no seu interior pode-se identificar 5 zonas térmicas, as quais estão mostradas na Tabela 8<sup>(33)</sup>.

Tabela 8: Zonas térmicas em fornos de cimento<sup>(33)</sup>.

Zona	Temperatura da Carga
Secagem	Acima de 200°C
Pré-aquecimento	200-800°C
Calcinação	800-1200°C
Transição Superior	1200-1400°C
Sinterização	1400-1510°C
Resfriamento	1510-1290°C

No processo seco, toda a água livre e de cristalização são eliminadas na zona de secagem. A zona de pré aquecimento é a fase de transição onde a carga é aquecida até a temperatura de início da calcinação. Na zona de calcinação ocorre a decomposição do carbonato de cálcio em óxido de cálcio e de carbonato de magnésio em óxido de magnésio, ambas com liberação de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Na zona de transição superior inicia-se a reação entre a alumina e a sílica ou ferro com a formação de compostos intermediários. É na zona de sinterização que os estágios finais de formação do clínquer ocorrem, havendo a transformação dos compostos instáveis (formados na zona anterior) em C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF, além do C<sub>2</sub>S combinar-se com a CaO livre formando o C<sub>3</sub>S<sup>(33)</sup>.

### **3.6 Efeito de elementos secundários**

O clínquer de cimento Portland é feito através da reação à alta temperatura de materiais naturais como a argila, a bauxita e o calcário, que contém Ca, Si, Al, Fe, Mg, Na, K, O e S como principais elementos. Porém, outros elementos também podem estar presentes no combustível e na farinha, apresentando-se em baixas concentrações no clínquer. Apesar destes elementos estarem presentes em pequenas quantidades, na maioria dos casos, o efeito deles é considerável. O

aumento do uso de resíduos tende a aumentar a proporção desses elementos, além de, eventualmente, introduzir outros<sup>(34)</sup>.

Nos processos de transformações de fases para materiais inorgânicos uma pequena adição de óxidos de elementos de transição, pode exercer um efeito significativo nestes processos<sup>(34)</sup>. Portanto, a adição de quantidades consideráveis de certos metais de transição como Cd, Pb, Cr, Zn, Mo e Nb na farinha para fabricação de clínquer de cimento, modifica as propriedades físico-químicas do líquido formado no aquecimento, afetando as condições de cristalização e a microestrutura do clínquer e, consequentemente, as propriedades do cimento final<sup>(34, 35)</sup>.

A Figura 9 ilustra a faixa de concentração de alguns compostos de elementos secundários e residuais em clínqueres de cimento. As linhas tracejadas denotam os valores médios encontrados. Esses valores foram resultado de análises por raios-X em Microscópio Eletrônico de Varredura de diversas amostras de cimento<sup>(36)</sup>.

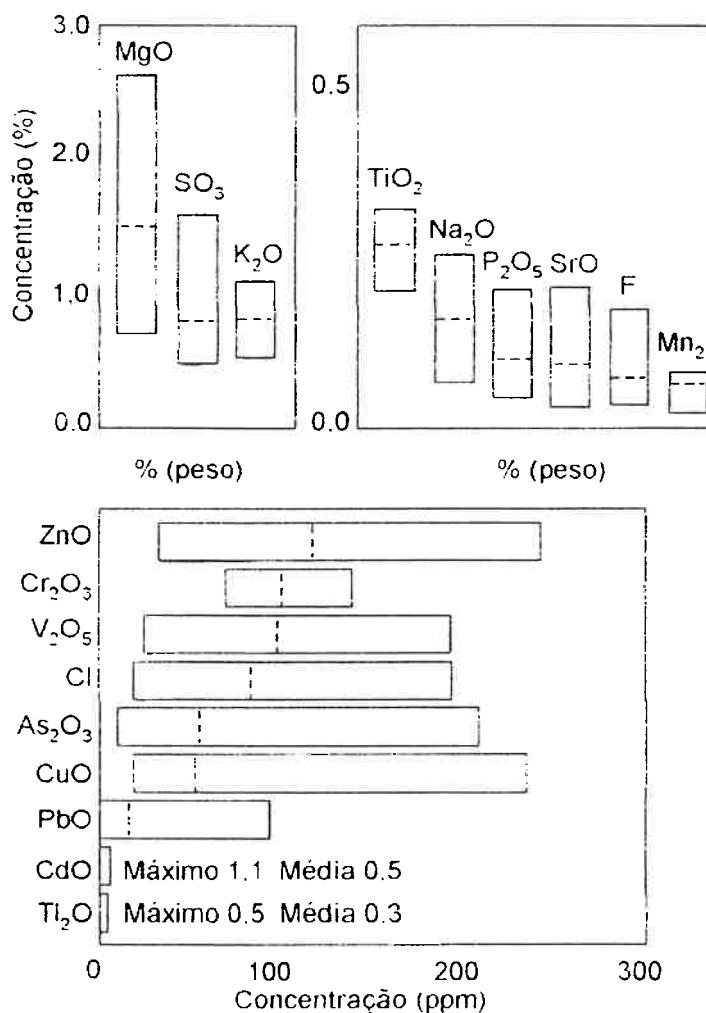


Figura 9: Ilustração das concentrações de alguns elementos secundários e resíduais em clínqueres de cimento<sup>(36)</sup>.

### Efeito do cromo

O cromo causa uma diminuição no tempo de pega e um aumento na resistência à compressão do cimento depois de 24 horas. Porém, o cromo deteriora a resistência à compressão do cimento após 28 dias.

Uma possível explicação para a diminuição do tempo de pega do cimento quando o Cr é adicionado na matéria prima consiste no fato de que o cromo distorce o reticulado cristalino do C<sub>3</sub>S, pois os átomos de Cr substituem os de Ca e, também, pelo fato da ligação Cr-O ser mais fraca do que a ligação Ca-O<sup>(37)</sup>.

Em clínqueres de cimento Portland, a concentração de cromo pode ser expressa pelo teor de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Segundo Jackson<sup>(38)</sup>, para teores de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

superiores a 0,5% há um aumento na quantidade de CaO livre devido à transformação de alita em belita. E para teores superiores a 3% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não foi encontrada alita no clínquer.

### **Efeito do zinco**

Apesar da adição de ZnO à farinha não causar diferenças na temperatura de calcinação, seu efeito nas temperaturas de formação de belita e de líquido são consideráveis. O aumento de concentração de ZnO leva a uma diminuição nas temperaturas de formação da belita e do líquido, assim como na temperatura de cristalização durante o resfriamento. A adição de cerca de 1,5% de ZnO na farinha causa uma diminuição de aproximadamente 50°C na temperatura de clinquerização<sup>(39)</sup>.

Adições acima de 1,5% de ZnO provocam o aparecimento de mais uma reação exotérmica durante o resfriamento, que é atribuída à solidificação de uma parte do líquido contendo ZnO remanescente<sup>(39)</sup>.

Em relação à mineralogia do clínquer, a presença do ZnO aumenta a quantidade de C<sub>4</sub>AF e diminui a de C<sub>3</sub>A, além de provocar o aparecimento de uma nova fase (2CaO.ZnO.SiO<sub>2</sub>), a qual é responsável por uma coloração marrom ao clínquer quando a adição for superior a 1,5%<sup>(39)</sup>.

A presença de Zn na farinha causa uma diminuição no tempo de pega do cimento, assim como uma diminuição em sua resistência à compressão após 24 horas<sup>(39)</sup>.

### **Efeito do molibdênio, nióbio, tungstênio e zircônio**

A adição de MoO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, e WO<sub>3</sub> na farinha não acarreta uma mudança significativa nas temperaturas das reações durante o aquecimento; porém, a presença de MoO<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> causa um segundo estágio na solidificação. Isso é atribuído ao caráter ácido desses óxidos<sup>(35)</sup>.

A presença de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e ZrO<sub>2</sub> não origina um clínquer com as características da alita e da belita diferentes do clínquer sem adição desses óxidos. Já as

adições de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{WO}_3$  às farinhas acarretaram mudanças tanto na forma quanto no tamanho dos cristais de alita e, também, no tipo de belita<sup>(35)</sup>. Estes clínqueres apresentaram os cristais de alita maiores e mais arredondados. A belita não sofre alteração em seu tamanho ou distribuição, mas é do tipo III, caracterizada pela ausência de lamelas. O clínquer puro apresenta belita do tipo II, que tem forma de cristais arredondados com uma estrutura lamelar complexa<sup>(35)</sup>.

### **Efeito do cádmio**

O presença do cádmio no cimento Portland dá-se principalmente pelas matérias primas, uma vez que os combustíveis apresentam apenas traços de Cd. Ele é aprisionado, principalmente pela alita e pela belita. A presença de Cd retarda o tempo de pega do cimento e também diminui sua resistência à compressão após 24 horas<sup>(34)</sup>.

## **4. Controle e tratamento de efluentes de eletrodeposição**

Os processos de eletrodeposição geram efluentes líquidos contendo metais em solução e cianetos. Esses efluentes devem passar por um tratamento antes de serem dispostos, gerando um resíduo contendo hidróxidos dos metais. Pela norma brasileira (NBR 10.004) esse resíduo é classificado como pertencente a classe I, ou seja, é um resíduo sólido perigoso. Duas técnicas têm sido indicadas para o tratamento de lodos: a solidificação e a incineração<sup>(40)</sup>.

Os objetivos de um tratamento de efluentes podem ser simplificadamente resumidos em três partes<sup>(41)</sup>:

- a) Destrução ou remoção de todos os elementos tóxicos, geralmente realizada como um pré tratamento;
- b) Remoção dos metais;
- c) Neutralização.

Em efluentes que contenham materiais extremamente tóxicos como o cromo hexavalente e cianeto, devem ser feitas maiores considerações. Nesse caso, ambos os materiais devem ser segregados e submetidos a tratamentos particulares.

### **Oxidação de cianetos**

O mais econômico, simples e confiável processo de destruição de cianetos é a cloração alcalina. Quimicamente definida como uma oxidação, a reação envolve diversos estágios distintos. Para fins práticos pode-se separar o processo em duas etapas<sup>(41)</sup>.

Na primeira etapa, sob pH entre 11,5 – 12,8, oxidam-se os cianetos a cianatos. Deve se ter atenção para que o pH não caia abaixo de 9,5, para se evitar a formação de gases de cloreto de cianogênio ou mesmo de ácido cianídrico, os quais são gases tóxicos e letais.

Numa segunda etapa, o pH é reduzido para a faixa de 8,0 a 8,5, e ocorre a oxidação do cianato até gás carbônico e nitrogênio.

Esta última etapa nem sempre é exigida pelos órgãos de controle, uma vez que o cianato é cerca de 1000 vezes menos tóxico que o cianeto e porque, sob pH neutro, tenderá a se hidrolizar ao longo do tempo.

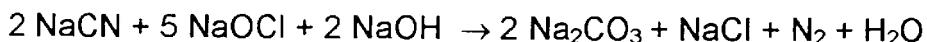
Os requisitos químicos do processo são: (1) íon hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ) fornecido por cloro gasoso, por hipoclorito de sódio ( $\text{NaOCl}$ ), ou por hipoclorito de cálcio ( $\text{Ca(OCl)}_2$ ) ; e (2) um hidróxido, geralmente hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ).

As reações completas de oxidação do cianeto são<sup>(41)</sup>:

a) Oxidação com  $\text{Cl}_2$  e  $\text{NaOH}$ :



b) Oxidação com  $\text{NaOCl}$  e  $\text{NaOH}$ :

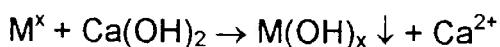


A oxidação com  $\text{Ca(OCl)}_2$  e  $\text{NaOH}$  também pode ser feita, porém um dos produtos da reação será um carbonato de cálcio insolúvel , o que aumenta consideravelmente a quantidade de lama e pode facilitar a sedimentação posterior de hidróxidos metálicos.

## **Remoção dos metais**

A remoção de metais é acompanhada pela precipitação e remoção de seus hidróxidos insolúveis. O tratamento químico consiste na utilização  $\text{Ca(OH)}_2$  ou  $\text{NaOH}$ . O pH deve ser ajustado para que a solubilidade do composto que deseja-se retirar seja a menor possível. Quando o metal ocorre num processo de solução de cianetos, esse tratamento químico pode ser feito diretamente enquanto se faz o pré tratamento de oxidação de cianetos, e dessa forma não é necessário um tratamento adicional para promover a precipitação.

Os íons de metais reagem com  $\text{Ca(OH)}_2$  ou  $\text{NaOH}$  gerando hidróxidos relativamente insolúveis de acordo com as seguintes reações<sup>(41)</sup>:



Nos processos de eletrodeposição os metais estão sempre associados com diversos ânions, e esses irão aparecer nos líquidos efluentes como sais de cálcio ou sódio, dependendo da utilização de Ca(OH)<sub>2</sub> ou NaOH.

Os lodos metálicos não apresentam um comportamento muito uniforme. A maior parte deles são gelatinosos e sua concentração e filtração são muito difíceis. Geralmente a precipitação com Ca(OH)<sub>2</sub> irá produzir uma lama mais favorável, devido a formação de carbonato de cálcio insolúvel.

Em muitos casos há a necessidade do uso de floculantes para uma boa sedimentação e melhorar a concentração e filtração da lama.

### **Neutralização**

A maioria dos efluentes líquidos de metais são ácidos e devem ser neutralizados para a faixa de pH especificada pelo órgãos ambientais.

Geralmente a neutralização é necessária também para promover a precipitação do metal, como discutido no capítulo anterior de remoção dos metais. Assim, se for utilizado Ca(OH)<sub>2</sub> haverá a precipitação de carbonato de cálcio, e se for usado NaOH haverá a formação de bicarbonato de sódio solúvel.

### **Toxicidade do níquel**

O carbonilo de níquel é um líquido inflamável que ferve a 43 ° C. Ele é volátil e facilmente se decompõe em níquel metálico e monóxido de carbono. Este composto é considerado 5 vezes mais tóxico que o CO, podendo levar a uma grande concentração de níquel ativo no corpo humano e depositar-se nos pulmões. Experiências recentes tem mostrado que o carbonilo de níquel e o pó de níquel podem provocar câncer em animais.

Os sintomas da toxicidade aguda do carbonilo de níquel nos humanos incluem a dificuldade de respiração e alteração do diafragma, e o principal efeito deste composto é a perturbação dos alvéolos dos pulmões.

O contato com utensílios feitos de níquel e poeira industrial proveniente deste elemento pode causar dermatoses. Nas indústrias de eletrodeposição de

metais, a probabilidade dos funcionários de contraírem estas dermatoses são maiores quando a temperatura dos banhos está mais elevada.

## **5. Objetivos**

- Analisar a influência da adição de um lodo galvânico no processo de clinquerização.
- Estudar a incorporação e emissão dos principais elementos de restrição resistentes no lodo galvânico.

## **6. Materiais e Métodos**

Nesse trabalho, inicialmente foram realizados ensaios de caracterização das matérias primas para, posteriormente serem feitos ensaios de clinquerização com misturas de farinha e lodo galvânico.

Para simular de maneira mais realista as condições normais de operação foi empregada uma farinha utilizada em um forno industrial e um lodo proveniente de indústrias de tratamento de superfícies. Os ciclos de aquecimento empregados durante o processo de simulação seguiram os parâmetros de operação da empresa fornecedora da farinha.

Os métodos e técnicas utilizadas neste estudo serão detalhados a seguir:

### **6.1 Caracterização da farinha**

A farinha empregada pertencia à Cimento Itambé, uma empresa localizada no município de Balsa Nova no estado do Paraná. Esta farinha é utilizada no processo de fabricação de cimento Portland .

Na tese de Espinosa<sup>(42)</sup>, esta farinha já havia sido caracterizada. Neste trabalho foram utilizados os seguintes ensaios:

- ⇒ Análise química;
- ⇒ Ensaio granulométrico;
- ⇒ Análise térmica.

#### **Análise química**

Para a análise química da farinha utilizou-se a técnica de espectometria de absorção atômica, analisando-se os seguintes elementos: Al, Ca, Si, Fe, Mg, Cr, Ni, Pb e Zn. Os 4 últimos não são componentes intencionalmente adicionados à carga do forno rotativo de cimento, entretanto como se pretende adicionar lodo galvânico à carga julgou-se necessário analisar alguns elementos tipicamente encontrados em lodos galvânicos. Assim, pode-se ter uma idéia de como as adições estariam deslocando estas concentrações<sup>(42)</sup>.

## **Ensaio granulométrico**

O ensaio granulométrico foi realizado segundo a norma ASTM-B 214<sup>(43)</sup>. As peneiras utilizadas possuíam as seguintes malhas: 0,106; 0,075; 0,053; 0,045 e 0,037 mm. O material retido em cada peneira foi passado para um papel de filtro, de massa conhecida, e pesado em balança analítica<sup>(42)</sup>.

## **Análise térmica**

A Análise Térmica Diferencial (DTA - Differential Thermal Analisys) é um processo onde se mede a diferença de temperatura entre a amostra estudada e uma referência (material termicamente inerte) ou a temperatura do forno, considerando uma taxa de resfriamento ou aquecimento uniforme. Essa diferença de temperatura deve-se à mudanças físicas ou químicas que acarretem em uma variação da temperatura, ou seja, à reações endotérmicas ou exotérmicas que ocorrem durante o ensaio.

Através deste método pode ser possível detectar pequenas diferenças de temperatura entre a amostra e a referência. A área do pico de diferença de temperatura versus tempo é proporcional à entalpia da reação e à massa da amostra.

O número, a forma e a posição dos picos podem ser usados para uma identificação qualitativa do material em estudo, enquanto que a área sob os picos oferece uma determinação semi-quantitativa da entalpia da respectiva reação.

As análises termogravimétricas (TG - Thermogravimetric Analysis) são resumidamente a medida da variação da massa de uma amostra com a temperatura. Essas análises são realizadas com o auxílio de um equipamento denominado termobalança, o qual é uma combinação de uma microbalança, um forno, e um programa de controle da temperatura.

Neste trabalho, para se realizar os ensaios de análise térmica foi utilizado um equipamento Netzsch modelo STA 409C . Esse equipamento permite fazer medidas simultâneas de TG e DTA. As condições de ensaio foram:

- ⇒ Taxa de aquecimento de 10°C/min até 1450°C;
- ⇒ Patamar de 20 minutos a 1450 °C;
- ⇒ Taxa de resfriamento de 50 °C/min até 900 °C;
- ⇒ Fluxo de oxigênio de 30 ml/min;
- ⇒ Cadiño de Platina;
- ⇒ Alumina como referência.

## **6.2 Caracterização do lodo galvânico**

O lodo utilizado neste trabalho foi fornecido pela empresa Central Super Ltda. Este resíduo é proveniente da estação de tratamento de efluentes de um processo de galvanização, e como elementos de restrição predominantes contém os metais cobre e níquel.

Na caracterização do lodo foram realizados os seguintes ensaios:

- ⇒ Análise química;
- ⇒ Determinação do tempo de secagem;
- ⇒ Ensaio granulométrico;
- ⇒ Análise térmica.

No tratamento de efluentes de galvanização, os lodos galvânicos são gerados pela precipitação de hidróxidos de metais seguido de um processo de filtração. Estes lodos possuem uma quantidade significativa de umidade. A quantidade de água retida depende do processo de filtração, da composição do lodo, da existência ou não de um processo de secagem e da forma de armazenagem. Além destes fatores, a temperatura ambiente e a umidade relativa do ar também podem afetar a concentração de água no lodo. Assim para manter-se constantes as condições dos ensaios para uma boa caracterização, o lodo foi seco e mantido em estufa a 60°C.

### **Análise química**

Devido ao fato de não se possuir informações suficientes relativas ao processo que gerou o lodo galvânico, foi necessário fazer uma caracterização

química do mesmo. O ensaio utilizado para análise química foi o de fluorescência de raios – X.

### **Determinação do tempo de secagem**

Para se determinar o tempo de secagem do lodo, separou-se uma amostra de resíduo úmido dentro de uma estufa mantida a uma temperatura constante de 60°C. O peso foi medido em uma balança digital de cerca de 1 em 1 hora até não apresentar mais variação.

### **Ensaio granulométrico**

O lodo seco, primeiramente foi moído manualmente utilizando-se um pistilo e almofariz. A seguir foi realizada uma moagem em moinho de ágata por 30 minutos. A moagem é necessária para que a granulometria do lodo seco fique compatível com a da farinha pois, nos ensaios posteriores de clinquerização serão utilizadas misturas destes dois materiais.

Após a moagem, o ensaio granulométrico foi realizado com as seguintes malhas: 0,71; 0,30; 0,15; 0,106; 0,075; 0,053 mm. O material retido em cada peneira foi pesado em balança digital.

### **Análise térmica**

O ensaio simultâneo de DTA e TG foi realizado com o mesmo equipamento e condições empregadas no ensaio com a farinha:

- ⇒ Taxa de aquecimento de 10°C/min até 1450°C;
- ⇒ Patamar de 20 minutos a 1450 °C;
- ⇒ Taxa de resfriamento de 50 °C/min até 900 °C;
- ⇒ Fluxo de oxigênio de 30 ml/min;
- ⇒ Cadinho de Platina;
- ⇒ Alumina como referência.

### **6.3 Aparelhagem experimental**

O forno utilizado para os ensaios de clinquerização possuía as seguintes características:

- Forno tubular de resistências de Siliceto de Molibdênio;
- Marca: Lindberg/Blue;
- Temperatura máxima: 1700°C;
- Controlador programável para velocidades de aquecimento de até 50°C;
- Capacidade de programação de até 8 ciclos térmicos.

No interior do forno consiste um tubo de alta alumina com as seguintes dimensões: 58 mm de diâmetro interno, 78 mm de diâmetro externo e 800 mm de comprimento. A região efetivamente aquecida localiza-se exatamente no centro do tubo e possui um comprimento aproximado de 130mm.

Em uma das extremidades do tubo é posicionado um sistema de retirada de amostras, e na outra extremidade é posicionado um sistema de condensação “dedo frio”.

O projeto do forno permite a geração de atmosfera controlada, e dessa maneira pode-se simular tanto a atmosfera presente nos fornos de cimento, como variar a composição desta e verificar a sua influência na carga.

O dedo frio é uma lança cilíndrica com ponta de cobre refrigerada com água. Através de uma fenda o dedo frio é inserido dentro da região aquecida do forno, e posiciona-se ao lado do cadinho de alumina que abrigará as amostras do ensaio. Assim os vapores produzidos durante o aquecimento serão captados pelo dedo frio.

Maiores detalhes sobre a montagem do dispositivo experimental podem ser encontradas na tese de mestrado de Espinosa<sup>(42)</sup>.

## **6.4 Preparação das misturas e dos briquetes**

Foram preparadas 7 misturas de farinha com diferentes proporções de lodo seco e moído com o objetivo de se verificar a influência da adição do lodo na produção de clínquer. As composições das misturas encontram-se na Tabela 9.

As amostras foram preparadas da seguinte maneira:

- ⇒ A farinha foi pesada em balança digital;
- ⇒ Calculou-se a quantidade de lodo seco necessária para o teor desejado;
- ⇒ A quantidade de lodo calculada foi pesada em balança digital.
- ⇒ A farinha e o lodo foram inseridos em um recipiente de plástico fechado;
- ⇒ O recipiente de plástico foi colocado em um pote de porcelana;
- ⇒ O pote de porcelana foi deixado por 2h em um misturador.

Após o preparo, as misturas foram mantidas em estufa á 60 °C para não absorverem água.

Tabela 9: Misturas de farinha e lodo seco moído.

Mistura	% de Lodo Seco na Farinha
C025	0,25%
C05	0,50%
C10	1,00%
C20	2,00%
C30	3,00%
C50	5,00%
C80	8,00%

A região efetivamente aquecida do forno era capaz de acomodar apenas um cadinho de alumina com aproximadamente 10 cm de comprimento. Assim, para se conseguir uma maior quantidade de material nos ensaios de simulação de produção de clínquer foi necessária uma compactação do material, fazendo-se briquetes. Foram feitos briquetes de todas as misturas.

No preparo dos briquetes utilizou-se uma prensa manual e uma matriz de 25 mm de diâmetro. A limpeza da matriz foi feita com acetona e como desmoldante utilizou-se ácido esteárico. A carga aplicada na prensa foi de aproximadamente 7 ton., e os briquetes formados possuíam cerca de 25mm de diâmetro e 20-30mm de altura.

## **6.5 Ensaios de DTA e TG das misturas**

A análise térmica diferencial visa verificar o efeito das adições de lodo nas temperaturas das reações que ocorrem durante o processo de clinquerização. Já a análise termogravimétrica determina a perda de massa em cada etapa do processo.

Foram feitos ensaios para todas as misturas preparadas (C025, C05, C10, C20, C30, C50 e C80). O equipamento e as condições empregadas foram as mesmas da análise térmica da farinha e do resíduo:

- ⇒ Taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1450°C,
- ⇒ Patamar de 20 minutos a 1450 °C,
- ⇒ Taxa de resfriamento de 50 °C/min até 900 °C,
- ⇒ Fluxo de oxigênio de 30 ml/min,
- ⇒ Cadinho de platina,
- ⇒ Alumina como referência.

## **6.6 Ensaios no forno experimental**

A aparelhagem utilizada tinha o objetivo de simular a produção de clínquer através de um ciclo térmico imposto à carga, além de possibilitar a injeção de uma mistura gasosa no interior do forno.

O ciclo térmico empregado neste ensaio foi de 15 °C/min até 1500 °C e a atmosfera empregada foi de 0,35NL/min de oxigênio.

Foram realizados 2 ensaios nessa aparelhagem com a carga na forma de briquetes. Para se saber o peso da carga, cada um dos briquetes foi pesado

individualmente em balança digital. Então, os briquetes eram colocados dentro de um cadinho de alumina forrado com farinha na forma de pó. Foram utilizados apenas 1 briquete de cada mistura e cada cadinho comportava aproximadamente 4 briquetes. A Tabela 10 mostra as cargas utilizadas em cada ensaio.

Tabela 10: Cargas utilizadas em cada ensaio.

Ensaio - 01		Ensaio – 02	
Carga	Massa (g)	Carga	Massa (g)
C20	38,573	C025	41,082
C30	39,926	C05	40,042
C50	38,605	C10	37,749
C80	39,529	—	—

Posteriormente, o cadinho era posicionado em uma das extremidades do tubo de alumina do forno e empurrado com uma lança até atingir a região central do tubo. Fechava-se um lado da aparelhagem por meio de uma flange e do outro lado inseria-se o dedo frio. O posicionamento do dedo frio era feito do seguinte modo: empurrava-se o dedo frio até ele encostar no cadinho, e a seguir este era puxado 1 a 2 cm.

Após o posicionamento do dedo frio, iniciava-se a injeção da mistura gasosa dentro do tubo e abria-se a válvula de refrigeração do dedo frio. Então, ligava-se o forno, com o ciclo térmico previamente programado.

Quando a temperatura requerida no ensaio era alcançada, abria-se a flange e com uma lança empurrava-se o cadinho para fora do forno. Depois, com a ajuda de uma garra cada briquete era imerso dentro de um recipiente contendo álcool. O álcool foi utilizado para promover um rápido resfriamento das amostras para dificultar a decomposição do  $C_3S$ . Em alguns casos, quando os briquetes eram colocados nos recipientes o álcool pegava fogo. Quando isto acontecia, utilizava-se um extintor de  $CO_2$ , ou abafava-se o recipiente até o fogo se apagar.

Notou-se que existia um certo tempo na qual os briquetes poderiam ficar imersos no álcool sem se hidratarem demasiadamente, porém, como estavam sendo utilizados briquetes de pelo menos 3 misturas diferentes em cada ensaio,

era difícil se estabelecer um tempo certo para retirada dos briquetes e impedir que eles se hidratassem. Assim, todas as amostras foram colocadas em recipientes de vidro para serem secadas e mantidas em uma estufa à 60 °C.

O material condensado no dedo frio foi raspado com uma colher de plástico e repassado para um papel de filtro de massa conhecida. A Tabela 11 apresenta as amostras obtidas nos ensaios com as cargas na forma de briquetes.

Tabela 11: Amostras obtidas nos ensaios.

Ensaio	Carga	Amostra
01	C20, C30, C50, C80	AC20, AC30, AC50, AC80 DF01
02	C025, C05, C10	AC025, AC05, AC10 DF02

## 6.7 Caracterização dos produtos

Para a caracterização dos produtos obtidos do ensaio de clinquerização foram realizados ensaios de análise química das amostras de clínquer e das amostras do material condensado no dedo frio. A técnica utilizada para a análise química dos produtos foi a de fluorescência de raios-X.

## 7. Resultados e Discussão

### 7.1 Caracterização da farinha

Os resultados para caracterização da farinha utilizados neste trabalho foram: análise química, ensaio granulométrico, e análise térmica.

#### Análise química

Os resultados da análise química da farinha por absorção atômica encontram-se na tabela 12<sup>(42)</sup>.

Tabela 12: Resultado da análise química da farinha<sup>(42)</sup>.

Elemento	Teor
Al	1,45%
Ca	25,30%
Fe	1,18%
Si	6,75%
Mg	1,74%
Cr	21ppm
Ni	57,7ppm
Zn	41,7ppm
Pb	Traços

A análise elementar foi convertida para óxidos e carbonatos, obtendo-se os resultados da Tabela 13 e 14<sup>(42)</sup>.

#### Cálculo para as conversões das análises químicas elementares para óxidos e carbonatos

O procedimento utilizado para conversão de óxidos e carbonatos dos elementos foi feito da seguinte maneira, exemplificado para o óxido de cálcio:

% Ca → % CaO

$$\% \text{CaO} = \frac{\% \text{Ca} \times \text{MM CaO}}{c \times \text{MA Ca}}$$

onde: MM CaO: massa molecular do CaO;

MA Ca: massa atômica do Ca;

c: índice estequiométrico ( no caso do cálcio c =1 );

A soma das porcentagens dos óxidos calculada dessa forma não totaliza 100%. Assim, fez-se uma normalização destes resultados dividindo-se os valores encontrados no procedimento acima pela soma das porcentagens de óxidos. Como na farinha o cálcio e o magnésio encontram-se na forma de carbonatos, também foi feita uma conversão para esses elementos.

Tabela 13: Análise na forma de óxidos<sup>(42)</sup>.

Oxidos	Teor (%)
CaO	61,93
SiO <sub>2</sub>	25,27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,79
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,95
MgO	5,05

Tabela 14: Análise na forma de carbonatos<sup>(42)</sup>.

Composto	Teor (%)
CaCO <sub>3</sub>	71,72
SiO <sub>2</sub>	16,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,92
MgCO <sub>3</sub>	6,85

### Ensaio granulométrico

Os resultados do ensaio granulométrico mostrando a massa de farinha retida em cada peneira e a frequência acumulada encontram-se na Tabela 15<sup>(42)</sup>.

Tabela 15: Resultado do ensaio granulométrico da farinha<sup>(42)</sup>.

Classe (mm)	Massa (g)	Frequência Acumulada (%)
-0,037	3,18	3,21
-0,045 +0,037	0,69	3,90
-0,053 +0,045	25,69	30,03
-0,075 +0,053	44,30	74,72
-0,106 +0,075	9,19	83,99
+0,106	15,87	100,00

### Análise térmica

Na curva DTA da farinha foram encontrados picos endotérmicos a 798,1; 901,0; 1332,5 e 1352,1°C e picos exotérmicos a 491,2; 567,1; 580,6 e 1280, 5 °C<sup>(42)</sup>. A Figura 10 mostra a curva DTA da farinha<sup>(42)</sup>.

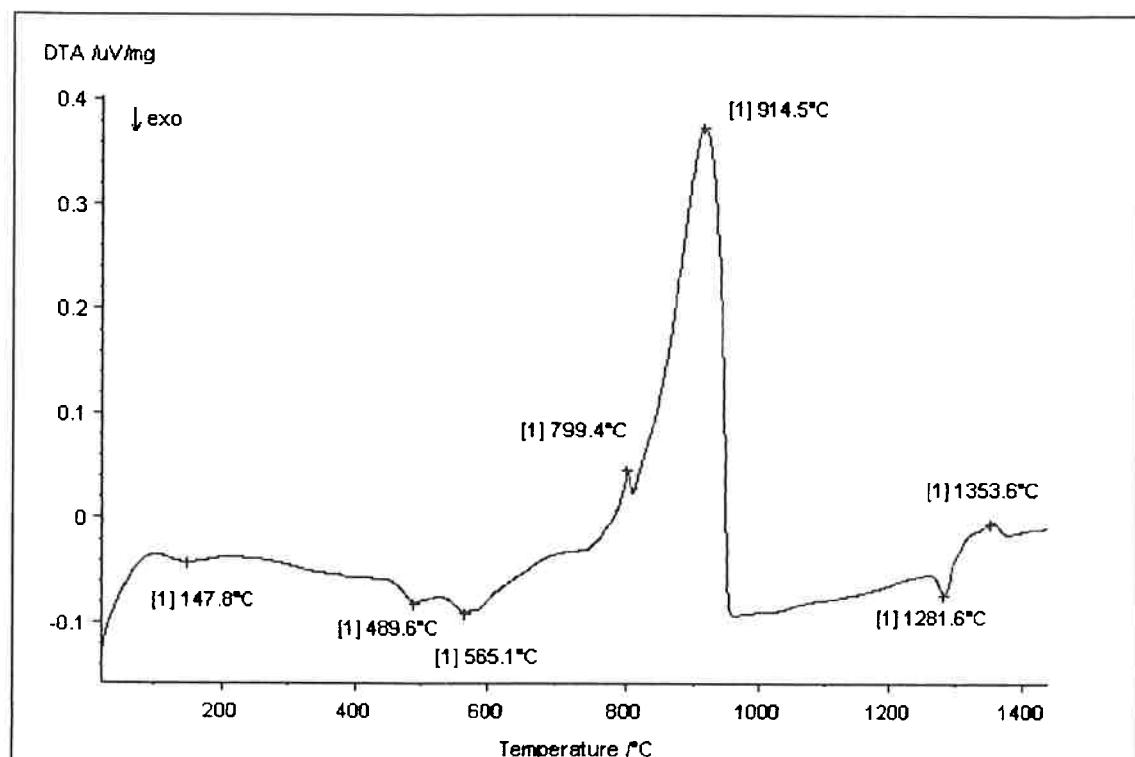


Figura 10: Curva DTA da farinha<sup>(42)</sup>.

Os picos endotérmicos a 798,1 e 901,0 °C são referentes à decomposição de carbonatos de magnésio e cálcio, respectivamente. O pico exotérmico a 1280,5 °C foi associado à formação de belita ( $\text{C}_2\text{S}$ ) e o picos endotérmicos a 1332,5 e 1352,1°C foram associados à formação de líquido e de cristais de alita ( $\text{C}_3\text{S}$ )<sup>(35)</sup>. Nas curvas TG e DTG da farinha, durante o aquecimento, foram detectados 4 eventos de 1,84; 4,04; 29,61 e 0,73 % relativos a perda de massa. As máximas taxas de decomposição foram detectadas à 795,5 e 898,5 °C<sup>(42)</sup>. As curvas TG e DTG da farinha são mostradas na Figura 11<sup>(42)</sup>.

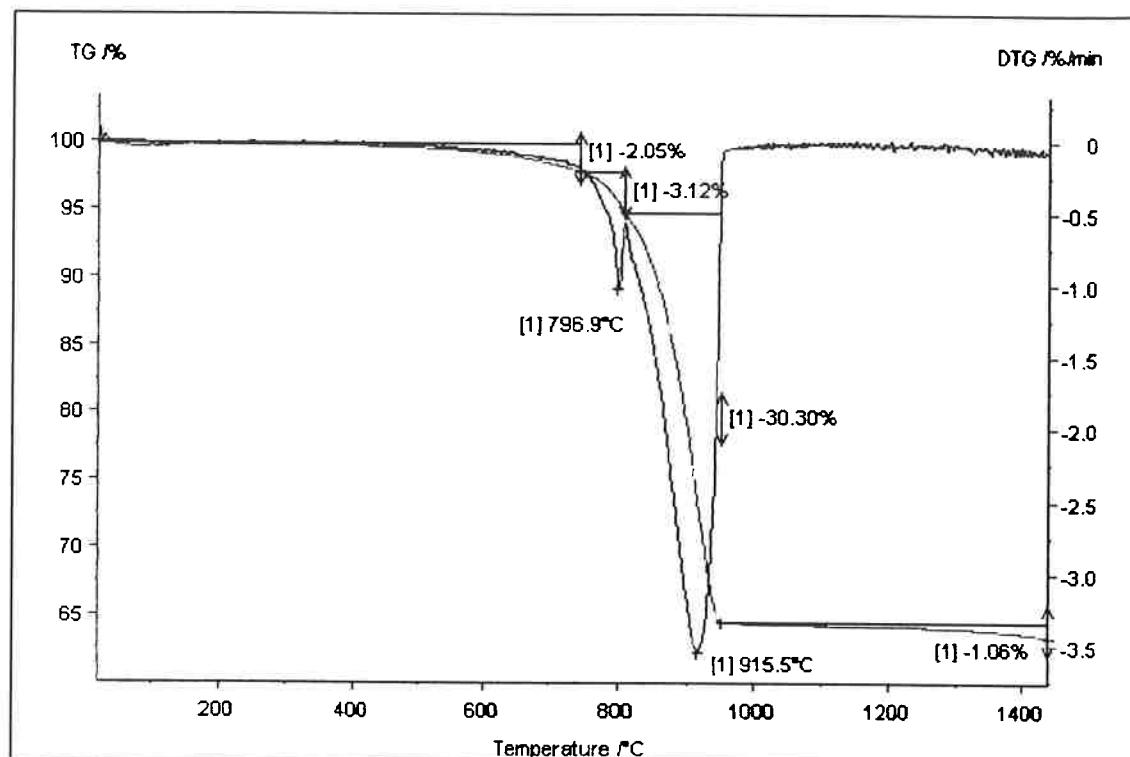


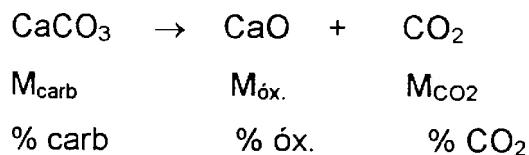
Figura 11: Curvas TG/DTG da farinha<sup>(42)</sup>.

A perda de massa do evento de 1,84% foi associada à evaporação das águas livres e cristalizadas. As perdas de massa dos eventos de 4,04 e 29,61% são referentes à decomposição dos carbonatos de magnésio e de cálcio, respectivamente. E a perda de massa final de 0,73% é referente à evaporação de haletos<sup>(28)</sup>. A perda de massa total no ensaio foi de 36,22%.

#### Cálculo da perda de massa por decomposição dos carbonatos de cálcio e magnésio

Para verificar a coerência dos valores obtidos pelo ensaio termogravimétrico, foi calculada a perda de massa relativa à decomposição dos carbonatos de cálcio e magnésio, levando-se em conta que todo o Ca e todo o Mg estão na forma de carbonatos na farinha.

O procedimento de cálculo foi feito da seguinte maneira:



onde:  $M_{\text{carb}}$  é massa molecular do carbonato,

$M_{\text{CO}_2}$  é a massa molecular do  $\text{CO}_2$ ,

$M_{\text{ox.}}$  é a massa molecular do óxido.

Pegando os valores das porcentagens de carbonatos normalizada (Tabela 14) e substituindo estes valores na fórmula acima tem-se:

- para o carbonato de cálcio:

$$\% \text{ CO}_2 = 71,72\% \times \frac{44}{100,8}$$

$$\% \text{ CO}_2 = 31,3\%$$

- para o carbonato de magnésio:

$$\% \text{ CO}_2 = 6,85\% \times \frac{44}{84,31}$$

$$\% \text{ CO}_2 = 3,6\%$$

Portanto a perda total devido à decomposição de carbonatos é de 34,9%.

A Tabela 16 mostra a comparação entre os valores de perda de massa obtidos pelo ensaio termogravimétrico e os valores de perda de massa calculados a partir dos dados da análise química.

Tabela 16: Valores encontrados para perda de massa devido a decomposição de carbonatos pelo ensaio termogravimétrico e pelos resultados da análise química.

Ensaio	Perda de massa (%)		
	Decomp. MgCO <sub>3</sub>	Decomp. CaCO <sub>3</sub>	Soma
Termogravimétrico	4,04	29,61	33,65
Análise Química	3,6	31,3	34,9

As pequenas diferenças encontradas podem ser atribuídas à imprecisão da medida de análise química e também pela forma do cálculo referentes as perdas de massa da TG, uma vez que a decomposição dos carbonatos de Ca e Mg ocorrem praticamente simultaneamente, havendo uma sobreposição da perda de massa do carbonato de cálcio com a do carbonato de magnésio.

## 7.2 Caracterização do resíduo

Para a caracterização do resíduo foram feitos os seguintes ensaios: análise química, ensaio para determinação do tempo de secagem, ensaio granulométrico e análise térmica.

### Análise química

A técnica utilizada na análise química do lodo em estudo foi a de fluorescência de raios-X. Os resultados desta análise encontram-se na Tabela 17.

Tabela 17: Análise química do resíduo por fluorescência de raios-X.

Elemento	Teor (%)
Mg	2.77
Al	2.331
Si	9.022
P	0.127
S	0.78
Cl	0.013
K	0.594
Ca	43.187
Ti	0.154
Cr	0.144
Mn	0.081
Fe	1.877
Ni	1.22
Cu	2.41
Zn	0.034
Sr	0.207
Zr	0.016
Sn	0.119

### Tempo de Secagem

Para a determinação do tempo de secagem da lama, pesou-se 99g de resíduo sobre um vidro de relógio de massa conhecida. A seguir, ambos foram colocados em uma estufa a 60 °C, sendo pesados periodicamente até não apresentarem mais uma perda de massa significativa. Com estes dados, foi construído a curva da Figura 12.

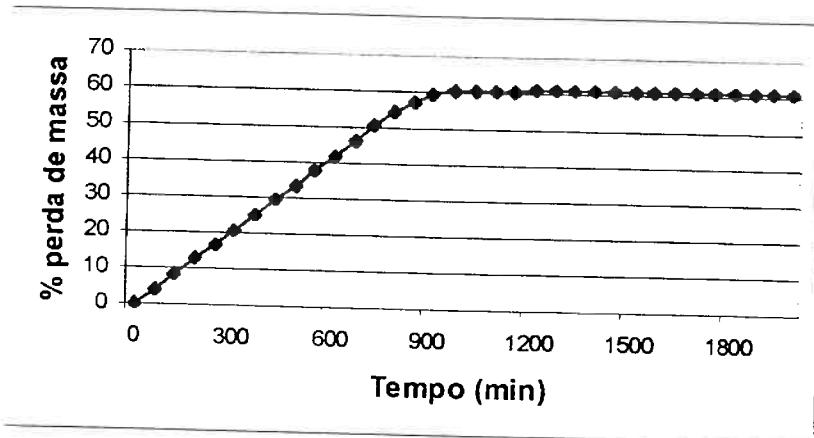


Figura 12: Curva da perda de água do resíduo em estufa a 60°C.

Na Figura 12 pode-se observar que o tempo de secagem do lodo úmido é de aproximadamente 900 minutos e que a água livre representa 61% de seu peso.

### Ensaio granulométrico

O ensaio granulométrico foi realizado com o lodo seco e moido. As massas retidas em cada classe e a frequência acumulada são mostradas na Tabela 18.

Tabela 18: Resultado do ensaio granulométrico do resíduo.

Classes	Massa (g)	Frequência Acumulada (%)
-0,053	18,30	19,03
-0,075 +0,053	8,67	28,04
-0,106 +0,075	8,38	36,75
-0,150 +0,106	15,85	53,23
-0,30 +0,15	18,12	72,07
-0,71 +0,30	16,06	88,77
+0,71	10,8	100,00

## Análise Térmica

A figura 13 mostra a curva DTA do lodo. Picos endotérmicos foram encontrados a : 183,0; 373,9; 746,0; 1068,3 e 1172,1°C. Picos exotérmicos apareceram a 311,7; 1298,3 e 1427,3°C . As curvas TG e DTG do lodo durante o aquecimento encontram-se na Figura 14. A perda de massa total do lodo neste ensaio foi de 30,88%.

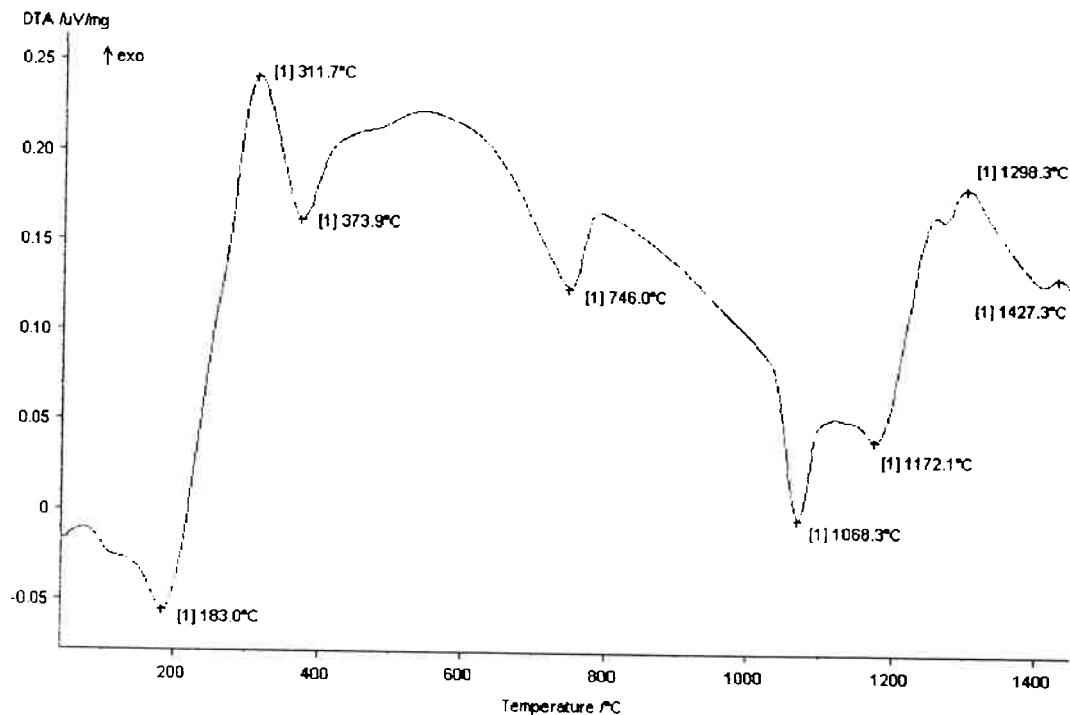


Figura 13: Curva DTA do resíduo.

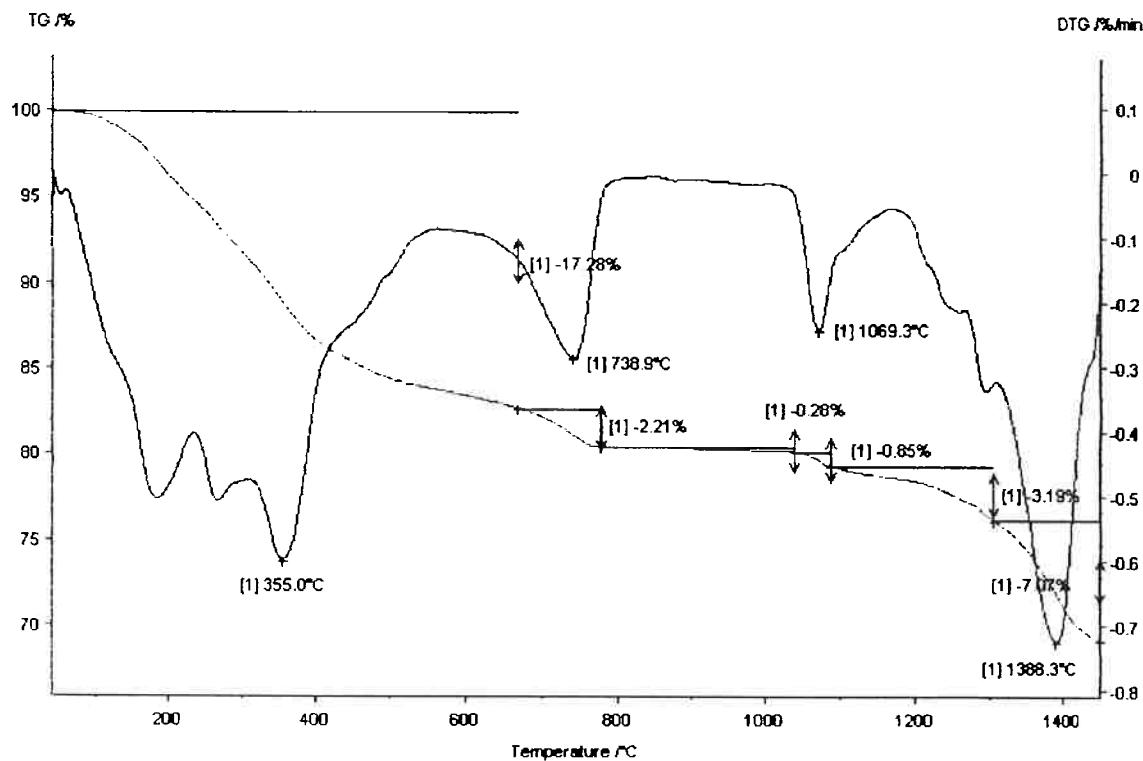


Figura 14: Curvas TG e DTG do resíduo.

## 7.2 Análise Térmica das misturas

Para todas as misturas preparadas foram feitos ensaios de DTA e TG. As Figuras 15 e 16, mostram as curvas DTA das misturas C025 e C30, respectivamente.

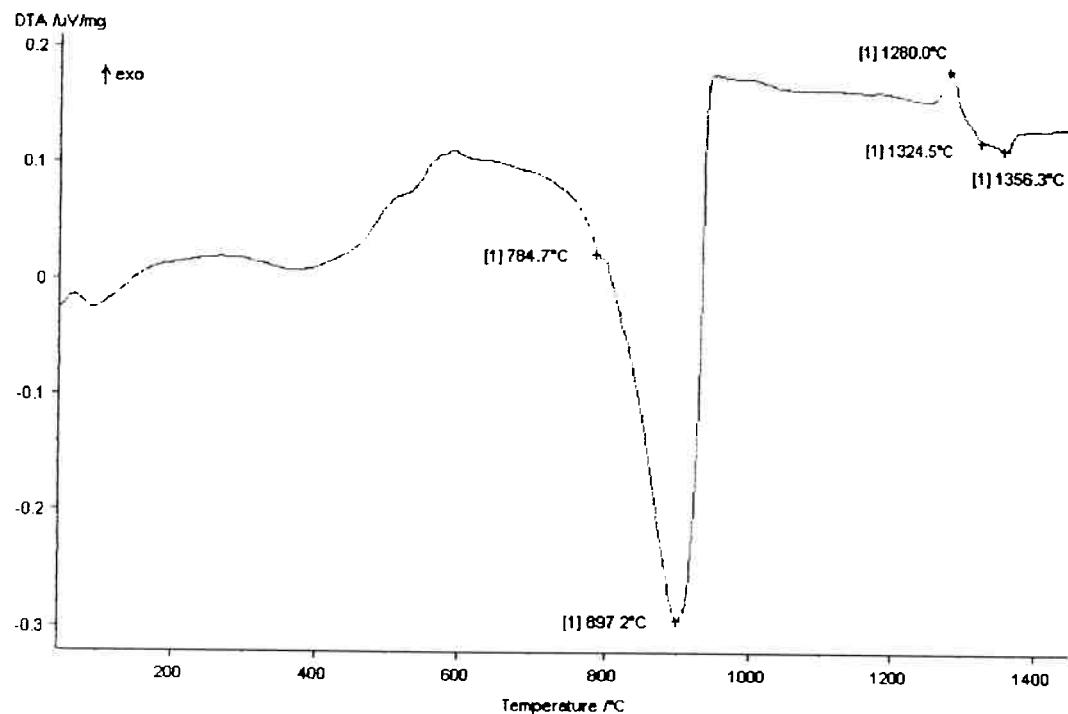


Figura 15: Curva DTA da mistura C025.

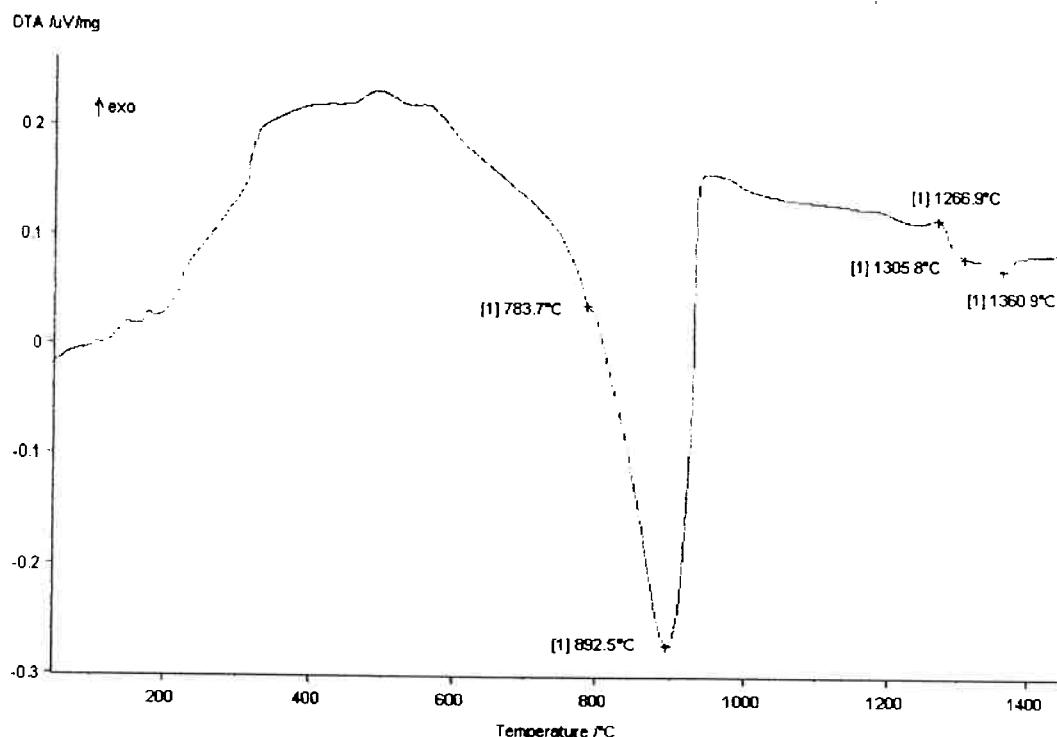


Figura 16: Curva DTA da mistura C30.

As temperaturas das principais reações que ocorrem durante a clinquerização indicadas pelos picos nas curvas DTA são mostradas na Tabela 19.

Tabela 19: Temperaturas das principais reações durante a clinquerização.

Mistura	Temperaturas (°C)				
	Decomp. $MgCO_3$	Decomp. $CaCO_3$	Formação $C_2S$	Formação líquido	Formação $C_3S$
C025	784,7	897,2	1280,0	1324,5	1356,3
C05	797,7	900,7	1277,1	1326,4	1353,5
C10	792,0	909,0	1274,4	1324,4	1357,5
C20	789,7	894,7	1269,5	1313,5	1358,0
C30	783,7	892,5	1266,9	1305,8	1360,9
C50	780,5	881,5	1263,2		
C80	789,8	896,4	1260,8		

Pode-se notar de acordo com a Tabela 19 que as temperaturas de formação de  $C_2S$  diminuem com o aumento da quantidade de resíduo na farinha, enquanto que as temperaturas de formação de fase líquida mantêm-se praticamente constantes para adições de até 1% de resíduo. As temperaturas de formação de  $C_3S$  aumentaram com a adição de resíduo, com exceção para a mistura C05. Nas misturas C50 e C80, as temperaturas de formação de líquido e de  $C_3S$  não puderam ser detectadas. As Figuras 17 e 18 mostram o efeito da adição de lodo nas temperaturas de formação de  $C_2S$  e  $C_3S$ , respectivamente.

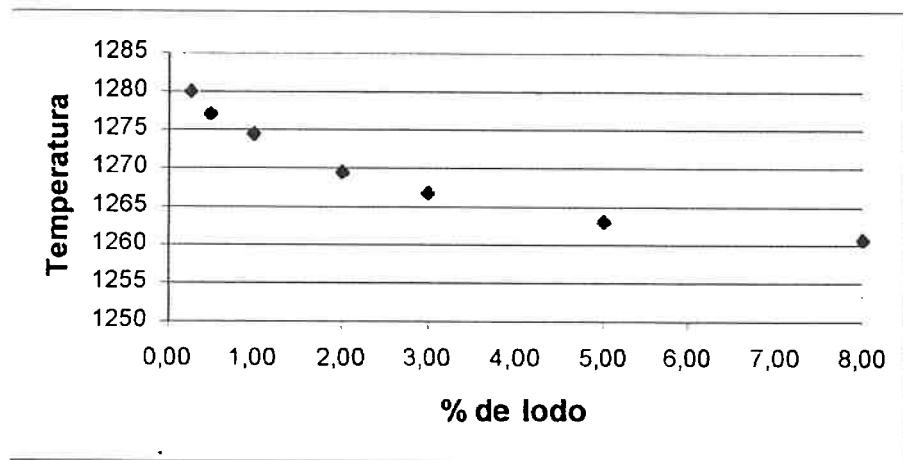


Figura 17: Influência da adição de lodo nas temperaturas de formação de C<sub>2</sub>S.

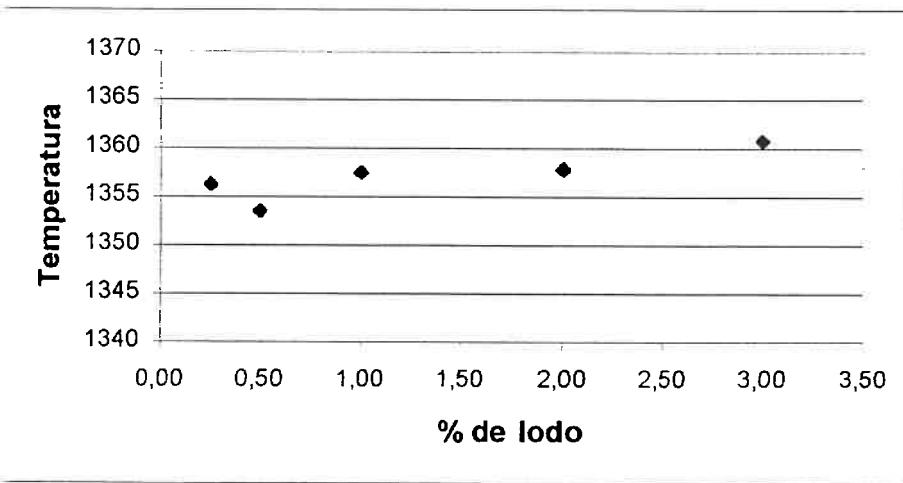


Figura 18: Influência da adição de lodo na temperatura de formação de C<sub>3</sub>S.

A Figura 19 mostra a sobreposição das curvas DTA de todas as misturas, destacando as reações de clinquerização.

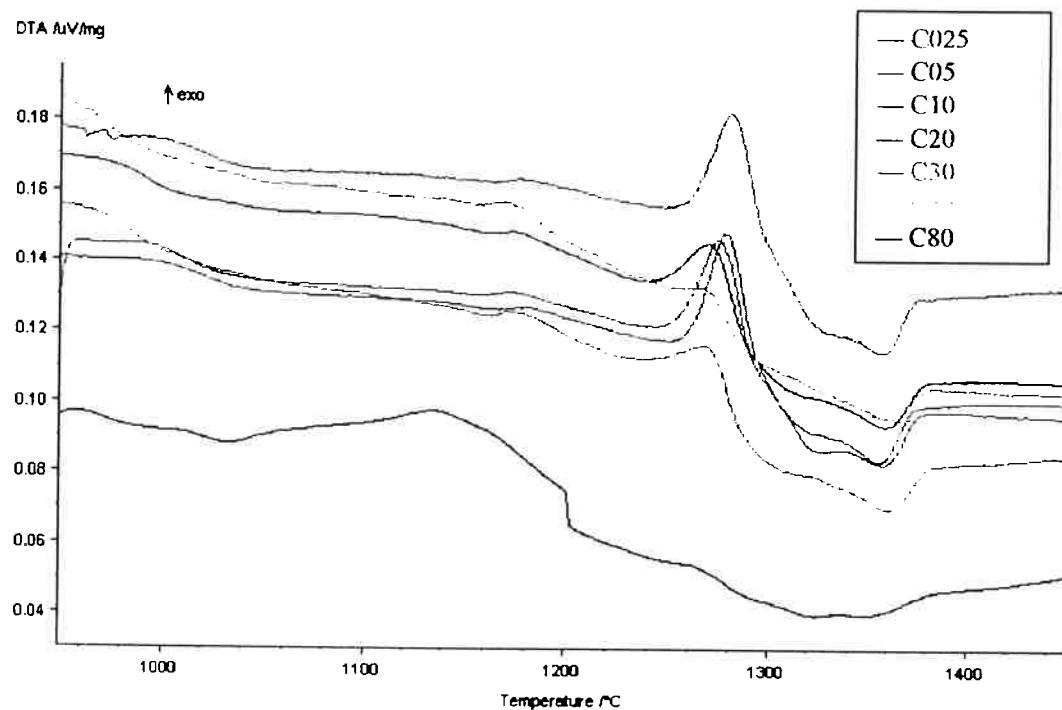


Figura 19: Detalhe das curvas DTA das misturas.

As figuras 20 e 21 mostram as curvas TG/ DTG das misturas C025 e C80, respectivamente. Nessas figuras as perdas de massas estão associadas a 4 eventos principais:

- Perda de massa por evaporação de água livre e estrutual.
- Perda de massa por decomposição do carbonato de magnésio.
- Perda de massa por decomposição do carbonato de cálcio .
- Perda de massa por evaporação de sais.

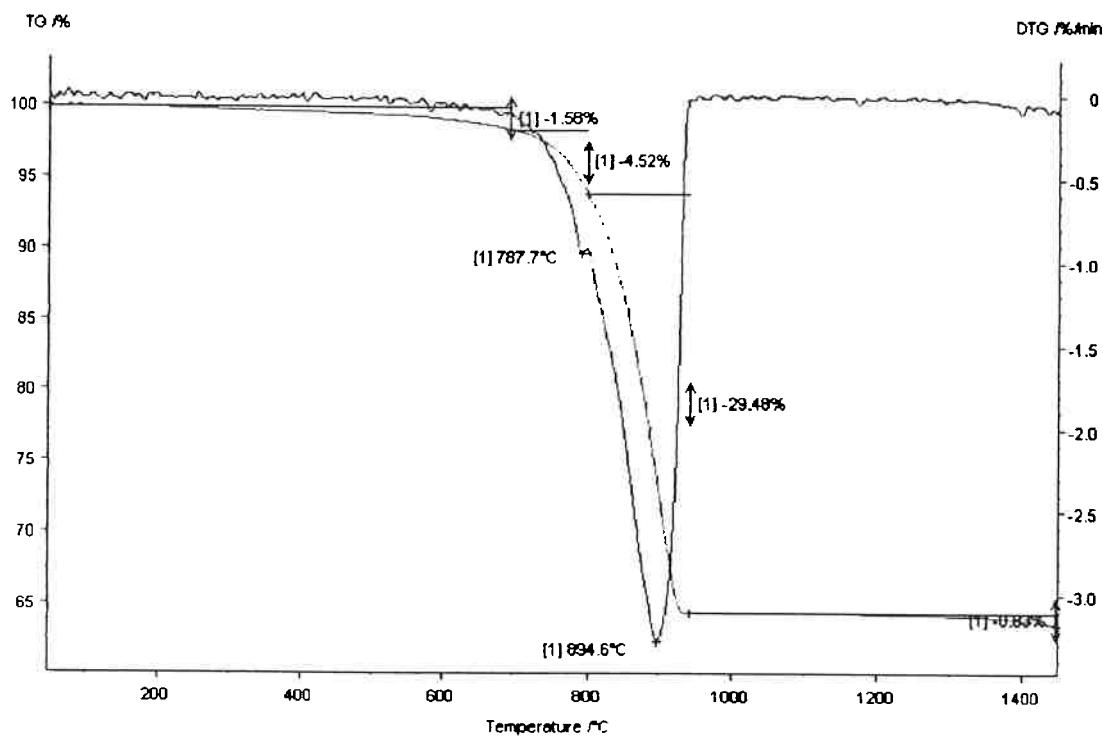


Figura 20: Curva TG/DTG da mistura C025.

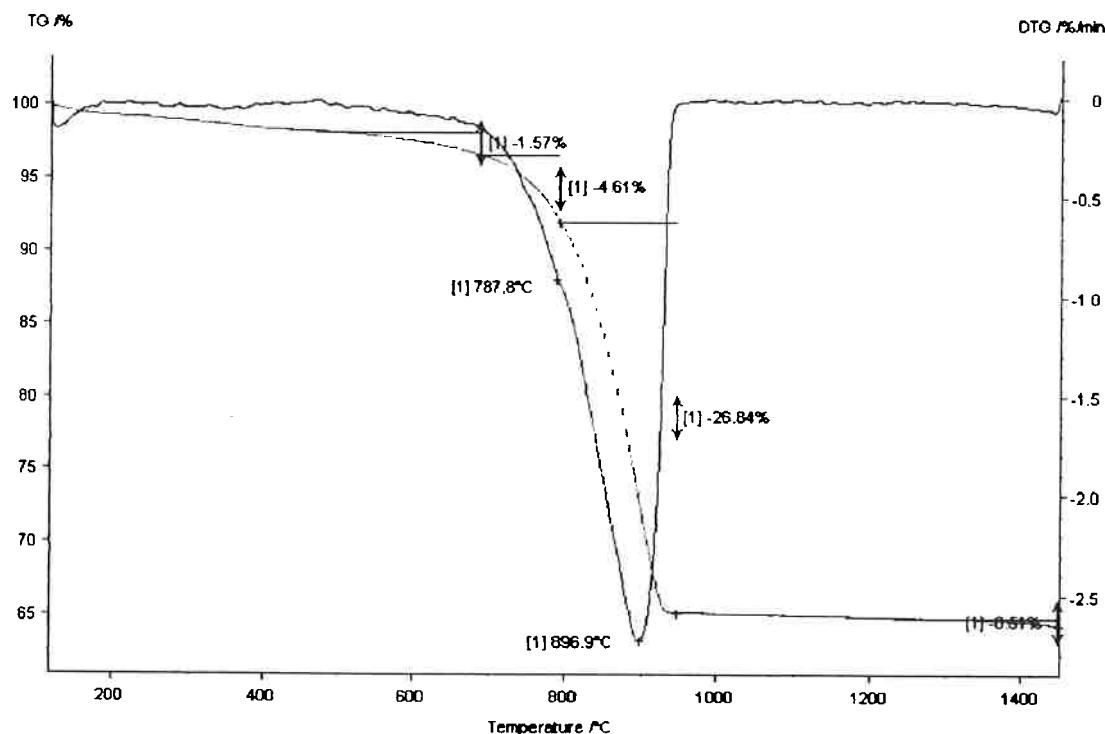


Figura 21: Curva TG/DTG da mistura C80.

As perdas de massa de cada uma das misturas estão tabeladas na Tabela 20. A mistura C80 apresentou uma perda de massa ligeiramente menor que as demais misturas. Na Figura 22 foi feita uma sobreposição das curvas TG. Pode-se notar que todas as misturas apresentaram curvas de TG semelhantes.

Tabela 20: Perdas de massa das misturas encontradas nos ensaios de TG/DTG.

Mistura	Perda de massa (%)				
	Evapor. Água	Decomp. $MgCO_3$	Decomp. $CaCO_3$	Evapor. Sais	Total
C025	1,58	4,52	29,48	0,63	36,21
C05	1,37	4,28	29,34	0,53	35,52
C10	1,97	3,97	29,21	0,55	35,15
C20	1,96	3,86	28,39	0,64	34,85
C30	2,03	4,47	28,12	0,63	35,25
C50	1,76	4,72	27,95	1,13	35,56
C80	1,57	4,61	26,84	0,51	33,53

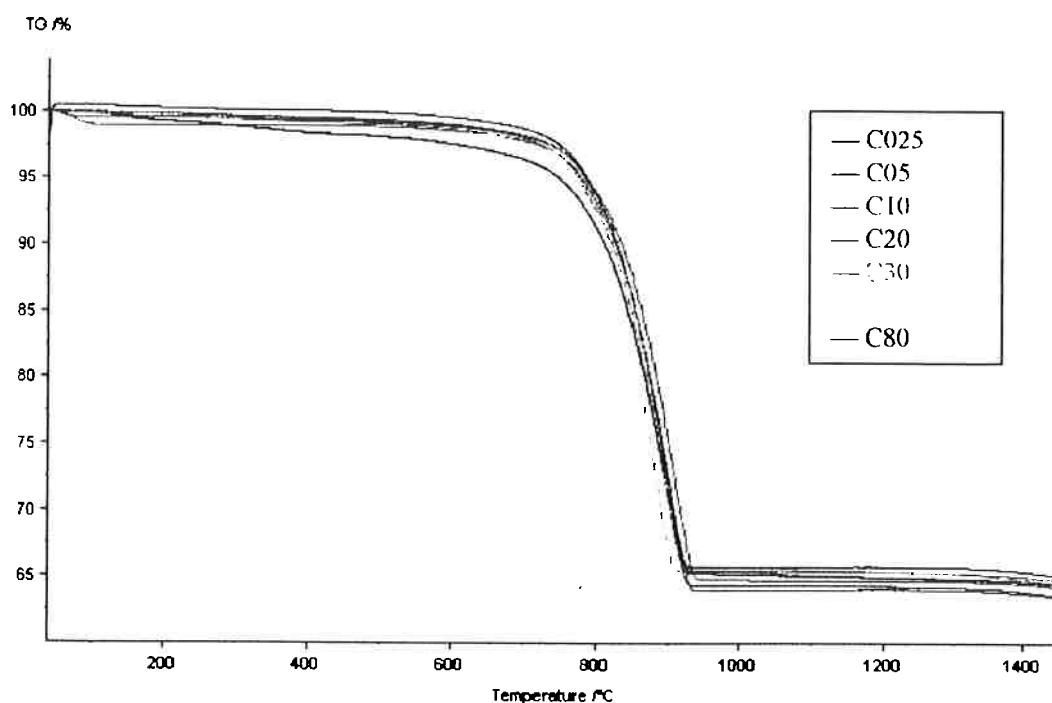


Figura 22: Sobreposição das curvas TG de todas as misturas.

## 7.4 Caracterização dos produtos

Os produtos obtidos das experiências de clinquerização foram: amostras coletadas no dedo frio e amostras de clínquer contendo diferentes concentrações de resíduo (Tabela11). A técnica utilizada para caracterização dos produtos foi a análise química por fluorescência de raios-X.

### Análise Química

A Tabela 21 mostra os resultados da análise química por fluorescência de raios-X das amostras de clínquer contendo diferentes adições de resíduo.

Os resultados da análise química da amostra AC30 e principalmente da amostra AC80 apresentaram uma discrepância em relação aos demais valores, e podem ser considerados erros experimentais. Os resultados da amostra AC80 não foram levados em conta para análises posteriores.

Tabela 21: Análise química das amostras de clínquer produzidas.

	AC025	AC05	AC10	AC20	AC30	AC50	AC80
MgO	4,74	4,99	4,82	4,55	4,60	4,42	1,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,81	4,53	4,25	3,97	4,05	4,60	0,59
SiO <sub>2</sub>	20,1	20,6	19,5	18,7	19,2	18,5	2,60
CaO	63,9	64,3	65,5	65,1	65,1	63,5	23,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,99	2,71	2,67	2,65	2,73	2,71	2,42
NiO	0,05	0,12	0,18	0,59	0,37	0,85	15,6
CuO	0,11	0,20	0,39	1,24	0,84	1,90	33,8
Outros	3,3	2,55	2,69	3,2	3,11	3,52	20,07

A Figura 23 mostra o efeito da adição de resíduo sobre a concentração de óxido de níquel no clínquer, enquanto que a Figura 24 mostra o mesmo efeito sobre a concentração de óxido de cobre. Nota-se que para as concentrações de resíduo utilizadas não há saturação de níquel ou cobre no clínquer.

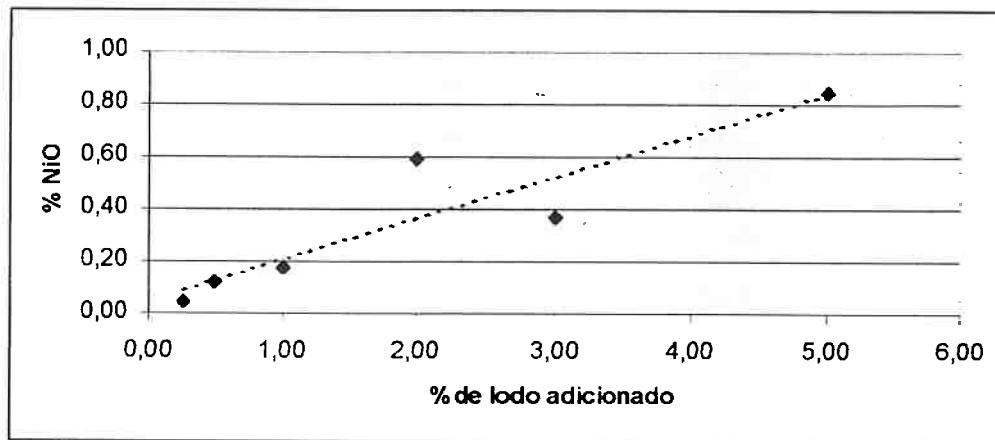


Figura 23: Curva da concentração de NiO no clínquer em função da adição do lodo.

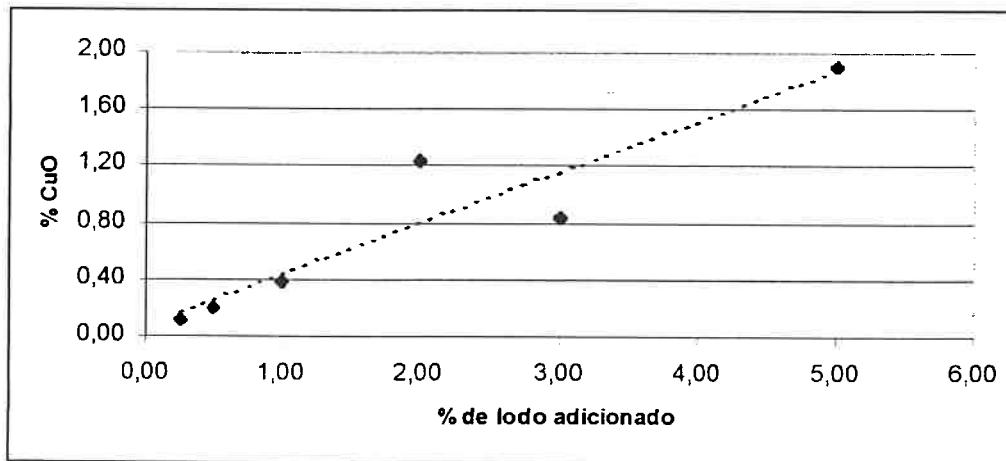


Figura 24: Curva da concentração de CuO no clínquer em função da adição do lodo.

Os resultados da análise química por fluorescência de raios-X das amostras condensadas no dedo frio encontram-se na Tabela 22 .

Tabela 22: Análises químicas das amostras coletadas no "dedo frio".

Ensaio – 01		Ensaio – 02	
DF01		DF02	
Elemento	( % )	Elemento	( % )
Na	4,39	Na	5,88
Mg	—	Mg	0,30
Al	0,02	Al	0,08
Si	—	Si	0,15
P	0,03	P	0,09
S	1,85	S	9,68
Cl	47,0	Cl	36,9
K	43,7	K	42,3
Ca	0,08	Ca	0,41
Cr	0,06	Cr	0,20
Cu	1,25	Cu	3,03
Br	0,20	Br	0,11
Rb	0,38	Rb	0,16
Sr	0,03	Sr	—
Cs	<<	Cs	—
Tl	0,73	Tl	0,28
Pb	0,19	Pb	0,41

A amostra DF02 coletada no "dedo frio" apresentou uma quantidade de material muito pequena, cerca de aproximadamente 0,004g. Essa quantidade de material não é suficiente para se fazer uma análise química muito precisa. Assim, para efeito de cálculo e tendo-se me vista uma maior segurança dos resultados utilizou-se somente os valores da análise química da amostra DF01.

Pelo resultado da amostra DF01 percebe-se que a quantidade de cobre emitida é muito pequena, pois a massa da amostra coletada no ensaio-01 era cerca de 1600 vezes menor que a massa carregada no forno. A quantidade de níquel sequer foi detectada pela análise química, podendo-se admitir que não houve emissão do níquel, ou seja, a incorporação do níquel ao clínquer foi de 100%.

Considerando a concentração de Cu no dedo frio e as massa carregadas do ensaio - 01, pode-se calcular a incorporação de cobre no clínquer. Efetuando-se os cálculos chega-se a um valor de emissão correspondente a 0,699 % do total de Cu presente na carga e, portanto a incorporação de Cu foi superior a 99,3%. O

memorial de cálculo encontra-se no Anexo A. Há de se fazer ainda duas considerações diante desses valores: as cargas do ensaio – 01 apresentavam os maiores teores de resíduo e, o material do “dedo frio” era feito de cobre; ou seja, a incorporação pode ter sido muito maior que o valor calculado. De qualquer maneira a incorporação de 99,3 % já pode ser considerada muito satisfatória.

Pelos dados da Tabela 22, pode-se notar também que as concentrações dos elementos cloro, potássio e sódio excedem 90% do material coletado no “dedo frio”. Acredita-se que o potássio e o sódio evaporaram em grande parte na forma de KCl e NaCl, os quais possuem temperaturas de evaporação próximas das temperaturas finais de produção de clínquer.

O enxofre identificado na análise química das amostras coletadas do “dedo frio” muito provavelmente é devido a evaporação de SO<sub>2</sub>, o qual pode ser produto da decomposição de sulfatos presentes nas cargas.

## **8. Conclusões**

Dos resultados obtidos pelos ensaios relatados nesse trabalho foram feitas as seguintes conclusões:

1. O lodo galvânico proveniente da indústria de galvanoplastia, o qual continha como principais elementos de restrição o cobre e o níquel, possui aproximadamente 61% de água livre.
2. Durante o aquecimento até 1450°C, o lodo galvânico seco apresenta uma perda de massa total de 30,88%.
3. As adições de lodo galvânico seco até 3% da carga não alteraram significativamente as temperaturas de início de formação da belita ( $C_2S$ ), da alita ( $C_3S$ ), e de fase líquida; e dessa forma não afetam o processo de clinquerização.
4. No processo de clinquerização pode se considerar que houve uma incorporação de 100% de níquel no clínquer, enquanto que o cobre apresentou uma retenção de aproximadamente 99,3%.

## Anexo A

Para o cálculo da incorporação de cobre no clínquer, considerando as cargas utilizadas no ensaio – 01 (Tabela 10) e a concentração de cobre no “dedo frio” de 1,25%, realizou-se o seguinte procedimento:

a) Massa de cobre na carga

$$m_{Cu} \text{ na carga} = m_{far} \times \% \text{ Cu na farinha} + m_{lodo} \times \% \text{ Cu no lodo}$$

onde:  $m_{Cu}$  = massa de cobre

$m_{far}$  = massa de farinha

$m_{lodo}$  = massa de lodo adicionado à farinha

A % de Cu na farinha (da ordem de ppm) pode ser desprezada pois não influenciará significativamente nos cálculos. Assim, a fórmula fica simplificada da seguinte forma:

$$m_{Cu} \text{ na carga} = m_{carga} \times \% \text{ de lodo adicionada \% Cu no lodo}$$

onde:  $m_{carga}$  = massa da carga

Como foram utilizadas 4 misturas diferentes na carga, tem-se:

$$m_{Cu} \text{ na carga C20} = m_{C20} \times 0,02 \times 0,0241 = 38,57 \times 0,02 \times 0,0241 \quad (I)$$

$$m_{Cu} \text{ na carga C30} = m_{C30} \times 0,03 \times 0,0241 = 39,93 \times 0,03 \times 0,0241 \quad (II)$$

$$m_{Cu} \text{ na carga C50} = m_{C50} \times 0,05 \times 0,0241 = 38,60 \times 0,05 \times 0,0241 \quad (III)$$

$$m_{Cu} \text{ na carga C80} = m_{C80} \times 0,08 \times 0,0241 = 39,53 \times 0,08 \times 0,0241 \quad (IV)$$

Portanto:

$$m_{Cu} \text{ total na carga} = (I) + (II) + (III) + (IV)$$

$$m_{Cu} \text{ total na carga} = 0,17 \text{ g}$$

b) Massa de cobre no dedo frio

$$m_{Cu} \text{ no "dedo frio"} = m_d \times \%Cu \text{ no dedo frio}$$

onde:  $m_d$  = massa do material condensado no dedo frio = 0,095 g

Portanto:

$$m_{Cu} \text{ no "dedo frio"} = 0,095 \times 0,0125$$

$$m_{Cu} \text{ no "dedo frio"} = 0,00119 \text{ g}$$

c) Incorporação do cobre no clínquer

Considerando:

$$\text{Emissão} = \frac{m_{Cu} \text{ no "dedo frio"}}{m_{Cu} \text{ total na carga}}$$

$$\text{Emissão} = 0,00699 = 0,7\%$$

Assim, a incorporação de cobre será de 99,3 %.

## Referências Bibliográficas

1. ROCA, A. C. C. Resíduos Sólidos Industriais. 2<sup>a</sup> edição, São Paulo, CETESB, 1993. P.31, 69-70.
2. DEMPSEY, C. R. & OPPELT, E. T. Incineration of hazardous waste: A critical review update. Air & Waste, vol. 43, pp.25-73, January, 1993.
3. HILLS, C. D., et al. Early heat of hydration during the solidification of a metal plating sludge. Cement and Concrete Research, vol. 22, p. 822-832, 1992.
4. LIN, T., et al. Mechanisms of metal stabilization in cementitious matrix: Interaction of Tricalcium Aluminate and Copper Oxide/Hidroxide. Environ. Sci Technol., vol. 27, nº 7, p.1312-1318, 1993.
5. OMOTOSO, O. E., IVEY, D. G. & MIKULA, R. Hexavalent chromium in tricalcium silicate – Part I Quantitative X-ray diffraction analysis of crystalline hidration products. Journal of Materials Science, vol. 33, p. 507-513, 1998.
6. ROY, A. & EATON, H. C. Solidification/stabilization of a synthetic electroplating waste in lime-fly ash binder. Cement and Concrete Research, vol. 22, p. 589-596, 1992.
7. CARTIEDGE, F. K., et al. Immobilization mechanisms in solidification/stabilization of Cd and Pd salts using Portland cement fixing agents. Environ. Sci. Technol., vol.24, nº 6, p. 867-873, 1990.
8. ROSSETTI, V. A. & MEDICI, F. Inertization of toxic metals in cement matrices: effects on hydration, setting and hardening. Cement and Concrete Research, vol. 25, nº 6, p. 1147-1152, 1995.
9. YOUSUF, M., et al. Chemical and physical effects of sodium lignosulfonate superplasticizer on the hydration of Portland cement and solidification/stabilization consequences. Cement and Concrete Research, vol. 25, nº 3, p. 671-682, 1995.
10. GLASSER, F. P. Progress in the immobilization of radioactives wastes in cement. Cement and Concrete Research, vol. 22, nº 2/3, p. 201-216, 1992.

11. OMOTOSO, O. E., IVEY, D. G. & MIKULA, R. Hexavalent chromium in tricalcium silicate – Part II Effects of Cr<sup>IV</sup> on the hydration of tricalcium silicate. Journal of Materials Science, vol. 33, p. 515-522, 1998.
12. PELINO, M., et al. Re-utilization of zinc-hydrometallurgical wastes and granite muds for production of glass ceramic materials. Proceedings of the XX IMPC, p. 597-605, Aachen, 21-25 setembro, 1997.
13. IONESCU, D., MEADOWCROFT, T. R. & BARR, P. V. Glassification of EAF dust: The limits for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO content and an assessment of leach performance. Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 36, nº 4, p. 269-281, 1997.
14. THEODORE, L. & REYNOLDS, J. Introduction to hazardous waste incineration. 1<sup>a</sup> edição, John Wiley & Sons Inc., USA, 1987, p. 3-17, 264-266.
15. MANTUS, E., K. Resíduos Perigosos como combustível complementar. Saneamento Ambiental, nº 33, p. 40-45.
16. PIZANT, J. & GAUTHIER, J. C. Burning alternative fuels in rotary kilns. Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, nº 826, p. 179-187, 1997.
17. MARCIANO Jr., E., KIHARA, Y. & ESPER, M. W. A questão ambiental no setor cimenteiro. 4º Congresso Brasileiro de Cimento, vol. 2, p. 467-486, ABCP, São Paulo, 25-29 de novembro de 1996.
18. BARROS, A. M., et al. Co-processamento de resíduos industriais em fornos de cimento - Fundamentos, aspectos jurídicos e estudos futuros. 4º Congresso Brasileiro de Cimento, vol. 3, p 201-207, ABCP, São Paulo, 25-29 de novembro de 1996.
19. CARRIE, Y. Cement kiln recycling na industrial solution to an environmental issue. Advances instrumentations Control, 51, p.383-392, 1996.
20. CARVALHO, V. O., SILVA, R. J. & MENON, G. J. Possibilidade de co-processamento de resíduos em fornos rotativos de fábricas de cimento. 4º Congresso Brasileiro de cimento., vol. 2, p. 393-412, ABCP, São Paulo, 25-29 de novembro de 1996.
21. BOATENG, A. A. & SKEETE, D. A. Incineration of rice hull for use as a cementitious material: the Guyana experience. Cement and Concrete Research, vol. 20, nº 5, p. 795-802, 1990.

22. ERNSTBRUNNER, L. & STEIN, W. Use of residue from paper processing as secondary raw material. Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, nº 808, p. 172-175, 1994.
23. MAGANHA, M. F. B., et al. O co-processamento como alternativa para a destinação de resíduos. 4º Congresso Brasileiro de Cimento, vol. 2, p. 431-446, ABCP, São Paulo, 25-29 de novembro de 1996.
24. MANTUS, E. K. All fired up: Burning hazardous waste in cement kilns. Environmental Toxicology International & The Combustion Research Institute, Seattle, 1992.
25. LEA, F. M. The Chemistry of Cement and Concrete. 3ª edição, Chemical Publishing, New York, 1970.
26. SPRUNG, S. Technological Problems in Pyroprocessing Cement Clinker: Cause and Solution. Beton-Verlag, Düsseldorf, 1985.
27. TAYLOR, H. F. W. Cement Chemistry. 2ª edição, Academic Press. London, 1992.
28. HANSSON, C. M. Concrete: The Advanced Industrial Material of the 21<sup>st</sup> Century. Mettallurgical and Materials Transactions, vol 26<sup>A</sup>, 1995. P. 1321-1341.
29. SCHLACKENATLAS. Düsseldorf, Verlag Stahleisen, 1981, p. 57.
30. ROSENQVIST, T. Principles of Extractive Metallurgy. 2ª edição, McGraw-Hill, 1983, p. 296.
31. LEVIN, E. M., et al. Phase Diagrams for ceramists. vol. 1, The American Ceramic Society, Ohio, 1964.
32. PERAY, K. E. The Rotary Cement Kiln. 2ª edição, Chemical Publishing, New York, 1986.
33. MURAT, M. & SORRENTINO, F. Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn. to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement. Cement and Concrete Research, vol.26, nº 3, p.377-385, 1996.
34. KAKALI, G., KASSELOURI, V. & PARISSAKIS, G. Investigation of the effect of Mo, Nb, W and Zn oxides on the formation of Portland cement clinker. Cement and Concrete Research, vol. 25, nº 1, p. 79-85, 1995.

35. GLASSER, F. P. The burning of Portland Cement. In: HEWLETT, P. C. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. 4<sup>a</sup> edição, Arnold, Grã-Bretanha, 1988, p. 201-228.
36. FIERENS, P. & VERHAEGEN, J-P. Structure and reactivity of chromium-doped tricalcium silicate. Journal of the American Ceramic Society, vol.55, n° 6, p. 309-312, 1972.
37. JACKSON, P. J. Portland Cement: Classification and Manufacture In: HEWLETT, P. C. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. 4<sup>a</sup> edição, Arnold, Grã-Bretanha, 1988, p. 64-70.
38. KAKALI, G. & PARISSAKIS, G. Investigation of the effect of Zn oxide on the formation of Portland cement clinker. Cement and Concrete Research, vol. 25, n° 1, p. 79-85, 1995.
39. CLÁUDIO, J. R. Resíduos sólidos perigosos – Solidificação lamas galvânicas com cimento. Dissertação de mestrado, EPUSP, São Paulo, 1987.
40. WARD, A. E. Wastewater control and treatment. In: GRAHAM, A. K. Electroplating Engineering Handbook. 3<sup>a</sup> edição, Litton Educational Publishing, Nova York, 1971. p. 348-385.
41. ESPINOSA, D. C. R. Influência do lodo galvânico no co-processamento de cimento Portland. Dissertação de mestrado, EPUSP, São Paulo, 1998.
42. ASTM B-214 Standard Test Method for Sieve Analysis of granular Metal Powders. Book of ASTM Standards. Part 9. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1982 .
43. WENDLANDT, W. W. Thermal Analysis. John Wiley & Sons, New York, 1986, p. 213-264.