

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CO-PROCESSAMENTO DE PNEUS EM
CLÍNQUERES INDUSTRIAIS: MICROESTRUTURA,
ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES,
ESTABILIDADE DE POLIMORFOS E ENSAIOS DE
LIXIVIAÇÃO**

Juliana Maia Carvalho dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade/ IGc-USP
Co-orientadores: Prof. Dr. Yushiro Kihara/ ABCP, IGc-USP
Geólogo Marcelo Pecchio/ABCP

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF/08-30)**

**SÃO PAULO
2008**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CO-PROCESSAMENTO DE PNEUS EM
CLÍNQUERES INDUSTRIAIS: MICROESTRUTURA,
ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES,
ESTABILIDADE DE POLIMORFOS E ENSAIOS DE
LIXIVIAÇÃO**

Juliana Maia Carvalho dos Santos



Orientador: Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade/ IGc-USP
Co-orientadores: Prof. Dr. Yushiro Kihara/ ABCP, IGc-USP
Geólogo Marcelo Pecchio/ABCP

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF/08-30)**

DEDALUS - Acervo - IGC



30900025627

**SÃO PAULO
2008**

TF
S237
JMC.c

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOLOGIA

CO-PROCESSAMENTO DE FOLIOS EM
CLIQUE: FOLIOS DE FOLIOS
ANÁLISE QUANTITATIVA DE FOLIOS
ESTABELECIMENTO DE FOLIOS E FOLIOS DE
FOLIOS



Juliana Maria dos Santos

Coordenador: Prof. Dr. João Carlos de Almeida
Co-orientador: Prof. Dr. João Carlos de Almeida
Assessor: Prof. Dr. João Carlos de Almeida

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FOLIOS
(1963-201)

AGRADECIMENTOS

Deixo expressos meus sinceros agradecimentos ao meu orientador Fábio Ramos Dias de Andrade pela dedicada orientação e pelas valiosas discussões e sugestões no decorrer deste trabalho.

Ao geólogo Marcelo Pecchio, que participou ativamente de todas as etapas do trabalho.

À CIMPOR, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, especialmente ao Cristhiano Baccin, à Michele e Sabrina.

Aos funcionários e amigos da ABCP: Anderson, Antônio, Fernando, Janaína e Patrícia.

Ao Prof. Yushiro Kihara, a quem admiro e de quem recebi grande incentivo.

A todos os professores do curso que contribuíram na minha formação pessoal e no meu crescimento profissional.

Sumário

LISTA DE TABELAS.....	3
LISTA DE FIGURAS.....	4
LISTA DE FOTOMICROGRAFIAS.....	5
RESUMO.....	6
ABSTRACT.....	7
1. INTRODUÇÃO.....	8
2. OBJETIVOS.....	10
3. CONTEXTO DA ÁREA EM ESTUDO.....	11
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
4.1. As fases constituintes do clínquer Portland.....	15
4.2. A influência dos elementos menores incorporados ao clínquer.....	16
4.3. Combustíveis na indústria cimenteira.....	19
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
5.1. Atividades de campo.....	21
5.2. Preparação das amostras.....	22
5.3. Métodos analíticos.....	24
6. DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO.....	26
7. RESULTADOS OBTIDOS.....	27
7.1. Análises químicas semi-quantitativas por Espectrometria de Fluorescência de raios-X (FRX).....	27
7.2. Análises químicas quantitativas.....	31
7.3. Análises químicas quantitativas por Espectrometria de Absorção Atômica (AA).....	33
7.4. Análise quantitativa por Difractometria de Raios-X – Método de Rietveld.....	34
7.5. Análises por microscopia óptica de luz refletida.....	35
7.6. Previsão da moabilidade.....	42
7.7. Caracterização físico-mecânica.....	42
7.8. Ensaios de solubilização.....	43
8. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	44
8.1. Balanço de massas.....	44
8.2. Comparação dos métodos de quantificação de fases.....	48
9. CONCLUSÕES.....	51
ANEXO 1 - Resultados das análises químicas semi-quantitativas por FRX - Farinha.....	57
ANEXO 2 - Resultados das análises químicas semi-quantitativas por FRX - Clínquer.....	58
ANEXO 3 - Resultados das análises químicas por AA.....	59
ANEXO 4 - Resultados dos balanços de massas.....	60
ANEXO 5 - Difractogramas e diagramas de Rietveld.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Conteúdo energético e emissões de CO ₂ dos combustíveis	19
Tabela 2 - Relação das amostras coletadas	21
Tabela 3 - Distribuição granulométrica dos clínques	23
Tabela 4 - Porcentagem do resíduo obtido através da dissolução seletiva (Método de Takashima).....	24
Tabela 5 - Modelos de estruturas cristalinas utilizadas nos refinamentos pelo método de Rietveld.....	25
Tabela 6 - Comparação entre os resultados da análise química semi-quantitativa por FRX e pelo LECO SC-432 – Etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados	29
Tabela 7 - Resultados das análises químicas por FRX das farinhas.....	31
Tabela 8 - Resultados das análises químicas por FRX do pó do eletrofiltro.....	31
Tabela 9 - Resultados das análises químicas pelo LECO SC-432 (para o S) e por espectrometria de absorção atômica dos pneus e "Mix" (para os demais elementos)	32
Tabela 10 - Resultados das análises químicas por FRX dos clínques	32
Tabela 11 - Cálculo potencial de Bogue para as fases presentes no clínquer	33
Tabela 12 - Resultados das análises quantitativas por DRX.....	34
Tabela 13 - Média obtida nas análises modais dos clínques	35
Tabela 14- Teor de cal livre dos clínques	35
Tabela 15 - Resíduo da moagem (>38 µm)	42
Tabela 16 - Resultados dos ensaios físico-mecânicos dos cimentos experimentais	42
Tabela 17 - Resultados dos ensaios de solubilização	43
Tabela 18 - Médias da vazão mássica na entrada e saída do sistema	44
Tabela 19 - Comparação entre os métodos de quantificação de fases	48
Tabela 20 - Cálculo do CaO combinado	49
Tabela 21 - Resultados do cálculo de Bogue modificado.....	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização da área em estudo	11
Figura 2 - Vista geral das torres de pré-aquecimento, onde estão localizados os quatro estágios pré-aquecedores e o pré-calcinador	12
Figura 3 - Transformações polimórficas do C_3S em função da temperatura.....	15
Figura 4 - Transformações polimórficas do C_2S em função da temperatura.....	15
Figura 5 - Organograma de atividades realizadas.....	26
Figura 6 - Variação da composição química de cada parcela de farinha em função da média das parcelas - Etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados	27
Figura 7 - Variação da composição química de cada parcela de farinha em função da média das parcelas - Etapa com co-processamento de pneus picados.....	28
Figura 8 - Variação da composição química de cada parcela de farinha em função da média das parcelas - Etapa sem co-processamento	28
Figura 9 - Variação da composição química de cada parcela de clínquer em função da média das parcelas - Etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados.....	29
Figura 10 - Variação da composição química de cada parcela de clínquer em função da média das parcelas - Etapa com co-processamento de pneus picados	30
Figura 11 - Variação da composição química de cada parcela de clínquer em função da média das parcelas - Etapa sem co-processamento.....	30
Figura 12 - Comparação entre as análises modais em cada etapa.....	36
Figura 13 - Vazão mássica da entrada e saída dos elementos no sistema - Etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados	45
Figura 14 - Vazão mássica da entrada e saída dos elementos no sistema - Etapa com co-processamento de pneus picados.....	45
Figura 15 - Vazão mássica da entrada e saída dos elementos no sistema - Etapa sem co-processamento	46
Figura 16 - Variação entre os dados obtidos em cada método - Etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados	48
Figura 17 - Variação entre os dados obtidos em cada método - Etapa com co-processamento de pneus picados.....	49
Figura 18 - Variação entre os dados obtidos em cada método - Etapa sem co-processamento	49

LISTA DE FOTOMICROGRAFIAS

Fotomicrografia 1 - Aspecto geral do clínquer - Ataque com HNO_3 - Etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados	38
Fotomicrografia 2 - Aspecto geral do clínquer - Ataque com HNO_3 - Etapa com co-processamento de pneus picados.....	38
Fotomicrografia 3 - Aspecto geral do clínquer - Ataque com HNO_3 - Etapa sem co-processamento	39
Fotomicrografia 4 - Belita apresentando geminação - Ataque com HNO_3 - Etapa sem co-processamento	40
Fotomicrografia 5 - Zonas regulares de belita - Ataque com MgSO_4 - Etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados	40
Fotomicrografia 6 - Zonas regulares de belita - Ataque com MgSO_4 - Etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados	41
Fotomicrografia 7 - Zonas regulares de belita - Ataque com MgSO_4 - Etapa sem co-processamento	41

RESUMO

O co-processamento consiste na destruição térmica de resíduos industriais em fornos de produção do clínquer Portland ao mesmo tempo em que são utilizados como combustíveis ou matérias-primas alternativas. O objetivo deste projeto foi estudar a influência da utilização de pneus inservíveis como substitutos parciais do combustível convencional (coque de petróleo e carvão) quanto ao efeito dos elementos estranhos introduzidos no sistema pelo co-processamento.

Foram comparados clínqueres produzidos no mesmo forno e com as mesmas matérias-primas em três etapas distintas: (A) com co-processamento de pneus inteiros e picados, (B) com co-processamento apenas de pneus picados e (C) sem co-processamento. Em cada etapa foram coletadas 5 amostras de clínquer, combustíveis, farinha, pó do eletrofiltro e matérias-primas, uma a cada hora. Foram realizadas análises químicas por espectrometria de fluorescência raios-X em todas as amostras de farinha e clínquer. Nas amostras compostas pelas cinco parcelas, foram realizadas análises modais e qualitativas por microscopia óptica de luz refletida em seções polidas, além de análise quantitativa de fases pelo Método de Rietveld e cálculos de Bogue. Todos os materiais foram analisados por espectrometria de absorção atômica, possibilitando o cálculo de um balanço de massas nas três etapas. Foram ainda confeccionados cimentos experimentais com os clínqueres.

Foi observada uma maior homogeneidade composicional nas etapas B e C. Os teores de zinco, um dos metais com teor mais elevado nos pneus, foram aproximadamente 7 vezes maiores nos clínqueres das etapas A e B. Embora tenham aumentado, estes teores não foram detectados nos ensaios de solubilização. Em relação à microtextura dos clínqueres, não foram detectadas diferenças significativas. Nas análises quantitativas realizadas pelo Método de Rietveld e pela análise modal foi observada uma melhor relação C_3S/C_2S na etapa A. Não há diferenças expressivas entre as resistências mecânicas dos cimentos, mas houve um ligeiro retardo no tempo de pega no cimento da etapa A.

ABSTRACT

Co-processing is the use of industrial wastes in clinker kilns as substitutes for fuel and raw materials. The aim of this project is to study the effect of the chemical elements introduced in the system by substituting part of conventional fuel (petroleum coke and coal) for waste tires.

A comparison was made between clinkers produced in the same kiln and with the same raw material, but in three different conditions: (A) co-processing of shredded and whole tires, (B) co-processing of shredded tires and (C) without co-processing. In each condition, five samples of clinker, fuels, raw mix and dust were collected, one per hour. All samples of raw mix and clinker were analyzed by X-ray fluorescence spectrometry. Polished sections of samples composed of the five parcels of the clinkers have been analyzed by optical microscopy (modal and qualitative analysis), in addition to quantitative phase analysis by Rietveld method and calculations of Bogue. All materials were analyzed by atomic absorption spectrometry, so that it was possible to calculate a mass balance in the three conditions. Experimental cements have been prepared with the clinkers.

There was a greater homogeneity in the composition of the clinkers produced in the conditions B and C. The zinc levels, one of the major components of the tires were about seven times higher in clinkers produced in the conditions A and B. Even though, these levels were not detected in the solubilization test. There are not differences related to the microtexture of the clinkers. In modal and Rietveld Method quantitative analysis, it was found that the relation C_3S/C_2S in condition A was greater than the others conditions. There were no significant differences between the mechanical strength of the experimental cements, but there was a slight delay on setting time of the cement of the condition A.

1. INTRODUÇÃO

O passivo ambiental representado pelo acúmulo de pneus descartados cresce a cada ano, haja vista a dificuldade para manejar, transportar e destinar estes resíduos apropriadamente, além do número crescente de veículos. De acordo com a Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos (ANIP, 2002) são descartados anualmente 21 milhões de unidades deste resíduo no país, mas é provável que a realidade se mostre mais grave. Segundo dados da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP, 2004), somente no Estado de São Paulo são descartados 5,4 milhões de pneus inservíveis ao ano. Além dos problemas ambientais, relacionados à alta resistência à decomposição, ao grande volume que ocupam, ao risco de incêndio devido à alta capacidade de combustão e, quando queimados, à contaminação que causam na atmosfera, no solo e na água subterrânea e superficial, constituem ainda um problema de saúde pública, sendo vetores de doenças como a dengue.

No Brasil foram estabelecidos certos procedimentos e metas para o manejo de pneumáticos inservíveis através das Resoluções CONAMA nº 258/99 e 301/02. As empresas fabricantes são responsáveis por coletar e dar destinação final, ambientalmente adequada, aos pneus inservíveis existentes no território nacional, sendo que desde 1º de janeiro de 2005, para cada quatro pneus novos fabricados no país ou importados, estas empresas devem dar destinação final a cinco pneus inservíveis. Adicionalmente, proibiu-se a disposição de pneus inservíveis em aterros sanitários e a queima a céu aberto desde a publicação desta primeira resolução.

Uma solução para o descarte adequado dos pneus inservíveis é o co-processamento em fornos de produção de clínquer na indústria de cimento. O alto poder calorífico que os pneus possuem é um fator favorável a esta prática. Ainda, a prática do co-processamento neste setor destrói totalmente grandes volumes de resíduos e racionaliza o uso de recursos naturais não-renováveis, agregando, conseqüentemente, valor ao resíduo. Segundo dados do Sindicato Nacional da Indústria de Cimento (SNIC), somente em 2006 foram eliminados em fornos de cimento aproximadamente 100 mil toneladas de pneus usados, correspondentes a cerca de 20 milhões de unidades. Dados da ABCP (2008) apontam que 40 milhões de unidades foram queimadas entre 2001 e 2006, e que somente no ano de 2007, foram queimadas 32 milhões de unidades nas 21 fábricas que realizam esta atividade no Brasil.

Entretanto, os diversos componentes dos pneus, tais como estruturas metálicas e cargas minerais, introduzem no forno elementos químicos que podem afetar as relações de

equilíbrio entre as fases cristalinas que compõem o clínquer (Maganha e Komatsu, 1999; Andrade *et al.*, 2002; ABCP, 2002). Os elementos menores e traços alteram os campos de estabilidade de fases, inclusive de seus polimorfos, o que pode alterar aspectos como a reatividade com H_2O e a resistência final do concreto sendo, portanto, o estudo de sua fixação no clínquer e posteriormente no cimento Portland de alta relevância.

Neste contexto, este trabalho desenvolve um estudo a respeito dos efeitos sobre o clínquer da substituição parcial do combustível convencional (mistura de coque de petróleo e carvão) pelo pneu. Foram comparados clínqueres produzidos em três condições:

- 1- Co-processamento de pneus inteiros e picados;
- 2- Co-processamento apenas de pneus picados;
- 3- Sem co-processamento

Assim, foi analisado o comportamento dos elementos químicos incorporados ao clínquer nestas condições, procurando-se identificar possíveis variações texturais e de parâmetros físicos que possam estar relacionados a estas variações químicas.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste Trabalho de Formatura é descrever a influência da utilização do pneu como combustível no forno de produção do clínquer. Para tanto, foram analisados materiais provenientes da fábrica CIMPOR, localizada em Cajati-SP, a qual realiza o co-processamento desde 2003, substituindo parte do combustível convencional (mistura coque de petróleo e carvão) por pneus picados e inteiros. Em cada etapa foram coletadas 5 amostras de clínquer, combustíveis, farinha, pó do eletrofiltro e matérias-primas, uma a cada hora. Primeiramente foi feita a amostragem na situação normal da fábrica (com co-processamento de pneus inteiros e picados). Em seguida, foi interrompida a alimentação de pneus inteiros, para que fosse feita a amostragem com co-processamento apenas de pneus picados. Por fim, a alimentação de pneus picados foi interrompida para uma terceira coleta sem co-processamento.

Deste modo, foram comparados materiais sem co-processamento e com co-processamento em duas condições (pneus inteiros + picados, pneus picados) produzidos no mesmo forno e com as mesmas matérias-primas. Para tanto, foram estudados os aspectos químicos e mineralógicos dos clínqueres. Também foram feitas análises químicas de todos os materiais, com o objetivo de calcular o balanço de massas dos principais elementos presentes no sistema, nas três condições do forno.

Em uma segunda etapa, foram preparados cimentos experimentais com os três tipos de clínquer para ensaios físico-mecânicos e ensaios de solubilização em água destilada, de acordo com procedimento padronizado pela USEPA (*United States Environmental Protection Agency*). A composição química das soluções obtidas, incluindo elementos traços de interesse, foi determinada para verificar se há eventuais diferenças no grau de fixação de elementos químicos entre os três tipos de cimento.

Além destes objetivos principais, o treinamento da aluna nas principais técnicas analíticas utilizadas em mineralogia, em particular na indústria de cimento Portland, também foi um dos objetivos deste trabalho.

3. CONTEXTO DA ÁREA EM ESTUDO

Para a realização deste estudo, foram analisados materiais provenientes da fábrica CIMPOR, localizada em Cajati, a 230 km a sudeste do Estado de São Paulo (**Figura 1**). O acesso à área se dá no km 488,5 da Rodovia Régis Bittencourt (BR-116).



Figura 1 - Localização da área em estudo (fonte: <http://maps.google.com.br>)

A fábrica realiza o co-processamento desde 2003, substituindo cerca de 20% do potencial calorífico do combustível convencional por pneus picados e inteiros. Este combustível convencional é composto pela mistura de coque de petróleo e carvão, à proporção de 20% de coque para 80% de carvão. O processo compreende as seguintes etapas:

1º - Extração das matérias-primas

As matérias-primas para a fabricação do cimento são adquiridas da Bunge Fertilizantes, no caso da rocha carbonática, e de lavras próprias, no caso da argila, ambas localizadas nas proximidades da fábrica. A rocha carbonática utilizada na fábrica é o resíduo da exploração da apatita na porção sul carbonatítica do Complexo Ultramáfico Alcalino de Jacupiranga. Este resíduo apresenta uma mineralogia essencialmente composta por calcita e dolomita (90%), apatita (5%), magnetita (5%) e flogopita como acessório (Brandão *et al.*, 2004). Também são utilizadas a areia e magnetita para eventuais correções de composição.

2º - Moagem e homogeneização

As matérias-primas (calcário, argila, areia e magnetita) passam por uma pré-homogeneização, sendo armazenadas separadamente em pilhas, de onde caem em uma esteira móvel. Esta esteira as transporta para o local onde são adequadamente separadas e dosadas em balanças. Após pré-homogeneizados, estes materiais passam por uma

secagem e moagem. A secagem ocorre em um "secador *flash*", que consiste em tubos onde os materiais entram em contato com gases provenientes do forno, ocorrendo uma secagem rápida. A moagem é realizada em moinhos de bolas, onde os materiais crus tornam-se uma mistura finamente moída, denominada "farinha". A farinha é então homogeneizada em silos verticais, através da pressurização de ar e por gravidade. Deste modo, a farinha entra no forno com a composição mais homogênea possível.

3° - Produção do clínquer

O processo térmico de produção do clínquer consiste em três etapas: o pré-aquecimento, a clinquerização e o resfriamento. Na fábrica em questão (**Figura 2**), o pré-aquecimento ocorre em duas torres, cada uma com quatro estágios. É durante esta etapa que ocorre a perda de água livre a aproximadamente 100°C, e, entre 500 e 600°C, a desidroxilação dos argilominerais e a transformação do quartzo α em quartzo β , que o torna mais reativo.

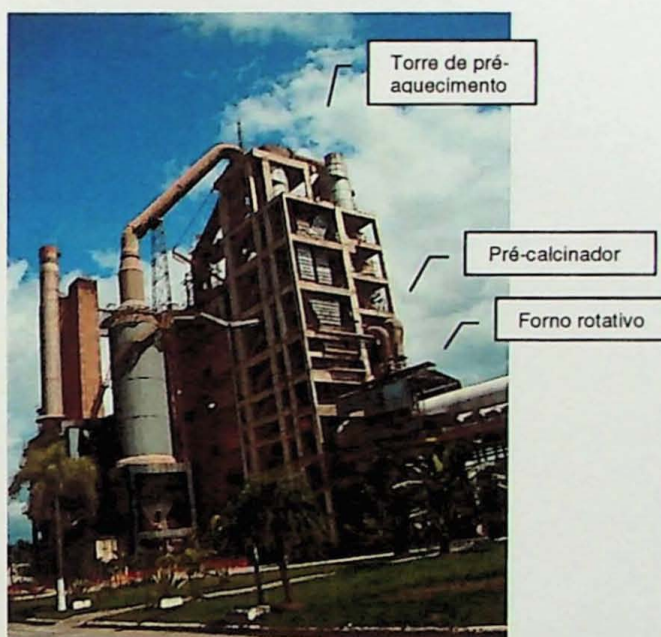


Figura 2 - Vista geral das torres de pré-aquecimento, onde estão localizados os quatro estágios pré-aquecedores e o pré-calcinador

Nas torres de pré-aquecimento, a farinha desce por gravidade e no contra-fluxo dos gases quentes provenientes do forno. Depois de passar pelo terceiro estágio, a farinha chega ao pré-calcinador, que é alimentado por pneus picados adequadamente dosados, etapa durante a qual ocorre a decarbonatação. Após passar pelo pré-calcinador, a farinha vai ao quarto estágio, de onde é movida para o forno rotativo, alimentado por pneus inteiros e pelo "mix" combustível (coque de petróleo e carvão). No forno rotativo ocorrem as reações de clinquerização, onde são formadas e desenvolvidas as fases cristalinas que compõem o clínquer.

O resfriamento do clínquer ocorre em duas etapas. O primeiro resfriamento ocorre de maneira brusca, ainda no interior do forno, entre a zona de descarga de material do forno e o início da chama (ponta do maçarico), com a injeção de ar à temperatura ambiente. O ar injetado no primeiro resfriamento é posteriormente reaproveitado como ar secundário no processo de combustão. O segundo resfriamento ocorre em um resfriador onde a temperatura decai de aproximadamente 1300 para 80°C.

O clínquer resfriado é armazenado em silos para posteriormente ser moído e misturado ao gesso e a possíveis adições, resultando em um pó ultra-fino, denominado cimento Portland.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O clínquer Portland consiste, basicamente, no produto da calcinação de uma mistura com proporções adequadas de calcário, argila e possíveis corretivos. Sua composição típica é de 67% em peso de CaO , 22% de SiO_2 , 5% de Al_2O_3 , 3% de Fe_2O_3 e 3% de outros componentes (Taylor, 1992) e é constituído normalmente por quatro fases principais: os silicatos cálcicos (alita e belita), o aluminato cálcico (C_3A) e o ferroaluminato cálcico (C_4AF), discutidas mais detalhadamente no próximo item. Junto com o gesso e com certas adições, o clínquer constitui a principal matéria-prima para a fabricação do cimento. Ao longo do texto será utilizada a nomenclatura tradicional para os compostos do clínquer Portland: $\text{C}=\text{CaO}$; $\text{S}=\text{SiO}_2$; $\text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{F}=\text{Fe}_2\text{O}_3$ (por exemplo, $\text{C}_3\text{S}=3\text{CaO}.\text{SiO}_2$).

Na manufatura do clínquer, as matérias-primas são homogeneizadas e submetidas a uma temperatura aproximada de 1450°C , possibilitando a seqüência de reações químicas entre os componentes da matéria-prima. Para tanto, são consumidas enormes quantidades de combustível. Segundo o Ministério de Minas e Energia (MME, 2008), a indústria cimenteira é responsável pelo consumo de 109 kWh por tonelada de cimento produzido, o que corresponde a 12% do total de energia consumida no Brasil. Sob os aspectos da gestão energética, as principais estratégias adotadas pelo setor são o aumento da eficiência energética e a substituição de combustíveis convencionais por resíduos industriais.

Esta técnica que concilia a destruição térmica de resíduos em fornos de produção do clínquer com seu o processo de fabricação é denominada *co-processamento*.

Além dos elementos maiores introduzidos pelas matérias-primas no processo de fabricação do cimento Portland (como os óxidos de cálcio, silício, ferro e alumínio), ainda são introduzidos elementos menores ou traços também presentes nas matérias-primas e nos combustíveis utilizados (de acordo com a origem e a distribuição geoquímica nos depósitos) e sobretudo presentes nos resíduos, os quais podem influenciar nas propriedades do clínquer Portland.

4.1. As fases constituintes do clínquer Portland

Silicato tricálcico

O silicato tricálcico é também denominado C_3S ($3CaO.SiO_2$) ou, correntemente na indústria cimenteira, alita. No processo de clinquerização, a formação da alita se dá entre 1250 e 1350°C, através da reação da cal remanescente da reação da cal com a sílica (formando belita) com a belita. À temperatura acima de 1350°C os cristais de alita são desenvolvidos. Ao ser aquecido, o C_3S passa por uma série de transições de fases reversíveis (**Figura 3**):

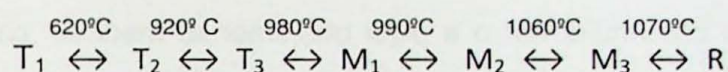


Figura 3 – Transformações polimórficas do C_3S em função da temperatura, sendo T=Triclínico, M=Monoclínico, R=Romboédrico (in Taylor, 1992)

Quando resfriado à temperatura ambiente, corresponde ao polimorfo T_1 , porém, em clínqueres industriais, devido à incorporação de íons estranhos, o polimorfo presente à temperatura ambiente é normalmente o M_1 ou M_3 , ou ambos, sendo o T_2 raramente encontrado (Maki & Chromy, 1978; Maki, 1986; Timashev, 1980). É um dos principais constituintes do clínquer (40 a 70%), com importante papel no endurecimento e na resistência mecânica do cimento (*e.g.* Centurione, 1993). Idealmente, um cristal de alita possui forma hexagonal, mas também pode ocorrer subidiomórfico ou xenomórfico.

Silicato dicálcico

O silicato dicálcico ou bicálcico é também denominado C_2S ou, correntemente na indústria cimenteira, belita. Os primeiros cristais de belita se formam entre 700 e 900°C, temperatura a partir da qual se inicia a decomposição dos carbonatos, sendo que a partir de 900°C até 1200°C ocorre a cristalização desta fase. Há cinco polimorfos de C_2S (**Figura 4**):

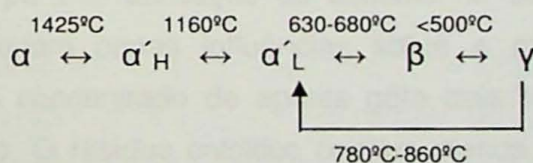


Figura 4 - Transformações polimórficas do C_2S em função da temperatura, sendo H=alta temperatura e L=baixa temperatura (in Taylor, 1992)

Assim como o C_3S , os polimorfos de alta temperatura normalmente não podem ser preservados quando resfriados à temperatura ambiente, a não ser que sejam estabilizados

por outros íons estranhos. Normalmente, em todos os clínques Portland industriais, a belita contém íons estabilizadores suficientes para evitar esta transformação, sendo que a maioria ocorre na forma β monoclinica (Taylor, 1992).

Esta fase corresponde, em média, a 20% do clínquer e contribui significativamente para as resistências mecânicas a idades mais longas do cimento (*e.g.* Centurione, 1993). Os cristais de belita podem ocorrer com forma arredondada, em início de digitação ou digitada.

Aluminato tricálcico e ferroaluminato tetracálcico

O aluminato tricálcico, também denominado C_3A , e o ferroaluminato tetracálcico, também denominado C_4AF ou ferrita, compõem as fases intersticiais que se situam entre os silicatos cálcicos. Estas fases são fundidas a temperaturas entre 1250 e 1350°C, e só são cristalizadas no final do processo de fabricação do clínquer, durante o seu resfriamento. O C_3A pode ocorrer na forma cúbica ou ortorrômbica, separadamente ou conjugadas (Taylor, 1992). Esta fase é responsável pela pega do cimento.

Outras fases

Os principais constituintes secundários são a cal livre ou CaO e o periclásio ou MgO . A cal livre provém do processo de descarbonatação e pode constituir 1% em peso do clínquer em média. O periclásio provém de clínques produzidos a partir de calcários magnesianos. É um componente de baixa atividade hidráulica, sendo uma fase praticamente inerte no processo de hidratação do cimento e, por isso, indesejável, principalmente se em excesso (*e.g.* Centurione, 1993).

4.2. A influência dos elementos menores incorporados ao clínquer

A matéria-prima utilizada para a fabricação do cimento na planta em estudo apresenta características que ocasionam certas influências sobre a mineralogia do clínquer. O processo de produção do concentrado de apatita gera dois sub-produtos principais: um calcítico e outro dolomítico. O resíduo calcítico contém menos de 1% de P_2O_5 e 47% de CaO (Cajati, 2002) e ainda que seja adequado para o uso na indústria de cimento, é importante que sejam conhecidas as possíveis influências ocasionadas pela sua composição química peculiar, rica em fósforo e estrôncio.

O clínquer Portland contém tipicamente cerca de 0,2% de P_2O_5 Batty (1995). Quando presente em quantidades mais elevadas no clínquer, inibe a formação do C_3S , o que ocasiona um aumento no teor de C_2S e cal livre (Thomaz *et al.*, inédito; Nurse, 1952; Butt *et al.*; 1968; Akatsu *et al.* 1970; Halicz *et al.*, 1983; Kihara, 1987). Batty (1995) afirma que uma concentração elevada deste composto pode causar a decomposição do C_3S em C_2S e cal livre.

Do mesmo modo, os elementos estranhos provenientes dos combustíveis utilizados, em certas quantidades, também podem influenciar as características do clínquer. Uma comparação da composição de resíduos com as matérias-primas e combustíveis convencionais realizada por Sprung (1985) indica que uma série de elementos-traços estão presentes em teores significativos nos resíduos. Dentre eles, estão S, Pb e Zn. Balanços de massa para o Zn e Pb realizados pelo autor fornecem informações relativas às reações do Zn e Pb quando queimados no forno. Sem o uso de resíduos, em uma média de 0,014 g de Pb/Kg de clínquer e 0,052 g de Zn/Kg de clínquer são adicionados no forno, sendo que estes valores podem variar dependendo dos teores das matérias-primas e das proporções de combustível utilizados. A média aumenta mais que o dobro de Pb e aproximadamente quatro vezes o valor do Zn se resíduos forem utilizados, o que está relacionado à queima de pneus, os quais possuem altos teores deste elemento. Em seus balanços, Sprung (1985) observa que a maior parte de Zn e Pb é incorporada ao clínquer, sendo que o seu conteúdo aumenta proporcionalmente com a entrada dos resíduos.

A entrada de elementos que são voláteis ou que formam compostos voláteis deve ser limitada para evitar um aumento da concentração causada por recirculação no sistema. Durante o processo de queima do clínquer, os elementos que não voláteis como Cr, Ni, V e Zn são incorporados ao clínquer (Sprung, 1985).

Sprung (1985) verificou que os níveis mais altos de incorporação foram dos elementos Cr, Ni, Zn e As. No caso do Pb e do Zn, o nível de incorporação no clínquer foi superior a 90%. Os níveis de incorporação do Cd e Tl foram inferiores, já que são elementos muito mais voláteis, sendo entre 50 e 88% para o Cd menor que 5% para o Tl.

Stephan *et al.* (1999 a,b) afirmam que os metais pesados Cr, Ni e Zn não influenciam na formação das fases do clínquer durante o processo de queima em concentrações normalmente presentes no clínquer. Até em concentrações 10 a 20 vezes maiores, não detectaram alterações. No entanto, adições muito altas destes metais causaram mudanças. Em concentrações superiores a 0,5%, o Cr abaixa o conteúdo de cal livre, mas em 2,5% leva à decomposição da alita e conseqüentemente há mais belita e cal livre. Mesmo que as quantidades de Ni sejam altas, os efeitos causados no conteúdo de cal livre e das demais

fases são marginais. O Zn também mostrou pouca influência no conteúdo de cal livre. Com relação aos efeitos causados nas propriedades mecânicas do cimento, os autores mostraram que o Cr, em altas concentrações, acelera a hidratação do cimento e sua resistência se torna menor. A influência do Ni em altas concentrações é pequena tanto na hidratação do cimento quanto no tempo de pega, sendo que sua resistência foi a mesma ou maior do que as amostras de controle. O Zn apresentou um grande efeito retardante na hidratação do cimento e também levou à retardação ao tempo de pega, mas sua resistência foi superior à amostra de controle.

Quanto à fixação destes elementos no clínquer, Stephan *et al.* (2003) estudaram a lixiviação de Ni e Zn e concluiu que sua lixiviação em condições ambientais normais é insignificante, até quando a concentração destes metais é maior do que o normal, sendo que a lixiviação do Cr é muito mais fácil.

O enxofre pode ser proveniente da matéria-prima ou dos combustíveis fósseis, principalmente coque de petróleo e carvão mineral. Segundo Maki (1986), o SO_3 promove o aumento na dimensão dos cristais de alita, devido a uma acentuada queda na viscosidade da fase intersticial. Com mais de 1% deste composto no clínquer, os cristais de alita se tornam muito maiores, consistindo principalmente do polimorfo monoclinico M_1 . Adições excessivas, entretanto, ocasionam uma queda na quantidade de alita produzida. Uma tendência similar é observada quando a matéria-prima é rica em P_2O_5 . Gomes (2007) afirma que o enxofre tende a estabilizar o polimorfo de C_2S de mais alta temperatura $\beta\text{-C}_2\text{S}$.

Em um estudo sobre a características de farinhas dopados com P (nas formas iônicas PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} e H_2PO_4^-) e S (nas formas SO_4^{2-} e S^{2-}), Kolovos *et al.* (2004) afirmam que há um efeito em sua reatividade e na textura dos clínqueres correspondentes. O enxofre (nas duas formas) e o fósforo (adicionado na forma de HPO_4^{2-}) são principalmente fundidos e têm um efeito positivo na queima da farinha. O fósforo adicionado na forma de H_2PO_4^- ou PO_4^{3-} é preferencialmente incorporado à belita. Neste caso, promove a estabilização do polimorfo $\beta\text{-C}_2\text{S}$, impedindo a sua ligação com a cal livre.

O Sr^{2+} tem grande similaridade com o Ca^{2+} , sendo preferencialmente incorporado na belita e inibindo a formação da alita quando em excesso (superior a 4%), também favorecendo a formação de cal livre (Batty, 1995).

4.3. Combustíveis na indústria cimenteira

Apesar de significativos avanços tecnológicos neste processo, a fabricação do cimento ainda consome grandes quantidades de energia. De acordo com o SNIC (2007), os níveis médios de consumo específico de energia térmica e elétrica na indústria do cimento brasileira encontram-se, respectivamente, em 825 kcal/kg de clínquer e 107 kWh/ tonelada de cimento. Também é estimado que a emissão de CO₂ seja de aproximadamente 610 kg de CO₂ por tonelada de cimento, sendo o controle destas emissões de CO₂ um dos maiores desafios do setor, já que a indústria do cimento contribui com aproximadamente 5% das emissões antrópicas de gás carbônico do mundo.

Muitos fornos de cimento utilizam atualmente o coque de petróleo e carvão como combustíveis principais e, em menor quantidade, gás natural e óleo combustível. A utilização de resíduos como combustíveis alternativos reduz o consumo dos combustíveis fósseis, agregando valor ao resíduo e contribuindo significativamente para o seu manejo. Dentre os combustíveis alternativos, além dos pneus e emborrachados, destacam-se também as substâncias oleosas, catalisadores usados, resinas, colas e látex, madeiras contaminadas, solventes, borrachas, lodos de estações de tratamento de esgotos, solo contaminado por hidrocarbonetos, papel e outros.

Os pneus são utilizados como combustíveis por possuírem excelentes propriedades de combustão em função de seu alto conteúdo de carbono. Seu valor calorífico é entre 32 e 34 MJ/kg (WBCSD, 2005), semelhante ao do coque de petróleo e superior ao do carvão. As emissões de CO₂ por tonelada deste combustível são inferiores às causadas pelo coque de petróleo e ao óleo diesel. A **tabela 1** mostra uma comparação dos valores caloríficos e das emissões de CO₂ por tonelada de combustível e pela energia produzida.

Tabela 1 - Conteúdo energético e emissões de CO₂ dos combustíveis (WBCSD, 2005)

Combustível	Energia (GJ/t)	Emissões	
		KgCO ₂ /t	KgCO ₂ /GJ
Pneu	32	2,72	85
Carvão	27	2,43	90
Coque	32,4	3,24	100
Óleo diesel	46	3,22	70
Gás natural	39	1,99	51
Madeira	10,2	1,12	110

A destruição de pneus em fornos de cimento ocorre de maneira completa e segura em função da operação dar-se a altas temperaturas (>900°), alta turbulência e por tempo de permanência longo (cerca de 40 minutos), em ambiente oxidante e rico em CaO,

características que atenuam o impacto da emissão de gases ácidos e de cinzas, já que todo o pó produzido durante o processo de incineração é coletado no filtro eletrostático (ABCP, 2001).

3.1. Descrição do sistema

Para a elaboração deste trabalho, foi realizada uma visita técnica à Usina de Energia de Itaipu, com o objetivo de conhecer o processo de incineração e a coleta de cinzas e gases, bem como a destinação final dos resíduos.

A usina de energia de Itaipu, localizada no Estado do Paraná, possui uma capacidade instalada de 14.000 MW. No processo de incineração, os resíduos sólidos são queimados em um forno, gerando cinzas e gases.

As principais etapas do processo de incineração são:

1) Preparação dos resíduos para a incineração;

2) Incineração dos resíduos no forno;

3) Coleta das cinzas e gases no filtro eletrostático;

Tabela 1 - Descrição das etapas do processo

Etapa	Local	Descrição	Quantidade
Preparação dos resíduos	Usina de Energia de Itaipu	Os resíduos são preparados para a incineração.	1.000 toneladas
Incineração	Usina de Energia de Itaipu	Os resíduos são queimados no forno.	1.000 toneladas
Coleta das cinzas e gases	Usina de Energia de Itaipu	As cinzas e gases são coletados no filtro eletrostático.	1.000 toneladas
Destinação final	Usina de Energia de Itaipu	As cinzas e gases são destinados para a destinação final.	1.000 toneladas

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Atividades de campo

Foram realizadas duas visitas à fábrica, a primeira com a finalidade de conhecer o processo de fabricação do clínquer com o co-processamento de pneus e a segunda, para o acompanhamento da amostragem.

A amostragem foi feita por funcionários da fábrica, seguindo um protocolo estabelecido no início do projeto, resumido na **Tabela 2**. As amostras foram coletadas em três diferentes etapas quanto ao combustível usado no forno:

- a) **primeira etapa**: condições normais do forno, com co-processamento de pneus inteiros e picados;
- b) **segunda etapa**: interrupção da alimentação de pneus inteiros, com co-processamento apenas de pneus picados;
- c) **terceira etapa**: interrupção da alimentação de pneus inteiros e picados, forno sem co-processamento.

Em cada uma destas etapas, foram coletadas as matérias-primas, os combustíveis, os clínqueres e o pó de eletrofiltro.

Tabela 2 - Relação das amostras coletadas

Material coletado	Local	Frequência	Quantidade por coleta
Calcário, argila e areia	Balanças dosadoras	1 amostra por hora	5 parcelas - 3 kg cada
Farinha	Balança dosadora	1 amostra por hora	5 parcelas - 3kg cada
Pó de eletrofiltro	Saída	1 amostra por hora	5 parcelas - 2 kg cada
"Mix" combustível (coque+carvão)	Amostrador	1 amostra por hora	5 parcelas - 2 kg cada
Pneu picado	Balança dosadora	1 amostra por hora	5 parcelas - 3 kg cada
Clínquer	Elevador de canecas (transporte para o silo)	1 amostra por hora	5 parcelas - 5 kg cada

Cada uma destas situações compreendeu 5 parcelas de amostras, coletadas a cada hora. Em cada condição, a amostragem foi iniciada duas horas após a mudança de combustível, para que houvesse tempo para o forno se estabilizar.

5.2. Preparação das amostras

As análises químicas dos combustíveis e do pó de eletrofiltro foram realizadas a partir de amostras compostas pelas cinco parcelas de cada etapa. Para a composição da amostra de pneus picados foram separados 500 g de cada parcela, sendo o material homogeneizado e quarteado. Para a composição das amostras do “mix” combustível (coque+carvão), foram separados 100g de cada parcela e homogeneizados. As amostras de pó de eletrofiltro foram compostas por 500g de cada parcela.

Foram realizadas análises químicas semi-quantitativas com todas as parcelas das amostras de clínquer e de farinha para que fosse verificada a homogeneidade destas parcelas em cada etapa. A preparação das amostras de clínquer consistiu na moagem em moinho de disco (marca Herzog, tipo HSM 100) por 5 minutos e com o pó resultante, após 24 horas em estufa, foram confeccionadas as pastilhas prensadas (prensa marca Herzog, tipo HTP40) com ácido bórico. A preparação das amostras de farinha para estas análises consistiu na confecção de pastilhas prensadas com ácido bórico.

Os cimentos experimentais foram confeccionados no laboratório da CIMPOR, em Cajati-SP, a partir das amostras compostas de clínquer. Estas amostras compostas foram moídas e misturadas ao gesso à proporção de 97% em peso de clínquer para 3% de gesso.

As amostras para a confecção das seções polidas para a microscopia óptica de clínquer foram selecionadas de acordo com os resultados das análises químicas semi-quantitativas. Por não haver heterogeneidades significativas entre as parcelas, optou-se por analisar microscopicamente as amostras compostas de cada etapa. Estas amostras compostas são constituídas por 1 kg de cada parcela, as quais foram homogeneizadas e quarteadas.

Inicialmente, as amostras compostas foram repartidas de acordo com a granulometria, em cinco frações: fração 1 (>19 mm); fração 2 (19 - 9,5 mm); fração 3 (9,5 - 4,8 mm); fração 4 (4,8 - 2,4 mm) e fração 5 (<2,4 mm). Cada fração foi pesada separadamente e foram calculadas as suas proporções em relação ao total (**Tabela 3**). Assim, foram preparados 50g da fração média de acordo com as proporções calculadas. Cada fração foi quebrada com martelo até que sua granulometria ficasse entre 0,6 e 2,38 mm. No caso da fração 5, utilizou-se o material retido na peneira 1,18 mm.

Tabela 3 - Distribuição granulométrica dos clínqueres

Etapa		Co-processamento de pneus picados e inteiros		Co-processamento com pneus picados		Sem co-processamento	
Fração (mm)		Massa (g)	%em massa	Massa (g)	%em massa	Massa (g)	%em massa
F1	> 19,0	271,90	17,60	192,25	9,26	254,24	12,25
F2	9,5- 19	299,57	19,39	260,11	12,53	278,84	13,44
F3	4,8 - 9,5	316,76	20,50	295,45	14,23	327,12	15,76
F4	2,4 - 4,8	227,68	14,73	310,37	14,95	330,88	15,94
F5	< 2,4	429,32	27,78	1018,27	49,04	884,15	42,60
Total		1545,23	100,00	2076,45	100,00	2075,23	100,00

Foram confeccionadas seções polidas para as três frações mais representativas, além da fração média. No caso das frações 2 e 3, os nódulos foram selecionados aleatoriamente e quebrados ao meio e, em seguida, foram lixados em lixas d'água até que fosse obtida uma superfície plana. Antes da preparação das seções, os clínqueres foram colocados na estufa a 100 °C por 24 horas. Foram utilizados resina à base de epóxi e endurecedor na proporção de uma parte de endurecedor para cinco de resina. Estes foram homogeneizados e colocados em fôrmas de plástico juntamente com os clínqueres. Estas fôrmas foram colocadas em uma câmara de impregnação a vácuo por 15 minutos (marca Buehler, modelo LR 37697). Cada fração foi devidamente identificada. Foi utilizada uma politriz (marca Buehler, modelo Ecomet 3) para o lixamento das seções com as lixas d'água 220, 320, 400 e 600 na superfície superior (onde o clínquer seria exposto) e com as lixas 400 e 600 na superfície inferior. Em seguida, os clínqueres foram polidos no mesmo aparelho, com o pano de polimento.

A preparação das amostras de clínquer destinadas à difração de raios-X consistiu na moagem das amostras homogeneizadas (da fração média) em almofariz até que fosse obtido um pó fino passível de ser compactado, sendo posteriormente prensadas.

O ensaio de dissolução seletiva foi realizado pelo método de Takashima (1958). As amostras foram homogeneizadas e foram peneirados 4,3 g em peneira de abertura 0,074 mm. As amostras foram secadas na estufa a 100 °C e foram pesados 4 g. O material foi adicionado a uma solução de ácido salicílico e metanol, agitada em agitador magnético por 30 minutos e filtrada por uma bomba de vácuo. O papel de filtro foi colocado no pesa filtro e o conjunto foi colocado na estufa por 30 minutos. O conjunto foi pesado e foi determinada a porcentagem de resíduo, apresentada na **Tabela 4**.

Tabela 4 - Porcentagem do resíduo obtido através da dissolução seletiva (Método de Takashima)

Etapa	pneus int. e pic.	pneus pic.	sem pneus
% de resíduo	26,08	23,05	26,83

5.3. Métodos analíticos

As análises químicas dos elementos maiores das amostras compostas de clínquer e farinha foram realizadas por espectrometria de raios-X segundo a norma ABNT-NBR 14656/01 (espectrômetro marca Rigaku, modelo RIX-2000 com filamento de tungstênio). As análises químicas dos demais materiais e dos elementos menores da farinha e do clínquer foram realizadas por espectrometria de absorção atômica (equipamento marca UNICAM, modelo 939).

Os difratogramas foram obtidos em difratômetro Rigaku RINT2000, parafocal Bragg-Brentano com configuração horizontal $\theta:2\theta$ e varredura por passo angular, nas seguintes condições:

Passo angular ($\Delta 2\theta$) = 0,02°;

Tempo por passo: 2 segundos;

Intervalo angular 2θ : 10° a 70°;

Radiação de cobre ($\lambda K\alpha_1 = 1,54056\text{\AA}$, $\lambda K\alpha_2 = 1,5444\text{\AA}$), $I K\alpha_1 / I K\alpha_2 = 0,5$;

Potência do tubo: voltagem: 40kV e corrente: 40mA.

Para a análise quantitativa das fases foi utilizado o Método de Rietveld através do programa GSAS (Larson & Von Dreele, 2004) com interface windows EXPGUI (Toby, 2001). A estratégia de refinamento adotada seguiu os seguintes procedimentos:

- 1) Adição de todas as fases (C_3S monoclinico, C_3S triclínico, C_2S monoclinico, C_2S ortorrômbico, C_3A , C_4AF e MgO). Nos resíduos da dissolução seletiva foram adicionadas as fases C_3A , C_4AF , MgO , $CaSO_4$ e $CaCO_3$).
- 2) Refinamento do *background* pelo polinômio de Chebishev modificado, com 10 termos;

- 3) Refinamento do fator de escala para todas as fases;
- 4) Utilizando a função 4 de perfil, refinamento do deslocamento (*shift*) igual para todas as fases ("*constraint*");
- 5) Refinamento dos parâmetros de cela de todas as fases;
- 6) Refinamento da orientação preferencial apenas do C₃S (monoclínico e triclínico) por esféricos harmônicos;
- 7) Refinamento do alargamento gaussiano (GU).

As informações cristalográficas das fases cristalinas utilizadas nos refinamentos pelo método de Rietveld foram obtidas junto ao ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), disponibilizado pela CAPES na internet (www.portaldapesquisa.com.br). As estruturas utilizadas e seus autores se encontram na **Tabela 5**.

Tabela 5 - Modelos de estruturas cristalinas utilizadas nos refinamentos pelo método de Rietveld

fase	# ICSD	autores
C ₃ S monoclínico	64759	Nishi <i>et al.</i> , 1985
C ₃ S triclínico	4331	Golovastikov <i>et al.</i> , 1975
C ₂ S monoclínico	81096	Mumme <i>et al.</i> , 1995
C ₂ S ortorrômbico	82996	Mumme <i>et al.</i> , 1995
C ₄ AF ortorrômbico	9197	Colville e Geller, 1971
C ₃ A cúbico	1841	Mondal e Jeffery, 1975
MgO cúbico	9863	Sasaki <i>et al.</i> , 1979
CaSO ₄ ortorrômbico	16382	Kirfel e Will, 1980
calcita romboédrica	172232	Prencipe <i>et al.</i> , 2004

Os ensaios de determinação de cal livre química foram feitos segundo a norma ABNT-NBR 7227/84. A avaliação da moabilidade de amostras de clínquer seguiu o procedimento operacional desenvolvido por Kihara *et al.* (1993). Os ensaios de solubilização foram realizados de acordo com o procedimento da EPA SW 846 – *Test methods for evaluating solid wastes*.

As análises quantitativas e qualitativas por microscopia de seções polidas foi feita em microscópio Axiophot marca Zeiss. Para a contagem de pontos nas seções polidas, foi utilizada a metodologia empregada por Centurione (1993). Os cimentos experimentais e os ensaios físico-mecânicos dos cimentos foram realizados nos laboratórios da CIMPOR.

6. DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

No período que compreendeu a primeira etapa do projeto foi realizado o levantamento bibliográfico, o treinamento laboratorial da aluna e duas visitas à fábrica em questão, a primeira com o intuito de conhecer o processo de fabricação do cimento com co-processamento e a segunda para a realização da amostragem.

A segunda fase do projeto compreendeu a preparação das amostras e a realização das análises químicas quantitativas nos materiais amostrados, das análises por microscopia de luz refletida, além dos ensaios físico-mecânicos e de solubilização dos cimentos. A integração dos dados obtidos compreendeu a última etapa do projeto. O organograma da **Figura 5** mostra o desenvolvimento do trabalho ao longo do ano.

Bimestre	1º	2º	3º	4º	5º	6º
revisão bibliográfica						
treinamento laboratorial						
coleta e preparação de amostras						
análises semi-quantitativas do clínquer e farinha						
microscopia óptica						
difratometria de raios X						
relatório parcial						
produção dos cimentos experimentais						
ensaios físico-mecânicos						
ensaios de solubilização						
análises químicas dos demais materiais						
integração dos dados						
relatório final						

Figura 5 - Organograma de atividades realizadas

7. RESULTADOS OBTIDOS

7.1. Análises químicas semi-quantitativas por Espectrometria de Fluorescência de raios-X (FRX)

Os resultados das análises químicas semi-quantitativas de farinha e clínquer por FRX são apresentados nos **anexos 1 e 2**, respectivamente. Em relação aos resultados das amostras de farinha, observa-se que não há variações significativas entre as cinco parcelas coletadas em intervalos de uma hora. Essa homogeneidade é verificada principalmente na etapa sem co-processamento, ainda que as matérias-primas utilizadas não tenham sido alteradas entre cada etapa. Pequenas oscilações ocorrem nos elementos-traços. Os desvios-padrões são geralmente mais altos para os elementos maiores.

As **figuras 6, 7 e 8** mostram a variação de cada parcela em torno da média dos resultados de todas as parcelas em cada etapa, confirmando que há uma grande homogeneidade nos dados das três etapas.

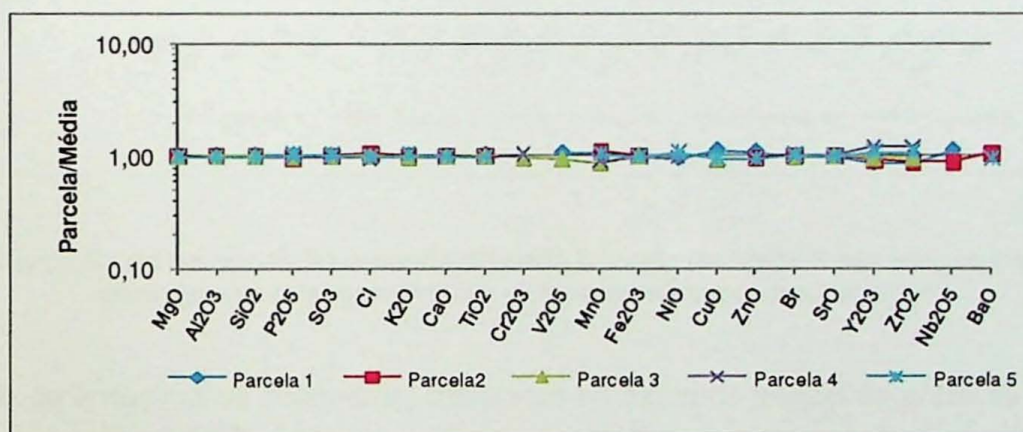


Figura 6 - Variação da composição química de cada parcela de farinha em função da média das parcelas (escala logarítmica) - Etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados

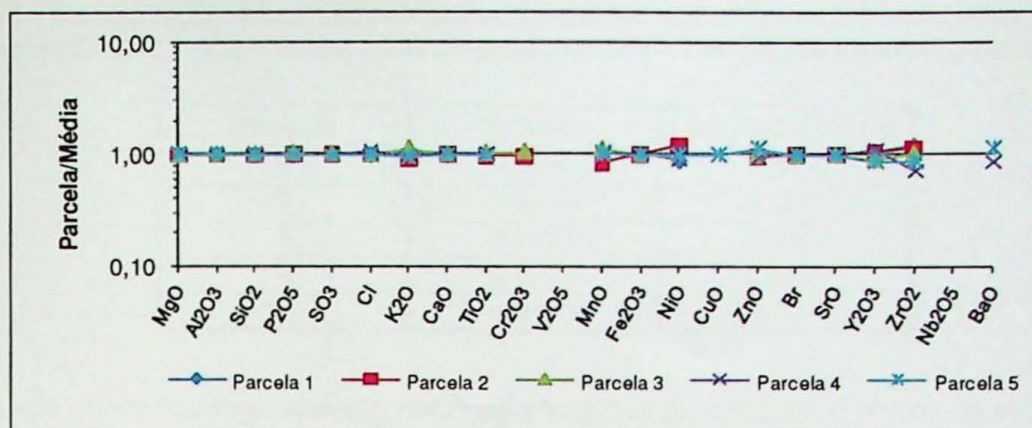


Figura 7 - Variação da composição química de cada parcela de farinha em função da média das parcelas (escala logarítmica) - Etapa com co-processamento de pneus picados

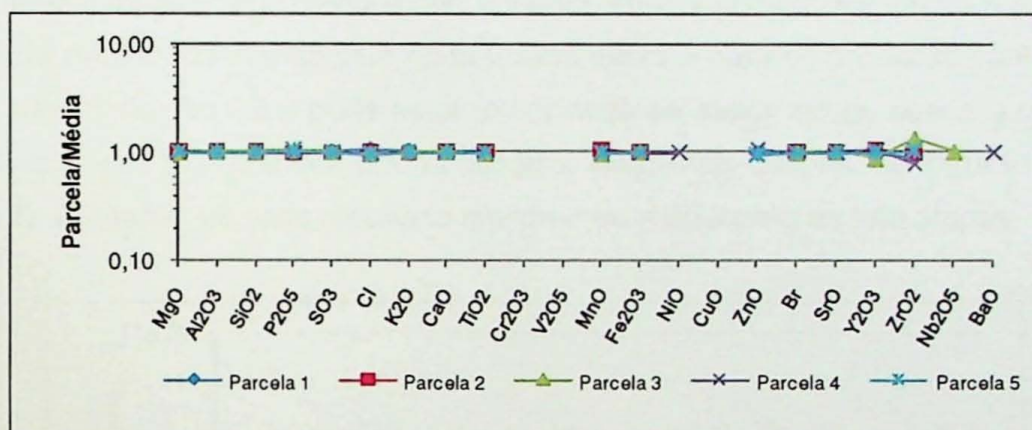


Figura 8 - Variação da composição química de cada parcela de farinha em função da média das parcelas (escala logarítmica) - Etapa sem co-processamento

Em relação às amostras de clínqueres, observam-se algumas variações entre os resultados das três etapas. Como houve oscilações do teor de SO_3 na etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados, foram repetidas as análises por meio do equipamento LECO SC-432. Estes novos resultados corroboraram os anteriores, confirmando estas oscilações (**Tabela 6**). Também se destaca na mesma etapa a oscilação do cloro, especialmente aquela relativa à parcela 2. No entanto, esta variação está muito abaixo da média.

Tabela 6 - Comparação entre os resultados da análise química semi-quantitativa por FRX e pelo LECO SC-432 – Etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados

Parcela	FRX (%)	LECO SC-432 (%)
1	2,1960	2,312
2	1,0454	1,031
3	0,8378	0,8302
4	0,8343	0,7265
5	2,0471	2,007

Observou-se que a homogeneidade entre as amostras de clínquer é maior na etapa com co-processamento de pneus picados e sem co-processamento. Os desvios padrões relativos à etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados são geralmente maiores do que nas demais etapas. Na etapa sem co-processamento as oscilações estiveram presentes sobretudo nas parcelas 1 e 2, as quais podem estar relacionadas ao tempo de estabilização do forno após a mudança de combustível. Há uma tendência de que a fração 5 oscile menos em torno da média nas etapas sem co-processamento e com co-processamento de pneus picados, cujo motivo também pode estar relacionado ao maior tempo desde a mudança de combustível, o que significa que o forno poderia estar mais estável. As **figuras 9, 10 e 11** mostram as variações de cada resultado em torno da média para as três etapas.

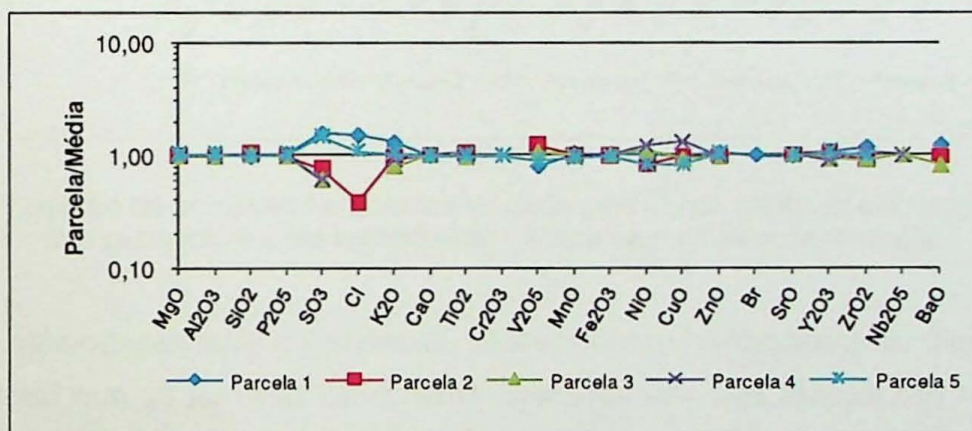


Figura 9 - Variação da composição química de cada parcela de clínquer em função da média das parcelas (escala logarítmica) - Etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados

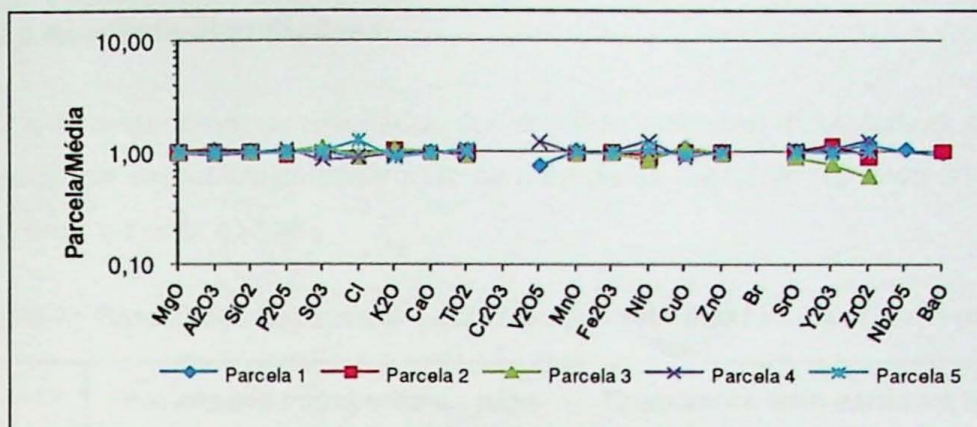


Figura 10 - Variação da composição química de cada parcela de clínquer em função da média das parcelas (escala logarítmica) - Etapa com co-processamento de pneus picados

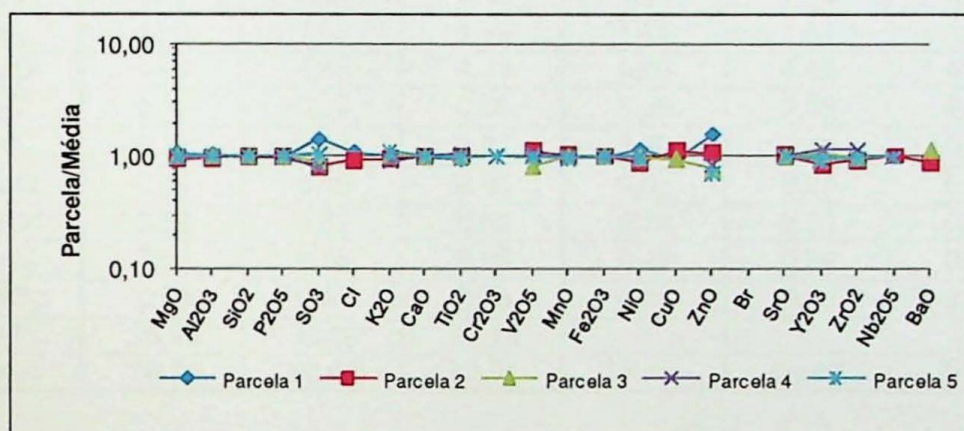


Figura 11 - Variação da composição química de cada parcela de clínquer em função da média das parcelas (escala logarítmica) - Etapa sem co-processamento

Apesar das heterogeneidades constatadas, especialmente relacionadas ao cloro e enxofre, pode-se afirmar que as parcelas de clínquer coletadas nas três etapas são homogêneas. Desta forma, as demais análises e as seções polidas foram confeccionadas considerando uma amostra composta com as cinco parcelas coletadas para cada condição de forno.

7.2. Análises químicas quantitativas

As **Tabela 7** e **8** apresentam os resultados das análises químicas quantitativas por FRX das farinhas e do pó de eletrofiltro considerando-se a perda ao fogo (em torno de 33% em peso) e calculados sem a perda ao fogo.

Tabela 7 - Resultados das análises químicas por FRX das farinhas (% em peso)

Etapa	Resultados com perda ao fogo			Resultados sem perda ao fogo		
	pneus pic.+int.	pneus pic.	sem pneus	pneus pic.+int.	pneus pic.	sem pneus
CaO	40,83	40,83	40,83	61,21	61,29	61,07
SiO ₂	12,48	12,36	12,23	18,71	18,55	18,29
Al ₂ O ₃	2,53	2,49	2,55	3,79	3,74	3,81
Fe ₂ O ₃	2,41	2,44	2,48	3,61	3,66	3,71
SO ₃	1,04	1,07	1,06	1,56	1,61	1,59
MgO	4,44	4,44	4,43	6,66	6,66	6,63
K ₂ O	0,26	0,26	0,26	0,39	0,39	0,39
TiO ₂	0,27	0,27	0,27	0,40	0,41	0,40
Na ₂ O	0,05	0,05	0,05	0,07	0,08	0,07
SrO	0,52	0,52	0,52	0,78	0,78	0,78
P ₂ O ₅	0,52	0,56	0,56	0,78	0,84	0,84
MnO ₂	0,13	0,13	0,13	0,19	0,20	0,19
PF	33,30	33,38	33,14	—	—	—
Total	98,78	98,80	98,51	98,17	98,20	97,77

Tabela 8 - Resultados das análises químicas por FRX do pó do eletrofiltro (% em peso)

Etapa	Resultados com perda ao fogo			Resultados sem perda ao fogo		
	pneus pic.+int.	pneus pic.	sem pneus	pneus pic.+int.	pneus pic.	sem pneus
CaO	40,44	41,56	37,99	60,27	62,59	57,47
SiO ₂	9,90	9,58	4,46	14,75	14,43	6,75
Al ₂ O ₃	2,27	1,87	1,71	3,38	2,82	2,59
Fe ₂ O ₃	2,22	1,80	1,70	3,31	2,71	2,57
SO ₃	2,51	2,06	2,03	3,74	3,10	3,07
MgO	2,18	1,45	1,91	3,25	2,18	2,89
K ₂ O	2,25	2,51	3,08	3,35	3,78	4,66
Na ₂ O	4,52	5,50	7,66	6,74	8,28	11,59
PF	32,90	33,60	33,90	—	—	—
Total	99,19	99,93	94,44	98,79	99,89	91,59

Comparando os resultados das análises químicas da farinha e do pó do eletrofiltro, observa-se concentrações de Na₂O, K₂O e SO₃ maiores no pó de eletrofiltro. Conforme os resultados das análises químicas dos combustíveis (**Tabela 9**), o Na₂O é proveniente dos pneus e o

SO₃, proveniente do "mix" combustível. Outros elementos provenientes dos pneus, como o Fe, não apresentaram concentrações maiores no pó do eletrofiltro em relação à farinha.

Tabela 9 - Resultados das análises químicas pelo LECO SC-432 (para o S) e por espectrometria de absorção atômica dos pneus e "Mix" (para os demais elementos) - (% em peso)

Etapa Elemento	Co-processamento de pneus inteiros e picados		Co-processamento de pneus picados		Sem co- processamento
	Pneu	"Mix"	Pneu	"Mix"	"Mix"
Si	5,28	0,03	3,99	0,02	0,03
Al	0,04	0,01	0,078	0,014	0,01
Fe	21,28	0,008	19,87	0,008	0,007
Ca	2,09	0,02	2,84	0,019	0,0189
Mg	0,47	0,0002	0,61	0,0002	0,0002
S	1,58	5,54	1,60	5,57	5,85
Na	6,62	0,04	8,45	0,048	0,0391

As concentrações dos demais elementos (menores e traços) serão discutidas no **item 7.3.** e no **capítulo 8.**

A **Tabela 10** apresenta os resultados obtidos para as amostras de clínquer e os seus respectivos módulos químicos (FSC=Fator de Saturação em Cálcio, MS=Módulo de Sílica, MA=Módulo de Alumínio). A partir destes resultados foram feitos os cálculos potenciais pelo Método de Bogue (1955), apresentados na **Tabela 11.**

Tabela 10 - Resultados das análises químicas por FRX dos clínqueres (% em peso)

Etapa	pneus pic.+int.	pneus pic.	sem pneus
CaO	61,10	60,44	61,02
SiO ₂	19,79	19,36	19,74
Al ₂ O ₃	3,44	3,31	3,60
Fe ₂ O ₃	4,22	4,16	3,69
SO ₃	1,08	1,92	1,50
MgO	6,77	6,74	6,73
K ₂ O	0,24	0,29	0,27
TiO ₂	0,40	0,41	0,42
Na ₂ O	0,03	0,03	0,01
SrO	0,77	0,75	0,77
P ₂ O ₅	0,82	0,88	0,88
MnO ₂	0,20	0,20	0,20
PF	0,29	0,20	0,15
Total	99,16	98,70	98,97
FSC	98,09	99,29	98,43
MS	2,582	2,592	2,707
MA	0,815	0,797	0,976

Obs: $FSC = CaO \times 100 / 2,8 SiO_2 + 1,2 Al_2O_3 + 0,65 Fe_2O_3$

$MS = SiO_2 / Al_2O_3 + Fe_2O_3$

$MA = Al_2O_3 / Fe_2O_3$

Tabela 11 - Cálculo potencial de Bogue para as fases presentes no clínquer (% em peso)

Etapa	pneus pic.+int.	pneus pic.	sem pneus
C_3S	69,11	70,71	68,86
C_2S	4,63	2,18	4,67
C_3A	1,98	1,76	3,31
C_4AF	12,84	12,64	11,22
$CaSO_4$	1,84	3,27	2,56

Obs: $C_3S = 4,071 CaO - 7,6024 SiO_2 - 6,7187 Al_2O_3 - 1,4297 Fe_2O_3$

$C_2S = 8,6024 SiO_2 + 1,0785 Fe_2O_3 + 5,0683 Al_2O_3 - 3,071 CaO$

$C_3A = 2,6504 Al_2O_3 - 1,692 Fe_2O_3$

$C_4AF = 3,0432 Fe_2O_3$

Não foram observadas diferenças significativas entre os óxidos que compõem a farinha. No clínquer, a única diferença notável é a quantidade de Fe_2O_3 , que diminui com a retirada dos pneus. Isso reflete também no seu MA, o qual se torna maior do que nas etapas com co-processamento, e, conseqüentemente, na quantidade de C_3A presente neste clínquer, confirmada pelo cálculo potencial de Bogue. Este cálculo, no entanto, superestima a alita e subestima a belita, já que considera que toda a cal presente no clínquer encontra-se combinada.

7.3. Análises químicas quantitativas por Espectrometria de Absorção Atômica (AA)

Os resultados das análises químicas quantitativas por AA de farinha, clínquer, pneus, "mix" combustível e pó de eletrofiltro são apresentados no **anexo 3**. Com a integração dos demais resultados de análises químicas quantitativas, foi feito um balanço de massas do sistema, apresentado no capítulo seguinte (capítulo 8 – discussão dos resultados).

7.4. Análise quantitativa por Difractometria de Raios-X – Método de Rietveld

Os difratogramas e diagramas de Rietveld obtidos estão no **anexo 5**. Os resultados das análises quantitativas por DRX estão apresentados na **Tabela 12**. A quantificação foi confirmada através da dissolução seletiva (Método de Takashima), a qual concentra as fases não silicáticas do clínquer, permitindo a identificação de fases imperceptíveis no clínquer total, como o CaSO_4 e o CaCO_3 (possivelmente o produto da carbonatação da cal livre). Assim, as fases foram quantificadas com valores ponderados pelos dois procedimentos.

Tabela 12 - Resultados das análises quantitativas por DRX (% em peso)

Etapa	Co-processamento de pneus inteiros e picados			Co-processamento de pneus picados			Sem co-processamento		
	bruto	bruto (Takashima)	ponderado	bruto	bruto (Takashima)	ponderado	bruto	bruto (Takashima)	ponderado
C_3S	55,47	0	52,00	47,49	0	44,63	53,68	0	48,91
C_2S	21,7	0	24,95	31,17	0	29,29	26,62	0	24,26
C_4AF	13	53,8	12,4	12	51,5	13,6	10,1	49,7	13,3
C_3A	1,67	4,43	1,02	1,04	4,94	1,29	3,35	11,3	3,03
MgO	8,11	35,1	8,09	8,28	31,7	8,27	6,26	32,5	8,72
CaSO_4	-	1,48	0,34	-	5,73	1,49	-	2,84	0,76
CaCO_2	-	5,18	1,19	-	5,51	1,44	-	3,97	1,07
$\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$	-	-	2,08	-	-	1,52	-	-	2,02
CHI^2	3,139	3,017	-	3,572	3,824	-	3,523	3,539	-
Rwp	0,1451	0,1452	-	0,1436	0,1445	-	0,1461	0,1238	-

A etapa com co-processamento de pneus picados é a que apresenta menor relação de $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$, igual a 1,52, sendo esta relação maior na etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados. Na etapa sem co-processamento ocorre mais que o dobro da quantidade de C_3A presente nas demais etapas, o que pode estar relacionado a um Módulo de Alumínio mais elevado nesta etapa. Observa-se também uma maior quantidade de CaSO_4 na etapa com co-processamento de pneus picados. Em relação às demais fases, não foram observadas diferenças significativas.

7.5. Análises por microscopia óptica de luz refletida

7.5.1. Análise quantitativa

A **Tabela 13** mostra os resultados obtidos nas três contagens. O gráfico da **Figura 11** compara os resultados em cada etapa.

A respeito da análise modal, pode-se afirmar que houve certas variações relativas às fases alita e belita nas três etapas. Observa-se que, em média, no clínquer da etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados ocorre mais alita e menos belita em relação aos outros clínqueres. No clínquer da etapa com co-processamento de pneus picados ocorre mais belita que nas demais etapas. Nesta etapa, o teor de cal livre obtido por análise química (**Tabela 14**) não é tão elevado, mas um pouco superior aos outros (ainda que pela análise modal seja inferior), o que significa que não houve a reação entre a belita e a cal livre de modo suficiente para formar a alita.

Tabela 13 - Média obtida nas análises modais dos clínqueres (em %)

Etapa	Co-processamento de pneus int. e pic.	Co-processamento de pneus picados	Sem co-processamento
C ₃ S	61,5	49,2	55,6
C ₂ S	21,3	30,9	25,4
C ₃ A	1,4	1,6	2,8
C ₄ AF	10,9	13,6	11,9
CaO	1,7	1,3	1,5
MgO	3,3	3,5	2,8

Tabela 14- Teor de cal livre dos clínqueres (em %)

Etapa	Teor de cal livre
Co-proc. de pneus int. e pic.	0,7
Co-proc. de pneus pic.	1,26
Sem co-proc.	0,78

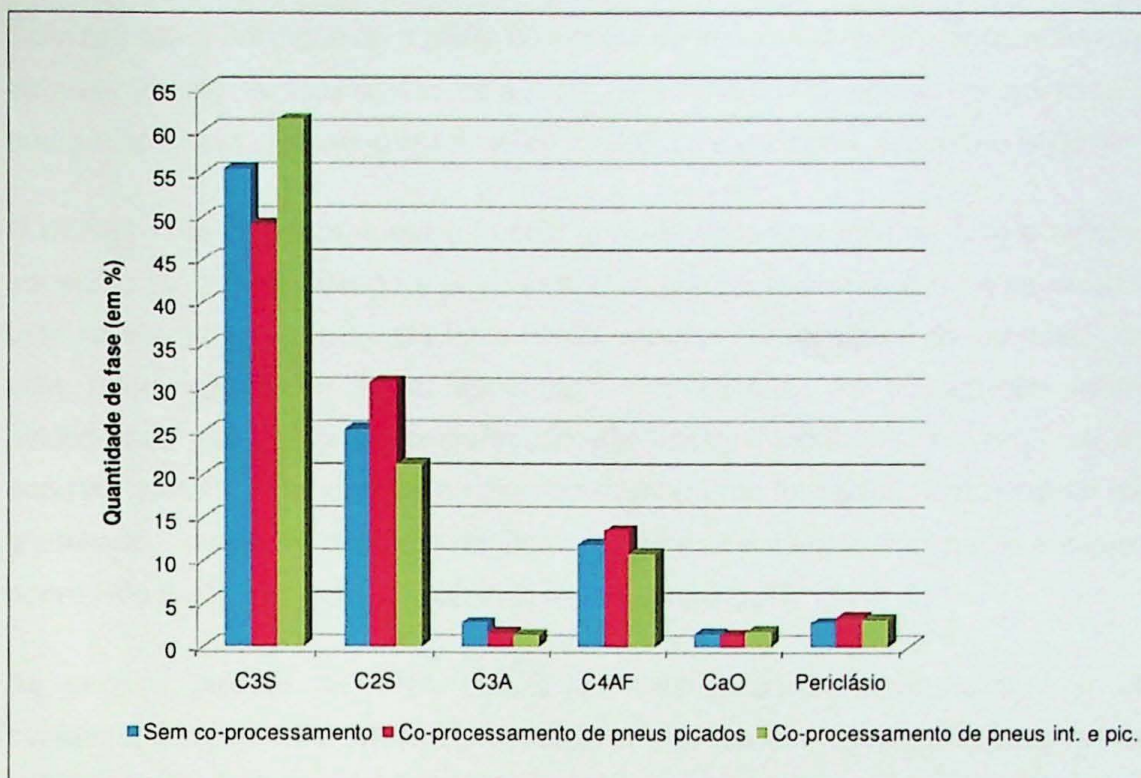


Figura 12 - Comparação entre as análises modais em cada etapa

7.5.2. Análise qualitativa

Através da microscopia óptica de luz refletida podem ser estudadas características texturais e estruturais das fases que compõem o clínquer, as quais permitem estabelecer suas condições de fabricação e verificar a qualidade do produto e possíveis deficiências no processo (ABCP, 2007).

A moagem deficiente do quartzo, por exemplo, é evidenciada pela presença constante de zonas regulares de belita, já que os grãos grossos de sílica absorvem o cálcio, mas não conseguem formar alita. A presença constante de zonas regulares de cal livre revela uma moagem deficiente do calcário. As zonas irregulares e desenvolvidas de belita com cal livre associadas indicam uma deficiência na homogeneização, mostrando que os mesmos não foram capazes de reagir para formar alita. Já uma homogeneização normal é indicada pela belita dispersa. A presença de zonas irregulares de belita indica uma falta de cal e é geralmente relacionada a um fator de saturação em cálcio (FSC) muito baixo.

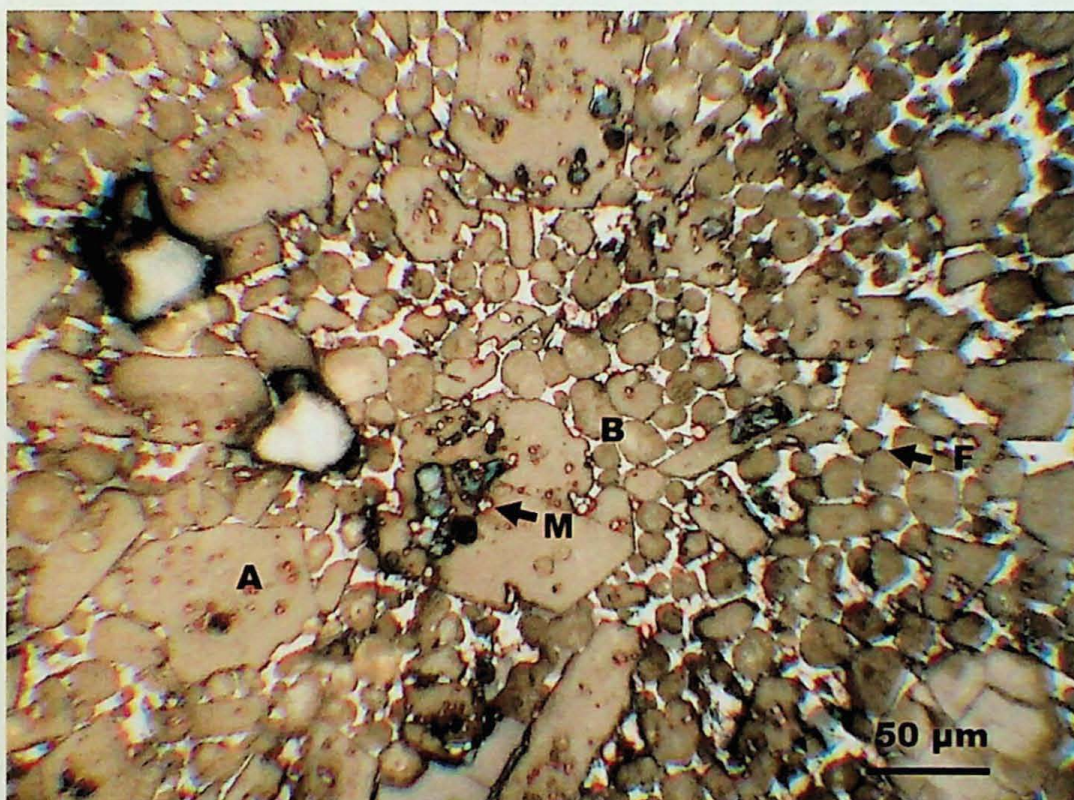
Com relação à condição de queima no interior do forno, esta é considerada normal quando o tamanho médio da alita se encontra entre 30 e 40µm. A queima é considerada insuficiente quando apresenta tamanho médio inferior a 20 µm e enérgica, superior a 60 µm.

O primeiro resfriamento é indicado pelo grau de decomposição da alita e belita, ou seja, é considerado normal quando a alita apresenta bordas retilíneas e a belita arredondada. Se este resfriamento ocorre mais lentamente, a belita apresenta-se decomposta, digitada e a alita pode apresentar belita secundária nas bordas. Já o segundo resfriamento é evidenciado pelo grau de cristalização das fases intersticiais, ou seja, se estas fases ocorrem vítreas, significa que o segundo resfriamento foi rápido. Um material parcialmente cristalizado indica um segundo resfriamento normal e quando totalmente cristalizado, lento, ocorrendo a diferenciação completa entre o C_3A e o C_4AF .

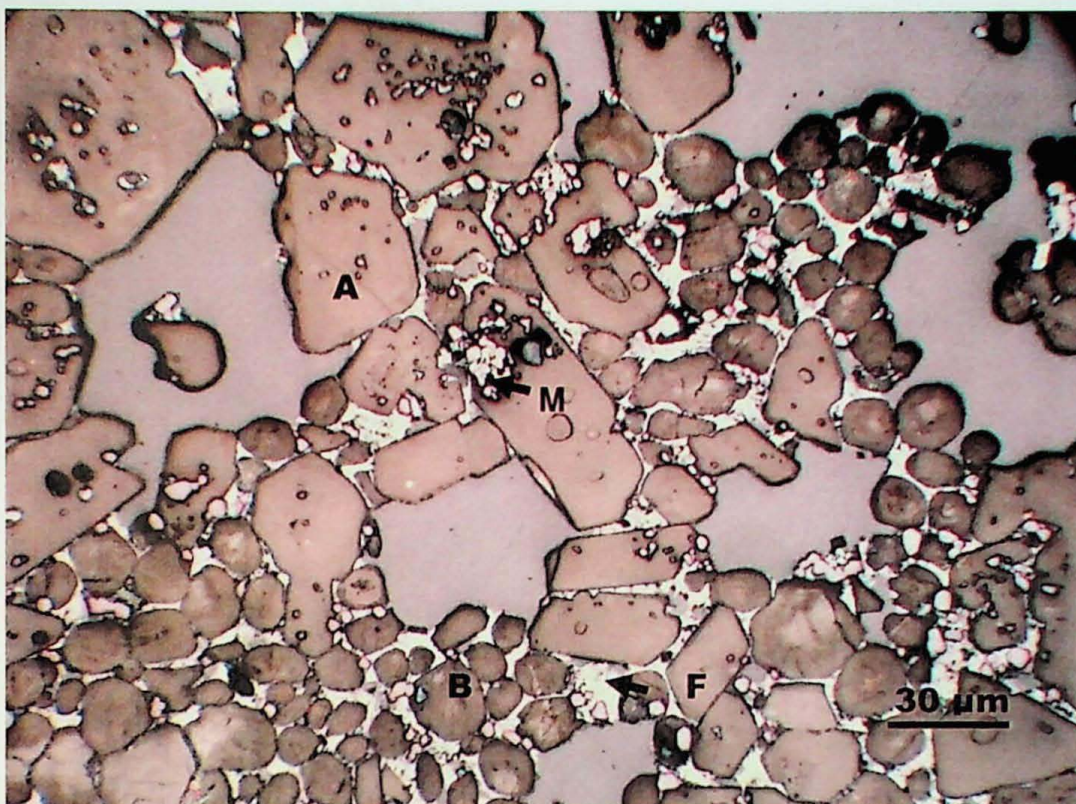
As seções polidas das três etapas possuem aspectos semelhantes. A alita ocorre subidiomórfica a xenomórfica, com cristais freqüentemente alongados, mas também podem apresentar-se eqüidimensionais, sendo esta característica comum aos clínqueres de todas as etapas (**Fotomicrografias 1, 2 e 3**). Ressalta-se, entretanto, que a ocorrência de alita xenomórfica é menor na etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados. A dimensão média da alita é de mais de 65µm para a etapa com co-processamento de pneus picados e sem co-processamento, indicando uma condição de queima enérgica. Na etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados seu tamanho é de 56µm, o que também indica uma condição de queima enérgica, mas também sugere, pela dimensão menor e pela menor ocorrência de alita xenomórfica, que o forno esteja mais bem adequado à condição de co-processamento de pneus inteiros e picados, ou seja, a situação normal da fábrica. Estas dimensões maiores da alita também podem estar relacionadas com a origem da matéria-prima, rica em P_2O_5 , e às altas concentrações de SO_3 no clínquer que diminuem a viscosidade das fases intersticiais (Maki, 1986). Em todos os clínqueres, a alita apresenta bordas sub-retilíneas e inclusões de fase intersticial, cal livre, belita e, principalmente, periclásio. Os cristais de alita ocorrem por vezes zonados, com zoneamento paralelo às suas faces.



Fotomicrografia 1 - Aspecto geral do clínquer - Ataque com HNO_3 - Etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados (A=alita, B=belita, M=MgO e F=fases intersticiais)



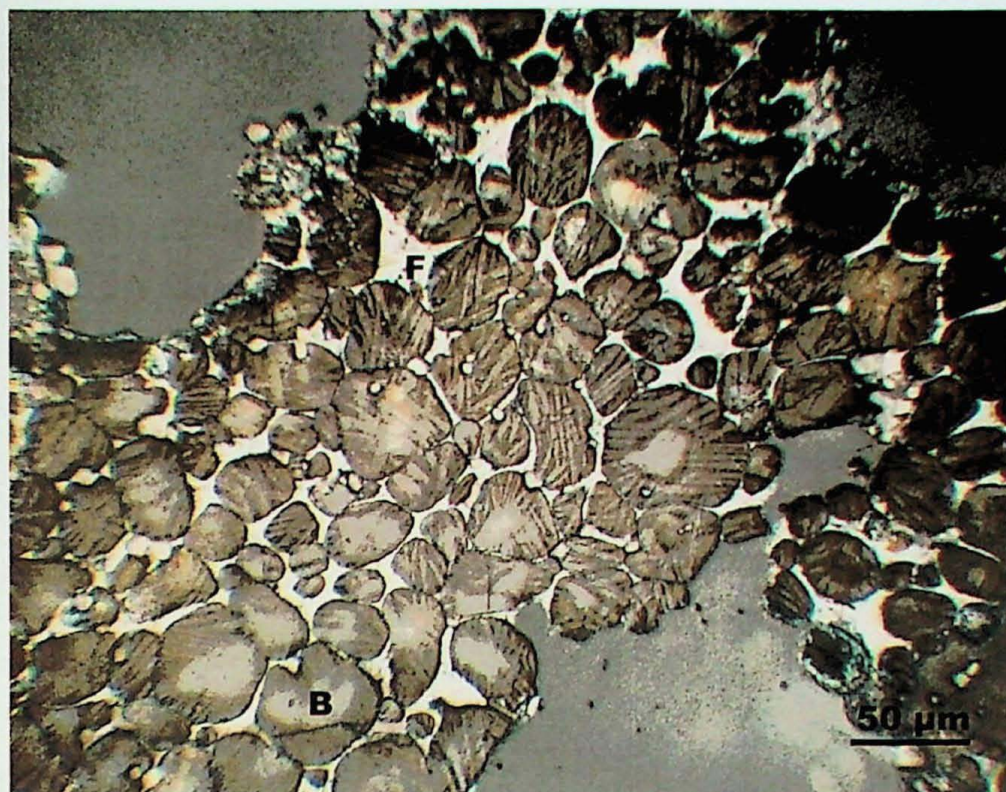
Fotomicrografia 2 - Aspecto geral do clínquer - Ataque com HNO_3 - Etapa com co-processamento de pneus picados (A=alita, B=belita, M=MgO e F=fases intersticiais)



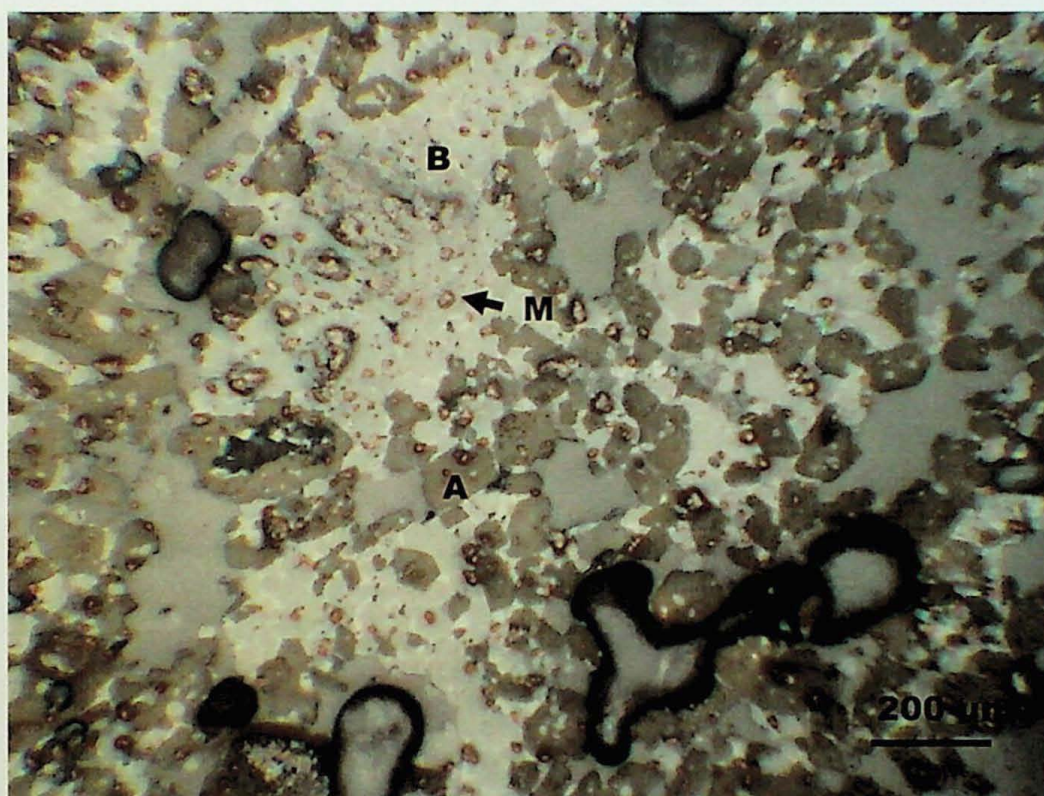
Fotomicrografia 3 - Aspecto geral do clínquer - Ataque com HNO₃ - Etapa sem co-processamento (A=alita, B=belita, M=MgO e F=fases intersticiais)

De modo geral, a belita ocorre arredondada a sub-arredondada, sendo que na etapa sem co-processamento ocorre raramente em início de digitação e pode apresentar geminação (**Fotomicrografia 4**). Sua distribuição ocorre de maneira dispersa ou em zonas regulares (**Fotomicrografias 5, 6 e 7**). Estas zonas podem estar relacionadas à adição de areia à matéria-prima e a uma possível deficiência na moagem de seus grãos silicosos. Para a etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados, há menos belita e, portanto, menos zonas de concentração desta fase. A dimensão média das zonas varia pouco entre as etapas, de aproximadamente 400 μm para as etapas com co-processamento de pneus inteiros e picados e sem co-processamento e de 370 μm com co-processamento de pneus picados. O grau de moagem do calcário pode ser considerado normal, já que não há zonas regulares de cal livre. A homogeneização também pode ser considerada normal, pois não foram observadas zonas irregulares e desenvolvidas de belita associadas a zonas de cal livre.

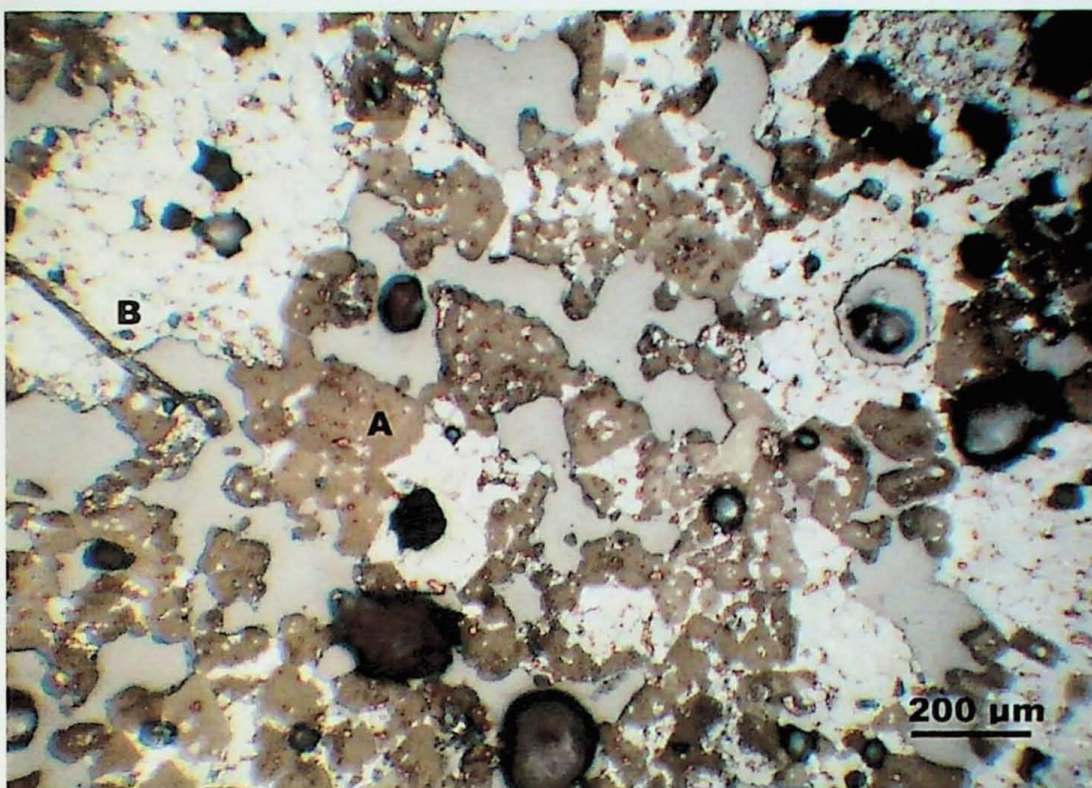
Quanto ao grau de cristalização das fases intersticiais, pode-se dizer que são cristalizadas, o que significa que o segundo resfriamento foi lento o suficiente para que houvesse tempo para as fases C₄AF e C₃A se cristalizarem e se diferenciarem.



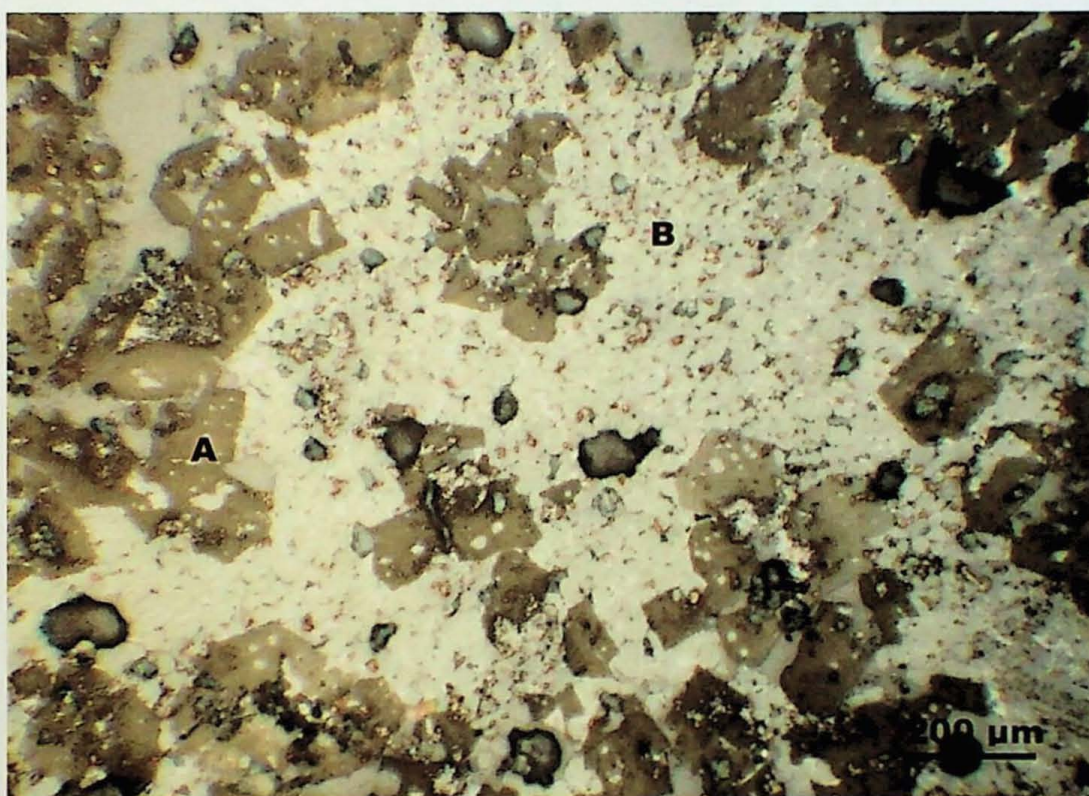
Fotomicrografia 4 - Belita apresentando geminação - Ataque com HNO_3 - Etapa sem co-processamento (B=belita e F=fases intersticiais)



Fotomicrografia 5 - Zonas regulares de belita - Ataque com MgSO_4 - Etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados (A=alita, B=belita e M=MgO)



Fotomicrografia 6 - Zonas regulares de belita - Ataque com MgSO_4 - Etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados (A=alita e B=belita)



Fotomicrografia 7 - Zonas regulares de belita - Ataque com MgSO_4 - Etapa sem co-processamento (A=alita e B=belita)

7.6. Previsão da moabilidade

A moabilidade do clínquer é considerada fácil quando o resíduo na malha 38 μm após moagem laboratorial padronizada é menor que 26%, normal quando for entre 26 e 32% e difícil quando maior que 32%. De acordo com os dados obtidos para a moabilidade (**Tabela 15**), pode-se afirmar que as amostras compostas dos clínqueres das três etapas apresentam moabilidade difícil, todas com resíduo na peneira 38 μm superior a 35%. Isso pode ser atribuído às grandes dimensões da alita, as quais, no caso do clínquer da etapa com co-processamento de pneus picados e do clínquer sem co-processamento, foram superiores a 65 μm e no caso do clínquer da etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados, foram um pouco inferiores, em torno de 56 μm . Tais diferenças na dimensão da alita se refletiram nos valores da moabilidade, ou seja, a porcentagem do resíduo da etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados foi inferior àquela conferida aos clínqueres das outras etapas.

Tabela 15 - Resíduo da moagem (>38 μm)

Etapa	Co-processamento de pneus pic. e int.	Co-processamento de pneus picados	Sem co-processamento
Resíduo >38 μm (%)	35,32	36,88	37,15

7.7. Caracterização físico-mecânica

As características físico-mecânicas do cimento estão apresentadas na **Tabela 16**.

Tabela 16 - Resultados dos ensaios físico-mecânicos dos cimentos experimentais

Etapa		Co-proc. de pneus int. e pic.	Co-proc. de pneus pic.	Sem co-proc.
Tempo total de moagem (min)		125	125	125
Retido # 325 (%)		9,29	9,35	10,16
Resistência (MPa)	3 dias	24,8	23,2	24,6
	7 dias	32,2	31,8	32,5
	28 dias	48,3	50,9	49,7
Pega (min)	Início	210	*	205
	Fim	330	*	315
Expansibilidade (mm)		0	*	0
Retido #200 (%)		1,7	2,2	2
Densidade (g/cm ³)		3,18	3,19	3,18
Superfície Específica (cm ² /g)		3610	3680	3630

Obs: * não analisado

Não há diferenças significativas entre as resistências dos três cimentos. Houve um ligeiro retardo no tempo de pega inicial e final no cimento com co-processamento de pneus inteiros e picados.

7.8. Ensaio de solubilização

Os resultados dos ensaios de solubilização estão apresentados na **Tabela 17**.

Tabela 17 - Resultados dos ensaios de solubilização (em mg/L)

Etapa	Co-proc. de pneus int. e pic.	Co-proc. de pneus pic.	Sem co-proc.
Zn	n.d.	0,024	n.d.
Cu	0,023	0,137	0,018
Ag	0,00007	0,00001	0,00005
Ba	1,863	1,550	1,769
As	n.d.	n.d.	n.d.
Hg	n.d.	n.d.	n.d.
Se	n.d.	1,394	n.d.
Al	0,221	0,161	0,1745
Mn	0,0315	0,077	0,0285
Pb	0,00028	0,000348	0,000243
Cr	0,0995	0,215	0,101
Cd	0,000033	0,000059	0,000015
Fe	0,107	0,061	0,259
Cl ⁻	3,1	2,83	3,17
F ⁻	n.d.	0,254	0,037
SO ₄ ²⁻	463,87	499,27	440,82
Fenol	n.d.	n.d.	n.d.
Na ₂ O	110	122,5	107,5
CN ⁻	0,052	0,065	0,069

Elementos que foram introduzidos com a alimentação de pneus, como o Zn e o Cu, foram detectados em concentrações baixas no solubilizado, sendo que o Zn foi detectado apenas na etapa com co-processamento de pneus picados.

8. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

8.1. Balanço de massas

O balanço de massas consistiu na determinação das quantidades dos elementos que saem do forno em cada uma das três etapas de amostragem. O cálculo foi feito com base nos dados de vazão e nas concentrações de cada amostra analisada (**Tabela 18**).

Tabela 18 – Médias da vazão mássica na entrada e saída do sistema (em t/h)

Etapa	Entrada			Saída
	farinha	pneu	"mix"	clínquer
co-processamento de pneus int. e pic.	135,84	3	6,50	89,96
co-processamento de pneus pic.	137,70	3	7,16	91,19
sem co-processamento	134,63	—	9,05	89,16

Deste modo, os dados de vazão foram multiplicados pelos resultados das análises químicas e, assim, foram obtidas as quantidades de cada elemento que entrou e saiu em cada etapa (**Anexo 4**). Os gráficos das **figuras 13, 14 e 15** mostram a relação entre a entrada de elementos no sistema (soma de elementos presentes na farinha e combustíveis) e a saída (elementos presentes no clínquer) em unidades de massa por tempo (g/h). A reta representada nestes gráficos contém os pontos onde a quantidade dos elementos na entrada seria igual a da saída.

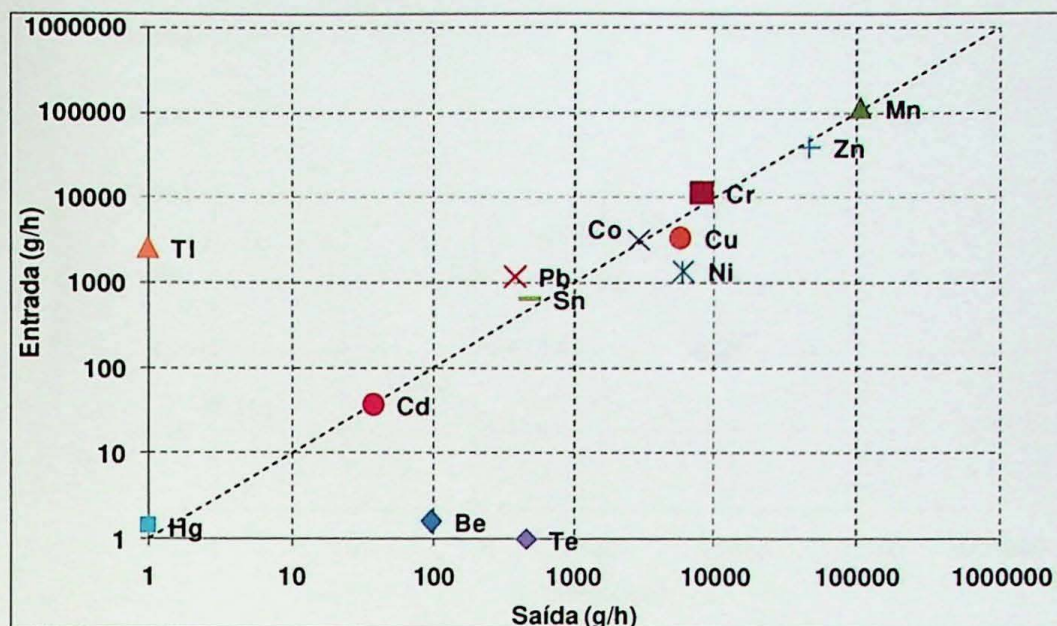


Figura 13 - Vazão mássica da entrada e saída dos elementos no sistema ($R^2 = 0,99498$)
Etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados

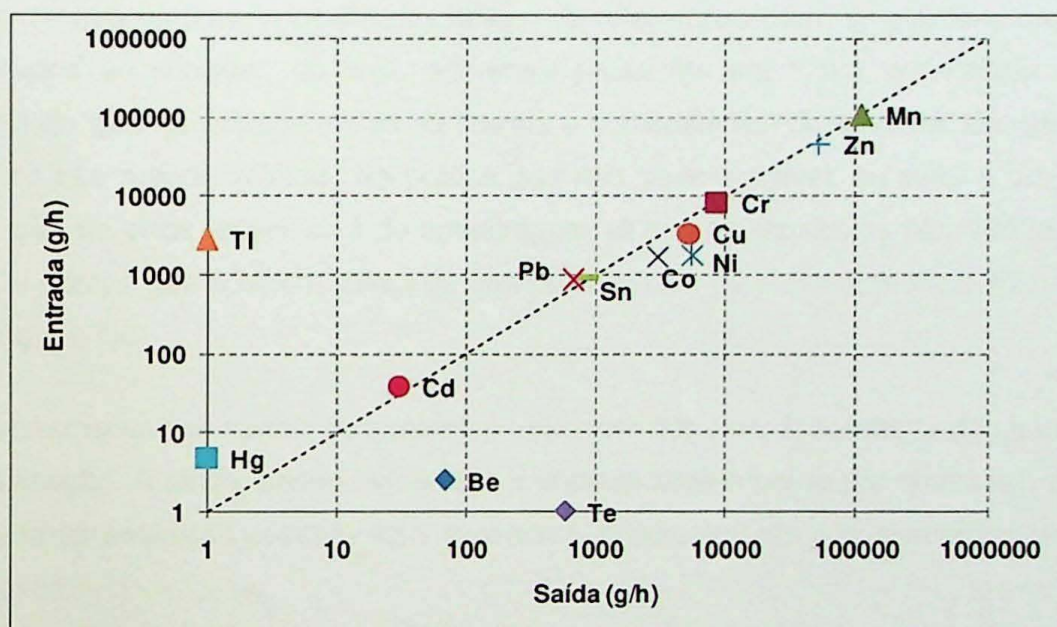


Figura 14 - Vazão mássica da entrada e saída dos elementos no sistema ($R^2 = 0,99855$) - Etapa com co-processamento de pneus picados

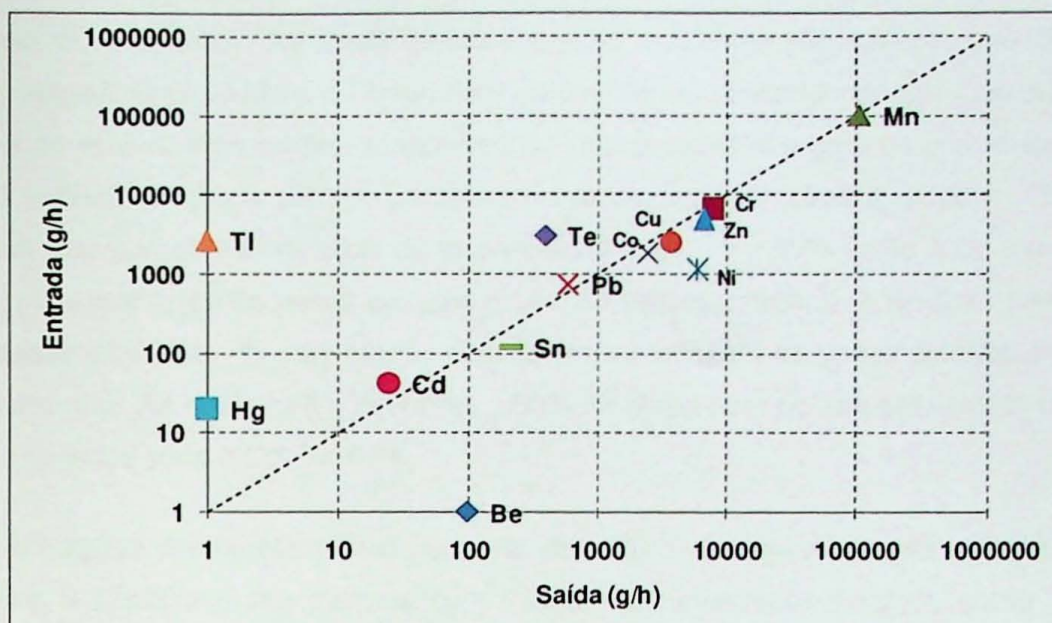


Figura 15 - Vazão mássica da entrada e saída dos elementos no sistema ($R^2 = 0,99832$) - Etapa sem co-processamento

Observa-se que os pontos localizados abaixo da reta representam os elementos que foram incorporados ao clínquer, ou seja, estiveram presentes em maior quantidade na saída (clínquer) do que na entrada (soma da farinha e combustíveis) do sistema. Em geral, estes elementos são menos voláteis. Na prática isso não seria possível, ou seja, é um efeito da propagação de erros analíticos e de amostragem, já que os elementos não são gerados no forno. Os pontos que ocorrem acima da reta representam os elementos mais voláteis, como o TI, o Hg e o Cd.

O comportamento dos metais no sistema é fundamentalmente dependente da sua facilidade de volatilização. A saída, sendo menor que a entrada sugere perda por emissões, ainda que os problemas analíticos possam estar presentes, principalmente nos elementos com teores mais baixos.

Elementos de baixa volatilidade caracterizam-se por alto grau de incorporação no clínquer e baixo grau de incorporação nas partículas de pó formadas no ciclo. Os elementos voláteis, por outro lado, são geralmente incorporados nestas partículas. Altas concentrações tendem a promover incrustações (colagem) no revestimento refratário (Maringolo, 2001). Estas colagens podem ter causado um problema no ajuste do balanço de massas, já que a sua composição e a quantidade produzida não são conhecidas.

Dentre os elementos com altos níveis de incorporação, destaca-se o Be, com baixa volatilidade, ainda que seus teores na entrada sejam desprezíveis. Elementos como o Ni, Zn e Cu também estiveram presentes em maior quantidade no clínquer do que na soma dos demais materiais que entraram no sistema, pois também são elementos não voláteis, sendo

incorporados ao clínquer. As taxas de incorporação aparentes são maiores que 100% em todas as etapas. O Cr, o Mn e o Co também apresentaram taxas de incorporação superiores a 100% nas etapas com co-processamento de pneus picados e sem co-processamento e entre 70 e 95% na etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados. Dentre os elementos que apresentaram taxas de incorporação entre 70 e 95% estão o Cd (nas etapas com co-processamento de pneus picados e sem co-processamento), o Sn (nas etapas com co-processamento) e o Pb (nas etapas com co-processamento de pneus picados e sem co-processamento). As taxas foram inferiores a 50% na etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados para o Cd, Te e Pb.

As concentrações destes elementos no pó do eletrofiltro são quase sempre maiores do que na farinha, e especialmente maiores com relação aos elementos voláteis, como o Tl, Cd (detectados no pó do eletrofiltro em todas as etapas) e o Hg (detectado apenas na etapa sem co-processamento). O Zn e o Cr, embora tenham apresentado altas taxas de incorporação no clínquer, foram detectados no pó do eletrofiltro em concentrações de cerca de duas vezes maiores do que na farinha.

Cabe ressaltar também que a composição dos pneus é muito heterogênea, contribuindo para a ocorrência de discrepâncias no balanço de massas, principalmente aquelas relacionadas ao Zn. Isso se reflete no coeficiente de correlação (R^2) que determina a relação entre as quantidades de entrada e saída dos elementos, cujo valor é maior na etapa com co-processamento de pneus picados (igual a 0,99855) e menor na etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados (igual a 0,99498).

Também podem ter causado falhas no ajuste do balanço de massas os erros analíticos e a representatividade das amostras analisadas. O déficit na saída de alguns elementos como o Pb, o Te e o Cd pode ter sido devido à recirculação destes elementos no sistema. Outra limitação foi que não foram analisados os materiais particulados que saíram pela chaminé, os quais representariam uma pequena parte do material que também sai do sistema.

8.2. Comparação dos métodos de quantificação de fases

A Tabela 19 mostra uma comparação entre os métodos de quantificação de fases utilizados no projeto. Os gráficos das Figuras 16, 17 e 18 ilustram a variação entre os dados obtidos em todos os métodos para cada etapa.

Tabela 19 - Comparação entre os métodos de quantificação de fases (% em peso)

Etapa	Co-processamento de pneus inteiros e picados			Co-processamento de pneus picados			Sem co-processamento		
	Modal	Rietveld	Bogue	Modal	Rietveld	Bogue	Modal	Rietveld	Bogue
C ₃ S	61,5	52,0	69,1	49,2	44,6	70,7	55,6	48,9	68,9
C ₂ S	21,3	25,0	4,6	30,9	29,3	2,2	25,4	24,3	4,7
C ₃ A	1,4	1,0	2,0	1,6	1,3	1,8	2,8	3,0	3,3
C ₄ AF	10,9	12,4	12,8	13,6	13,6	12,6	11,9	13,3	11,2
MgO	3,3	8,1	—	3,5	8,3	—	2,8	8,7	—
CaO	1,7	—	—	1,3	—	—	1,5	—	—
CaSO ₄	—	1,5	—	—	1,5	—	—	0,8	—
CaCO ₂	—	5,2	—	—	1,4	—	—	1,1	—
C ₃ S/C ₂ S	2,9	2,1	14,9	1,6	1,5	32,4	2,2	2,0	14,7

As análises quantitativas de fase modal e pelo Método de Rietveld apresentaram resultados semelhantes, com exceção das fases C₃S e MgO. Apesar da diferença entre as quantidades de C₃S, as relações C₃S/C₂S nos dois métodos são muito similares. Nota-se que embora as quantidades de C₂S estejam tão elevadas, o que indicaria que não houve a reação da belita com o CaO de modo suficiente para formar alita, a quantidade de CaO livre presente não é tão elevada e o FSC dos clínqueres pode ser considerado normal.

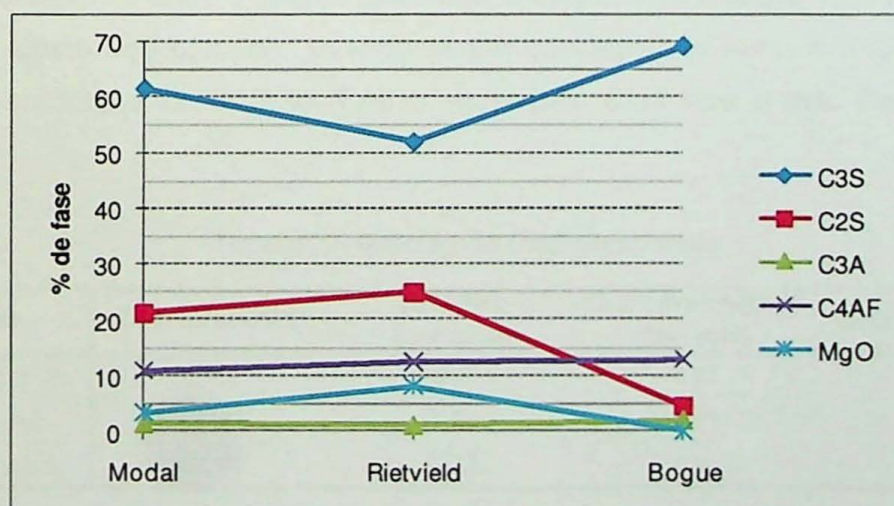


Figura 16 – Variação entre os dados obtidos em cada método – Etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados

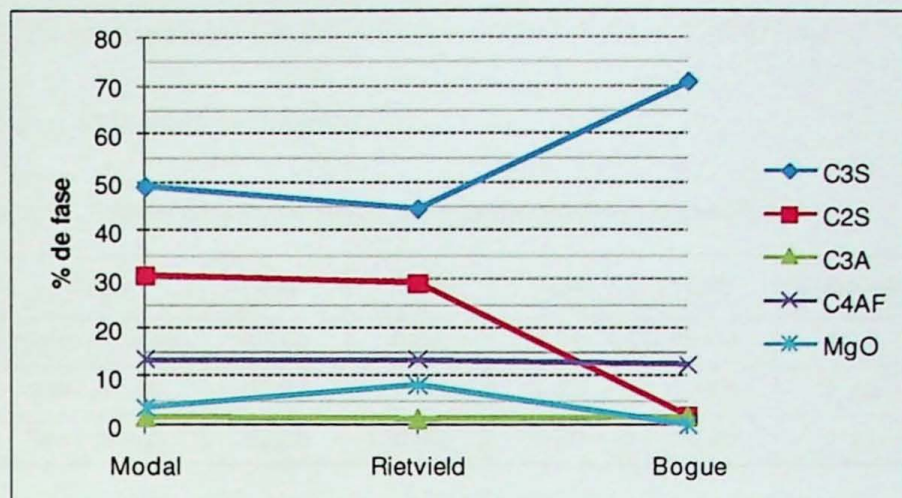


Figura 17 - Variação entre os dados obtidos em cada método – Etapa com co-processamento de pneus picados

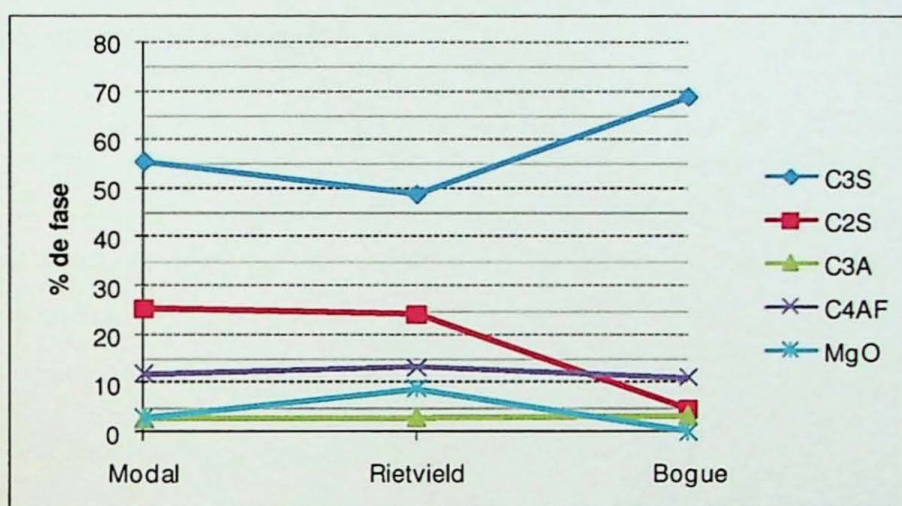


Figura 18 - Variação entre os dados obtidos em cada método – Etapa sem co-processamento

Devido à discrepância entre o cálculo potencial de Bogue e os demais métodos foi feita uma tentativa de ajuste dos cálculos, levando-se em consideração apenas o CaO combinado, que seria a subtração do CaO total no clínquer pelo CaO livre e pelo CaO carbonatado (Tabela 20).

Tabela 20- Cálculo do CaO combinado

Etapa	CaO total (FRX)	CaO livre (química)	CaO carbonatado (Rietveld)	CaO combinado
Pneus int. e pic.	61,1	0,7	0,67	59,73
Pneus pic.	60,44	1,26	0,81	58,37
Sem pneus	61,02	0,78	0,6	59,64

O cálculo de Bogue, portanto, foi feito utilizando-se o CaO combinado, ao invés do CaO total.

$$C_3S = 4,071 \text{ CaO (combinado)} - 7,6024 \text{ SiO}_2 - 6,7187 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,4297 \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

Foram obtidos os seguintes resultados:

Tabela 21 - Resultados do cálculo de Bogue modificado

Etapa	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₃ S/C ₂ S
Pneus int. e pic.	63,56	8,80	1,98	12,84	7,23
Pneus pic.	62,26	8,55	1,73	12,66	7,28
Sem pneus	63,26	8,88	3,30	11,23	7,12

Ainda assim, estes teores de C₃S são elevados e o C₂S ainda parece estar subestimado, mas houve uma considerável diminuição na relação C₃S/C₂S e aumento do C₂S, que se aproximou mais dos outros métodos.

9. CONCLUSÕES

O trabalho de formatura permitiu as seguintes conclusões:

- As parcelas de clínqueres das etapas com co-processamento de pneus picados e sem co-processamento apresentaram uma homogeneidade composicional maior em relação à etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados.
- Os teores de zinco, um dos metais com concentração expressiva nos pneus, foram cerca de 7 vezes maiores nos clínqueres das etapas com co-processamento.
- Não houve solubilização significativa entre os elementos com altas taxas de incorporação no clínquer.
- Em relação à microtextura dos clínqueres, não foram detectadas diferenças significativas. A alita ocorre, de modo geral, menos xenomórfica e com menor tamanho na etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados, o que significa que a queima esteja melhor ajustada nestas condições.
- O clínquer da etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados apresentou uma relação C_3S/C_2S melhor em relação às outras etapas.
- Não há diferenças significativas entre as resistências mecânicas dos cimentos experimentais, mas houve um ligeiro retardo no tempo de pega no cimento da etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados.

A prática do co-processamento reúne vantagens econômicas, tecnológicas e ambientais, à medida que agrega valor ao resíduo, racionaliza recursos naturais não-renováveis e elimina grandes volumes de resíduos de forma segura e definitiva, incorporando e fixando no clínquer os elementos introduzidos pelo processo.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland. 2001. *Subsídios técnicos para a elaboração de um procedimento de destinação final de pneus em fornos de cimento*. Relatório interno.
- ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland. 2002. *Co-processamento de pneus em fornos de cimento*. Relatório Interno.
- ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland. 2004. *Co-processamento – Sustentabilidade e competitividade na indústria de cimento*. Relatório interno.
- ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland. 2007. *Apostila do curso de microscopia de clínquer Portland*.
- ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland. 2008. *Wastes co-processing in Brazil*. Relatório interno.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas técnicas. NBR 7227/1984 *Cimento Portland - Determinação de óxido de cálcio livre pelo etileno glicol – Método de ensaio*.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas técnicas. NBR 14656/2001. *Cimento Portland e matérias-primas – Análise química por espectrometria de raios-X – Método de ensaio*.
- ANDRADE, F.R.D., MARINGOLO, V., KIHARA, Y., 2002. *Incorporation of V, Zn and Pb into the crystalline phases of Portland clinker*. Cement and Concrete Research. 33:63-71.
- ANIP – Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos. 2002. Dados do setor. Boletim Informativo da Indústria de Pneumáticos. São Paulo, n.225.
- AKATSU, K., MAEDA, K., IKEDA, I. 1970. *The effect of Cr_2O_3 and P_2O_5 on the strength and colour of portland cement clinker*. C.A.J., Review of the 24th General Meeting, 24:20-23.
- BHATTY, J.I. 1995. *Role of Minor Elements in Cement Manufacture and Use*. Research and Development Bulletin RD109T, Portland Cement Association, Skokie, IL, USA.
- BOGUE, R.H. 1955. *The Chemistry of Portland Cement*. (2nd ed.). Reinhold, New York.

- BRANDÃO, A.G.; SANT'AGOSTINO, L.M. & BONÁS, T.B. 2004. *Technological Characterization of Carbonatic Raw Material Manufacture from Cajati (SP)*. Applied mineralogy. ICAM-BR, São Paulo.
- BUTT, Y.M., TIMASHEV, V.V. & MALOZOHN, L.I., 1968. *The crystallization of compounds in the presence of Cr_2O_3 , P_2O_5 and SO_3 and the properties of the resultant cement*. In: Chatterjee, A.K. (ed.) Phase composition, microstructure, quality and burning of portland cement clinkers; a review of phenomenological interrelations: part 2. World Cement Technology, London, 10(5):165-173.
- CAJATI, Symbiosis in the Cement Industry. 2002. GCL: Environment. 3 p.
- CENTURIONE, S.L. 1993. *Influência das características das matérias-primas no processo de sinterização do clínquer Portland*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo, São Paulo. 155p.
- COLVILLE, A.A.; GELLER, S. 1971. *The Crystal Structure of Brownmillerite, $Ca_2 Fe Al O_5$* . Acta Crystallographica B, 27, 2311-2315.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. 1999. Resolução nº 258 de 26 de agosto de 1999. Brasília.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2002. Resolução nº 301 de 21 de março de 2002. Brasília.
- GOLOVASTIKOV, N.I.; MATVEEVA, R.G.;BELOV, N.V. 1975. *Crystal structure of the tricalcium silicate $(CaOSiO_2)_3 = C_3S$* . Kristallografiya., 20, 721-729.
- GOMES, S.D. 2007. *Incorporação de enxofre no silicato dicálcico do clínquer de cimento Portland: influência na estabilidade de polimorfos e na reatividade hidráulica*. Instituto de Geociências (IGc). Universidade de São Paulo. São Paulo. 67p.
- HALICZ, L.; NATHAN, Y.; BEM-DOR, L. 1983. *The influence of P_2O_5 on clinker reactions*. Cement and Concrete Research, 14:11-18.
- KIHARA, Y., 1987. *O fósforo nas matérias-primas para a fabricação do cimento e sua influência na clínquerização e qualidade do cimento*. Assoc. Bras. Cim. Portland (ABCP), 37ª RTIC, inédito, 22 p.

- KIHARA, Y., CENTURIONE, S. L. & MUNHOZ, F. A. C. 1993. *Influência dos parâmetros mineralógicos na moabilidade e desenvolvimento da resistência mecânica de clínques Portland brasileiros*. 3º Cong. Bras. de cimento, V.1. p 217-236. São Paulo.
- KIRFEL, A.; WILL, G. 1980. Charge Density in Anhydrite, CaSO_4 , from X-ray and Neutron Diffraction Measurements Acta Crystallographica B, 36, 2881-2890.
- KOLOVOS, K.G., TSIVILIS, S. & KAKALI, G. 2004. *Study of clinker dopped with P and S compounds*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 77, 759-766.
- LARSON, A.C. & VON DREELE, R.B. 2004. *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report. LAUR 86-748.
- MAGANHA, M.F.B. & KOMATSU, C.E. 1999. *Pneus como alternativa energética*. 5º. Congr. Bras. de Cimento.
- MAKI, I. & CHROMY, S. 1978. *Characterization of the alite phase in Portland clinker by microscopy*. Il Cemento. pp. 247–252.
- MAKI, I. 1986. *Relationship of processing parameters to clinker properties; influence of minor components*. 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Vol.I.
- MARINGOLO, V. 2001. *Clínquer co-processado: produto de tecnologia integrada para sustentabilidade e competitividade da indústria de cimento*. Tese (doutorado). Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo, São Paulo.
- MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. 2008. Sinopse Mineração e Transformação Mineral de 2008. Anuário.
- MONDAL, P.;JEFFERY, J.W. 1975. *The crystal structure of tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$* , Acta Crystallographica B 31, 689-697.
- MUMME, W.G.; HILL, R.J.; BUSHNELL, G.W. & SEGNET, E.R. 1995. Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Abhandlungen (Band-Nr)169, 35-68.
- NISHI, F., TAKEUCHI, Y., MAKI, I. 1985. *Tricalcium silicate Ca_3OSiO_4 : The monoclinic superstructure* Zeitschrift fuer Kristallographie, 172, 297-314.

- NURSE, R.W., 1952. *The effect of phosphate on the constitution and hardening of Portland cement*. J. Appl. Chem., 2:708-716.
- PRENCIPE, M.;PASCAL, F.;ZICOVICH-WILSON, C.M.;SAUNDERS, V.R.;ORLANDO, R.;DOVESI, R. 2004. *The vibrational spectrum of calcite (CaCO₃): an ab initio quantum-mechanical calculation note: Theoretically derived structure Physics and Chemistry of Minerals* (Germany), 31, 559-564
- SASAKI,S.; FUJINO, K.; TAKEUCHI, Y. 1979. *X-ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and atomic scattering factors of their constituent atoms*. Proceedings of the Japan Academy. 55, 43-48
- SNIC - Sindicato Nacional da Indústria de Cimento. 2006. *Relatório Anual de 2006*.
- SNIC - Sindicato Nacional da Indústria de Cimento. 2007. *Presskit 2007*.
- SOUZA, F.A., inédito. *Utilização de pneus pós-consumo como combustível em fornos de cimento*.
- SPRUNG, S. 1985. *Technological Problems in Pyroprocessing Cement Clinker: Cause and Solution*. 1st ed. Beton-Verlag, Dusseldorf, Germany.
- STEPHAN, D.; MALLMANN, R.; KNOFEL, D. & HARDTL, R. 1999a. *High intakes of Cr, Ni and Zn in clinker Part I. Influence on burning process and formation of phases*. Cement and Concrete Research, 29, 1949–1957.
- STEPHAN, D.; MALEKI, H.; KNOFEL D.; IBER B. & HARDTL, R. 1999b. *Influence of Cr, Ni, and Zn on the properties of pure clinker phases Part II. C₃A and C₄AF*. Cement and Concrete Research, 29, 651-657.
- STEPHAN, D.; KNOFEL, D. & HARDTL, R. 2003. *Influence of heavy metals on the properties of cement and concrete – Binding Mechanisms and fixation*. 11th International Congress on the Chemistry of Cement. 11-16 Maio 2003, Durban, South Africa.
- TAKASHIMA, S. 1958. *Systematic dissolution of calcium silicate in commercial Portland cement by organic acid solution*. Review on the 12th General meeting held in Tokyo, Japan Cement Engineering Association, pp. 12–13.
- TAYLOR, H. F. W. 1992. *Cement chemistry*. London: Academic Pres, 475 p.

- TIMASHEV, V.V. 1980. *The kinetics of clinker formation. The structure and composition of clinker and its phases. In: Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France* vol. 1, pp.20.
- THOMAZ, L. V., ANDRADE, F.R.D., KIHARA, Y. & PECCHIO, M. *Efeito do enxofre sobre a microtextura, mineralogia e química mineral do clínquer Portland: um estudo experimental*. Inédito.
- TOBY, B.H. 2001. *EXPGUI, a graphical user interface for GSAS*. J. Appl. Cryst. 34, 210-21.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency. SW 846 – *Test methods for evaluating solid wastes*.
- WBCSD - World Business Council on Sustainable Development. 2005. *CO₂ emission factors of fuels*.

Anexo 1 - Resultados das análises químicas semi-quantitativas por FRX (% de peso) - Farinha

Etapa	Sem co-processamento					Co-processamento de pneus picados					Co-processamento de pneus inteiros e picados				
	1	2	3	4	5	Média dos resultados	Desvio Padrão	1	2	3	4	5	Média dos resultados	Desvio Padrão	
Fração															
MgO	2,52	2,56	2,51	2,54	2,56	2,54	0,02	2,55	2,52	2,50	2,57	2,54	2,54	0,03	
Al ₂ O ₃	4,62	4,59	4,61	4,52	4,58	4,59	0,04	4,65	4,57	4,55	4,65	4,72	4,63	0,07	
SiO ₂	10,51	10,60	10,33	10,36	10,43	10,44	0,11	10,53	10,48	10,52	10,57	10,60	10,54	0,05	
P ₂ O ₃	0,73	0,73	0,76	0,73	0,76	0,74	0,02	0,73	0,75	0,76	0,72	0,73	0,74	0,02	
SO ₃	1,93	1,87	1,89	1,88	1,87	1,89	0,02	1,99	1,98	1,96	1,93	1,90	1,95	0,04	
Cl	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,00	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07	0,07	0,00	
K ₂ O	0,31	0,29	0,30	0,29	0,29	0,30	0,01	0,31	0,27	0,33	0,28	0,28	0,30	0,03	
CaO	71,17	71,15	71,45	71,29	71,33	71,28	0,12	71,02	71,27	71,22	70,97	70,88	71,07	0,17	
TiO ₂	0,70	0,70	0,68	0,72	0,68	0,70	0,02	0,71	0,69	0,73	0,73	0,70	0,71	0,02	
Cr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.			n.d.	0,02	0,02	n.d.	n.d.	0,02	0,00	
V ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.			n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.			
MnO	0,27	0,29	0,26	0,27	0,27	0,27	0,01	0,27	0,22	0,30	0,27	0,28	0,27	0,03	
Fe ₂ O ₃	5,31	5,29	5,26	5,25	5,30	5,28	0,03	5,29	5,26	5,23	5,28	5,24	5,26	0,03	
NiO	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	0,01		0,01	0,02	n.d.	0,01	0,01	0,01	0,00	
CuO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.			n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	0,01	0,00	
ZnO	0,01	n.d.	n.d.	0,01	0,01	0,01	0,00	n.d.	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	
Br	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,00	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,00	
SrO	1,74	1,73	1,74	1,75	1,73	1,74	0,01	1,72	1,73	1,69	1,70	1,74	1,72	0,02	
Y ₂ O ₃	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	
ZrO ₂	0,05	0,06	0,08	0,05	0,06	0,06	0,01	0,07	0,07	0,06	0,04	0,05	0,06	0,01	
Nb ₂ O ₅	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	0,01		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.			
BaO	n.d.	n.d.	n.d.	0,19	n.d.	0,19		n.d.	n.d.	n.d.	0,14	0,18	0,16	0,03	

células em branco = não detectado

Anexo 2 - Resultados das análises químicas semi-quantitativas por FRX (% de peso) - Clinquer

Etapa	Sem co-processamento							Co-processamento de pneus picados							Co-processamento de pneus inteiros e picados						
	1	2	3	4	5	Média dos resultados	Desvio Padrão	1	2	3	4	5	Média dos resultados	Desvio Padrão	1	2	3	4	5	Média dos resultados	Desvio Padrão
Fração																					
MgO	4,64	4,10	4,36	4,21	4,39	4,34	0,21	4,32	4,38	4,33	4,16	4,28	4,29	0,08	4,25	4,09	4,12	4,06	4,35	4,17	0,12
Al ₂ O ₃	2,92	2,69	2,85	2,78	2,82	2,81	0,08	2,74	2,77	2,58	2,54	2,62	2,65	0,10	2,63	2,47	2,53	2,58	2,65	2,57	0,07
SiO ₂	15,14	15,69	15,65	15,77	15,54	15,56	0,25	15,28	15,31	15,31	15,14	15,34	15,28	0,08	15,18	15,82	16,04	15,88	15,27	15,64	0,39
P ₂ O ₅	0,88	0,90	0,91	0,94	0,93	0,91	0,02	0,90	0,88	0,93	0,97	0,91	0,92	0,03	0,89	0,85	0,86	0,87	0,90	0,87	0,02
SO ₃	2,55	1,42	1,60	1,42	1,90	1,78	0,47	2,00	1,94	2,15	1,68	1,95	1,94	0,17	2,20	1,05	0,84	0,83	2,05	1,39	0,67
Cl	0,01	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,01	0,00	0,01	n.d.	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	n.d.	n.d.	0,02	0,01	0,01
K ₂ O	0,27	0,25	0,27	0,25	0,29	0,27	0,02	0,31	0,34	0,34	0,30	0,28	0,31	0,02	0,35	0,26	0,21	0,24	0,28	0,27	0,05
CaO	66,76	67,69	67,22	67,59	67,16	67,28	0,37	66,73	66,63	67,05	67,50	67,06	66,99	0,34	66,48	67,61	67,63	67,68	66,99	67,28	0,53
TiO ₂	0,48	0,52	0,51	0,56	0,51	0,52	0,03	0,52	0,51	0,47	0,48	0,53	0,50	0,02	0,46	0,49	0,46	0,51	0,47	0,48	0,02
Cr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,02		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.			n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,02	
V ₂ O ₅	n.d.	0,06	0,04	0,06	0,05	0,05	0,01	0,03	n.d.	n.d.	0,05		0,04	0,01	0,04	0,05	0,05	n.d.	0,04	0,04	0,01
MnO	0,25	0,26	0,26	0,26	0,25	0,26	0,00	0,27	0,26	0,25	0,26	0,26	0,26	0,01	0,27	0,26	0,25	0,26	0,24	0,26	0,01
Fe ₂ O ₃	4,50	4,63	4,56	4,55	4,54	4,56	0,05	5,09	5,17	5,10	5,18	5,12	5,13	0,04	5,36	5,22	5,20	5,34	5,04	5,23	0,13
NiO	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00
CuO	0,01	0,01	0,01	n.d.	n.d.	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
ZnO	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,00	0,10	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10	0,00
Br	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.			n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.			<0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
SrO	1,45	1,52	1,47	1,50	1,47	1,48	0,03	1,45	1,47	1,30	1,49	1,43	1,43	0,07	1,47	1,50	1,50	1,51	1,48	1,49	0,02
Y ₂ O ₃	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
ZrO ₂	0,08	0,08	0,08	0,10	0,08	0,08	0,01	0,09	0,07	0,05	0,10	0,08	0,08	0,02	0,09	0,07	0,07	0,08	0,08	0,03	0,01
Nb ₂ O ₅	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	0,01	0,01	0,00	0,01	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	0,01	0,00	n.d.	n.d.	0,01	0,01	n.d.	0,01	0,00
BaO	n.d.	0,12	0,16	n.d.	n.d.	0,14	0,03	0,13	0,14	n.d.	n.d.	n.d.	0,13	0,01	0,18	0,14	0,12	n.d.	n.d.	0,14	0,03

n.d. = não detectado

Anexo 3 - Resultados das análises químicas por AA (em mg/kg)

Etapa	Co-processamento de pneus inteiros e picados					Co-processamento de pneus picados					Sem co-processamento			
	Farinha	"Mix"	Pneu	Pó de eletrofiltro	Clinquer	Farinha	"Mix"	Pneu	Pó de eletrofiltro	Clinquer	Farinha	"Mix"	Pó de eletrofiltro	Clinquer
Be	n.d.	0,25	n.d.	n.d.	1,09	n.d.	0,347	n.d.	n.d.	0,7525	n.d.	0,014	n.d.	1,098
Al	-	124,26	487,26	12029,70	-	-	142,06	780,956	9924,702	-	-	111,71	9039,702	-
Si	-	303,55	52787,96	48814,51	-	-	244,652	39917,96	44849,51	-	-	310,252	44229,507	-
Cr	57,50	24,92	1134,78	112,88	90,28	47,99	25,365	524,784	95,328	94,54	48,77	22,62	107,678	88,84
Mn	799,15	1,63	1043,90	896,53	1186,00	772,1	3,0355	678,4	864,127	1206	759,1	0,688	852,827	1160,5
Co	14,40	0,24	397,80	10,25	32,22	11,1625	0,6	55,338	13,285	33,155	13,85	0,244	9,6395	27,51
Ni	7,86	29,52	41,46	8,81	67,35	10,3125	36	26,734	10,455	61,316	7,1505	20,555	9,6745	66,176
Cu	15,96	11,55	377,09	20,45	64,10	15,885	10,55	369,39	21,525	57,77	18,065	10,565	19,74	41,445
Zn	39,59	41,44	11082,91	85,38	516,57	33,372	35,151	13733,91	110,484	571,424	35,087	25,941	71,189	74,859
Cd	0,27	0,05	0,02	0,57	0,21	0,2575	0,0535	0,702	0,7	0,328	0,3105	0,018	0,503	0,271
Sn	4,80	n.d.	n.d.	1,11	5,49	6,687	n.d.	n.d.	5,832	9,514	0,8905	n.d.	n.d.	2,3945
Te	n.d.	n.d.	n.d.	35,37	5,22	n.d.	n.d.	n.d.	22,412	6,465	22,89	n.d.	33,227	4,402
Hg	n.d.	0,21	0,01	0,78	n.d.	n.d.	0,669	n.d.	0,5035	n.d.	0,145	0,046	0,901	n.d.
Tl	18,62	2,79	0,10	57,69	n.d.	20,665	2,479	n.d.	49,845	n.d.	19,955	1,689	56,16	n.d.
Pb	8,65	1,79	0,45	9,10	4,29	5,4485	2,8605	33,042	8,8955	7,38	5,484	0,465	4,883	6,625
As	-	-	-	-	1,41	-	-	-	-	1,69	-	-	-	1,41
Se	-	-	-	-	n.d.	-	-	-	-	n.d.	-	-	-	n.d.
Sb	-	-	-	-	n.d.	-	-	-	-	n.d.	-	-	-	n.d.

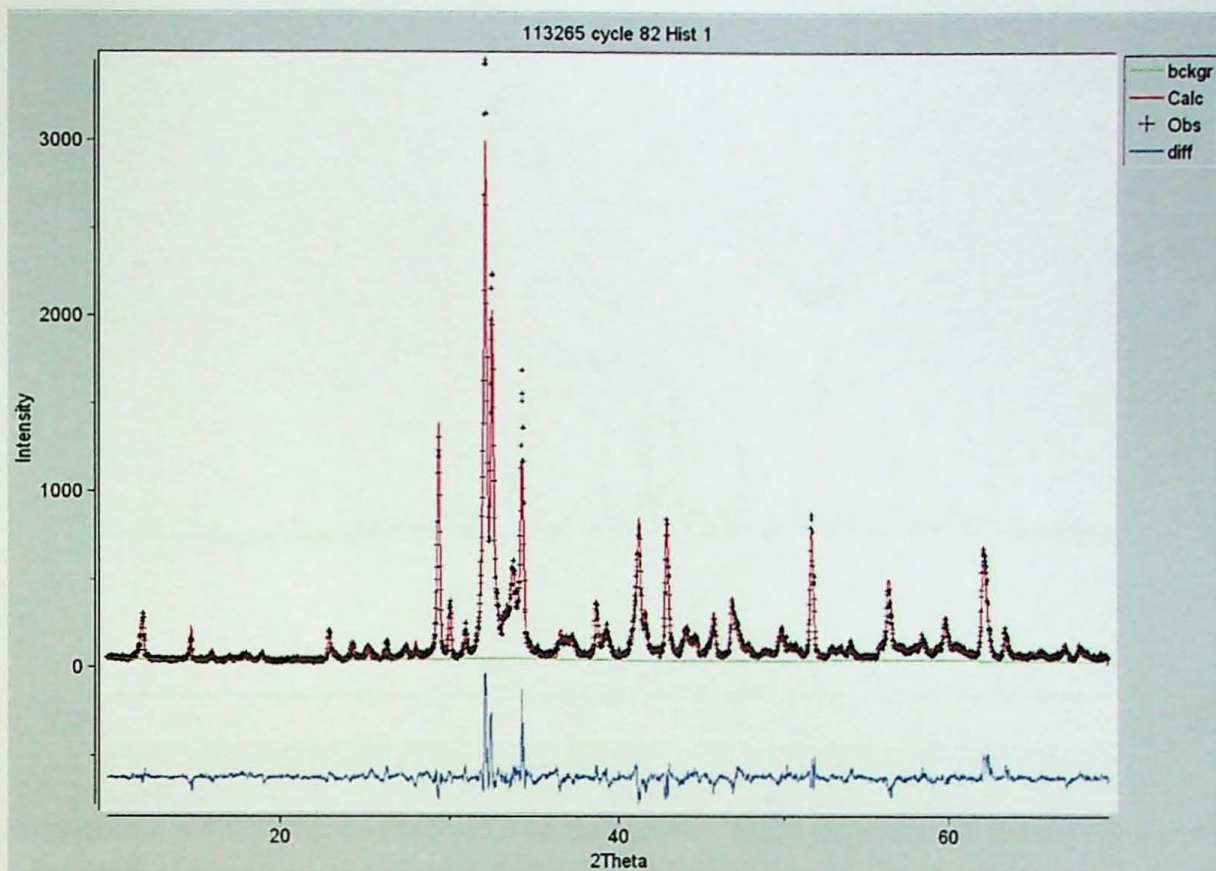
n.d. = não detectado

Anexo 4 - Resultados dos balanços de massas (em g/h)

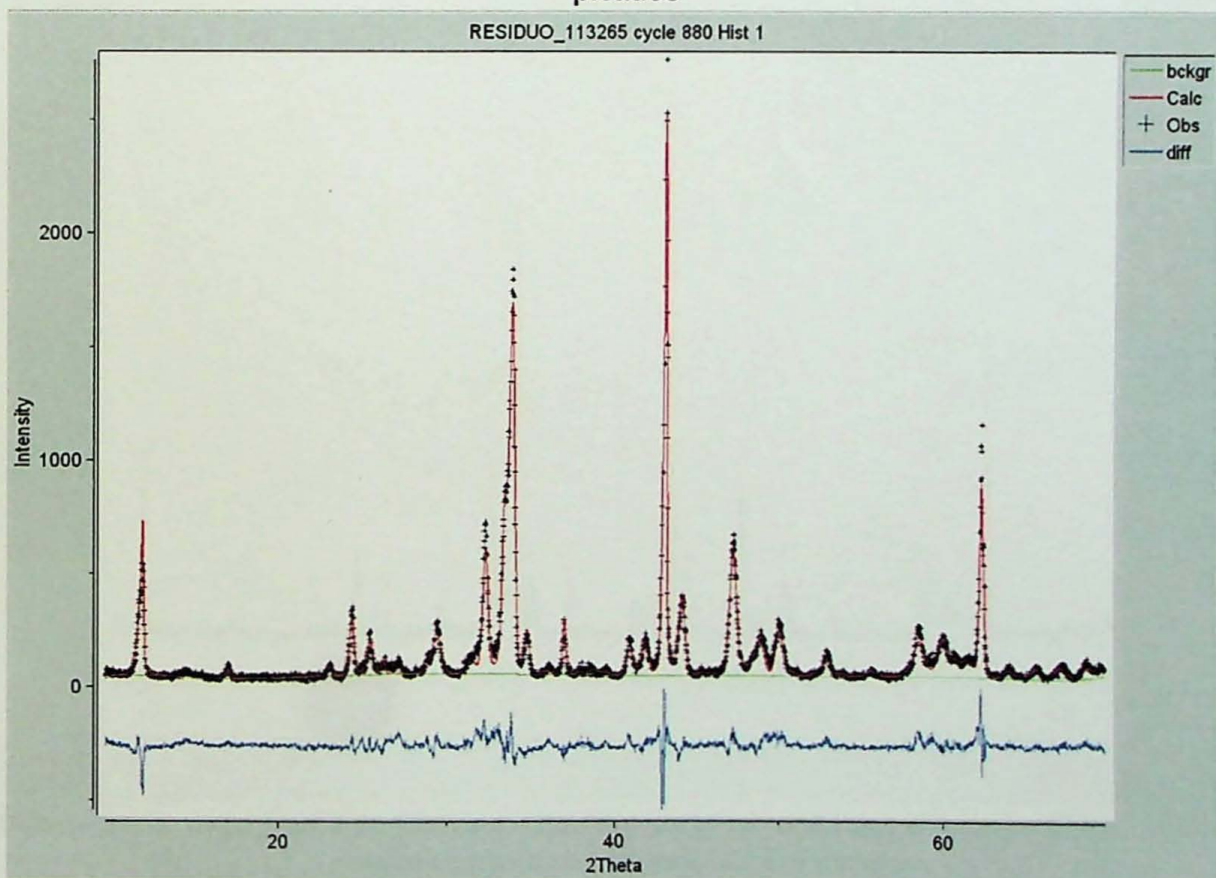
Etapa	Co-processamento de pneus inteiros e picados					Co-processamento de pneus picados					Sem co-processamento			
	Entrada				Saída	Entrada				Saída	Entrada			Saída
Elemento	Farinha	"Mix"	Pneu	Soma	Clinquer	Farinha	"Mix"	Pneu	Soma	Clinquer	Farinha	"Mix"	Soma	Clinquer
Be	-	1,61	-	1,61	98,15	-	2,48	-	2,48	68,62	-	0,13	0,13	97,90
Cr	7810,80	161,98	3404,35	11377,13	8121,59	6608,22	181,61	1574,35	8364,19	8621,10	6565,91	204,71	6770,62	7920,97
Mn	108556,54	10,61	3131,70	111698,84	106692,56	106318,17	21,73	2035,20	108375,10	109975,14	102197,63	6,23	102203,86	103470,18
Co	1956,10	1,54	1193,40	3151,04	2898,06	1537,08	4,30	166,01	1707,39	3023,40	1864,63	2,21	1866,83	2452,79
Ni	1067,50	191,85	124,39	1383,74	6058,45	1420,03	257,76	80,20	1757,99	5591,41	962,67	186,02	1148,69	5900,25
Cu	2167,33	75,08	1131,27	3373,67	5766,44	2187,36	75,54	1108,17	3371,07	5268,05	2432,09	95,61	2527,70	3695,24
Zn	5377,50	269,37	33248,73	38895,59	46471,00	4595,32	251,68	41201,73	46048,74	52108,15	4723,76	234,77	4958,53	6674,43
Cd	37,29	0,34	0,05	37,67	18,62	35,46	0,38	2,11	37,95	29,91	41,80	0,16	41,97	24,16
Sn	652,64	-	-	652,64	494,24	920,80	-	-	920,80	867,58	119,89	-	119,89	213,49
Te	-	-	-	-	469,41	-	-	-	-	589,54	3081,68	-	3081,68	392,48
Hg	-	1,38	0,04	1,43	-	-	4,79	-	4,79	-	19,52	0,42	19,94	-
Tl	2529,34	18,14	0,30	2547,78	-	2845,57	17,75	-	2863,32	-	2686,54	15,29	2701,83	-
Pb	1175,08	11,63	1,34	1188,05	385,48	750,26	20,48	99,13	869,87	672,98	738,31	4,21	742,52	590,69

- não detectado nas análises químicas

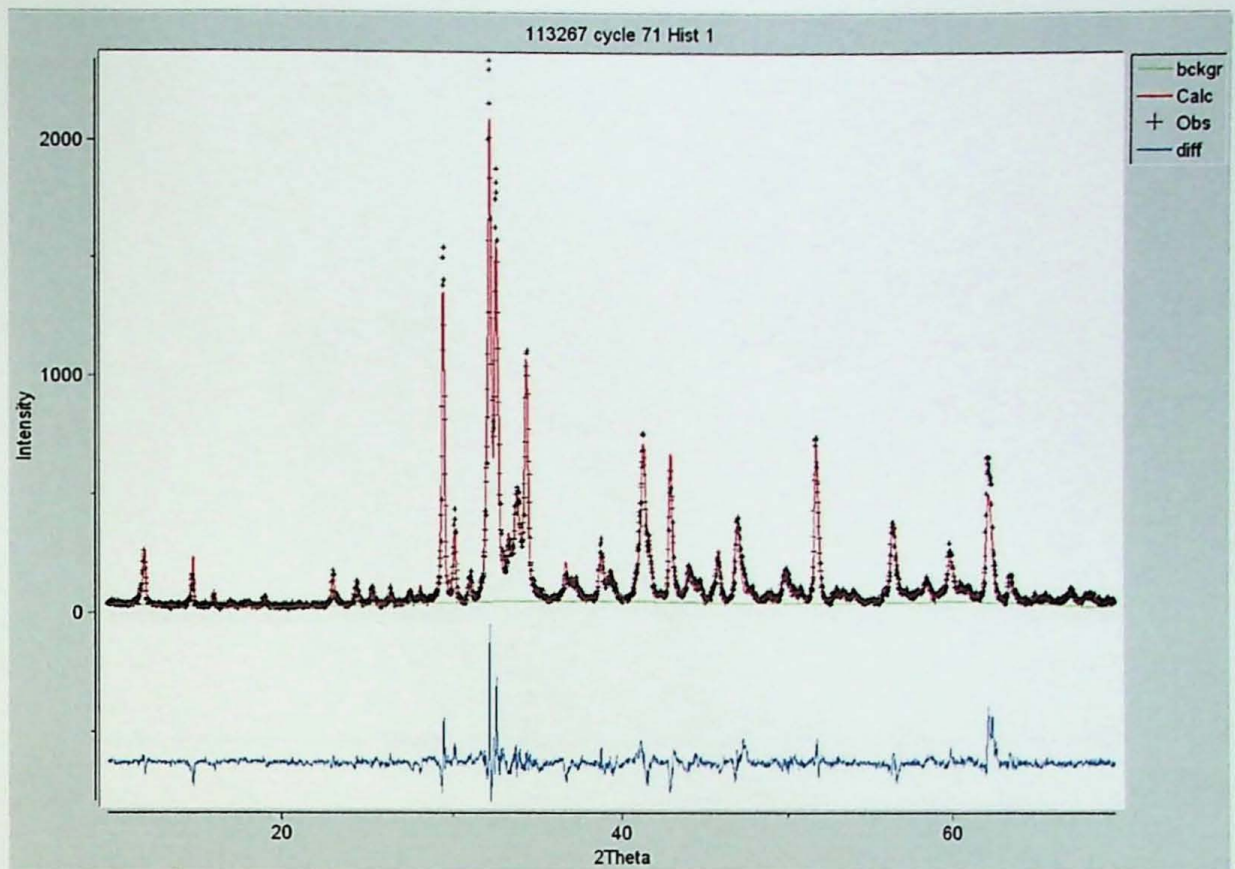
Anexo 5 – Difratomogramas e diagramas de Rietveld



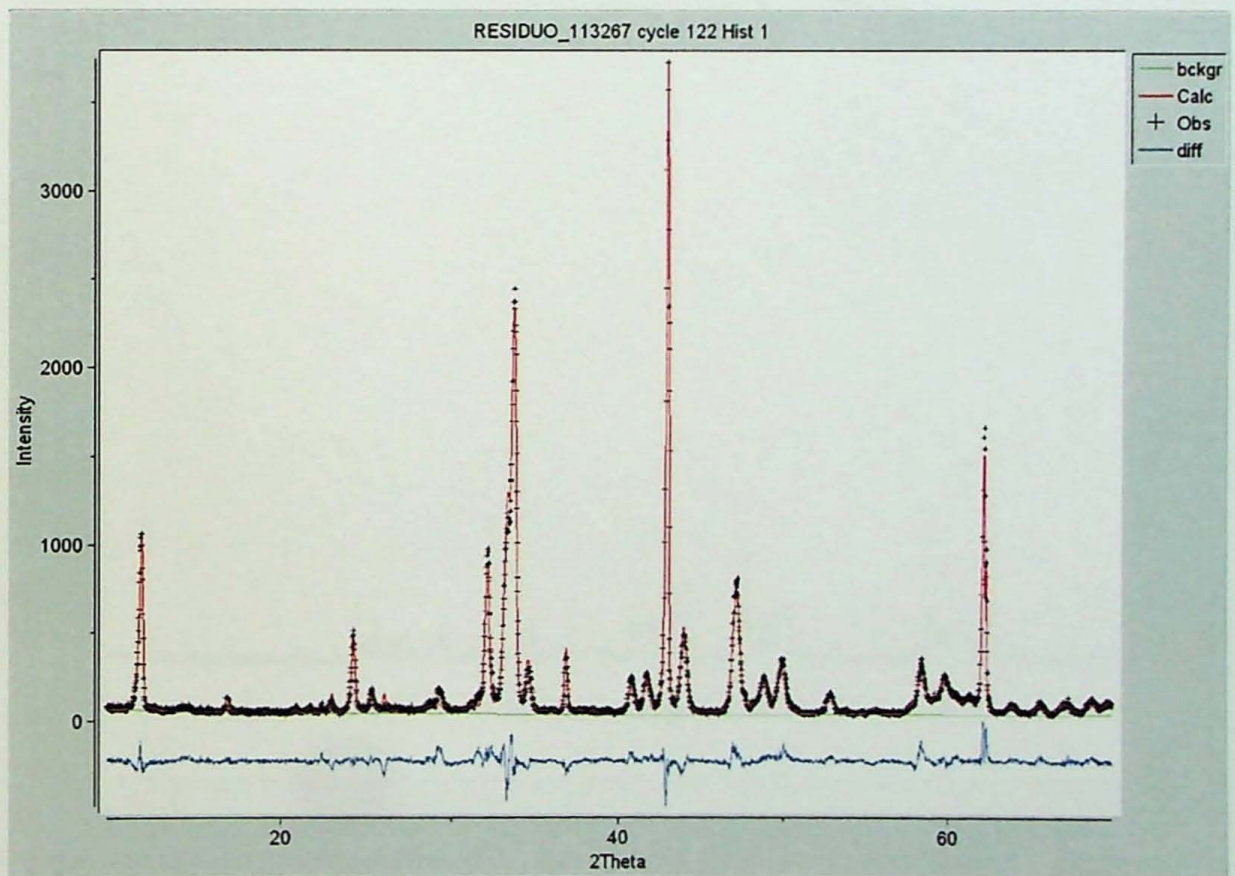
Difratomograma e diagrama de Rietveld – Clínquer total – Etapa com co-processamento de pneus picados



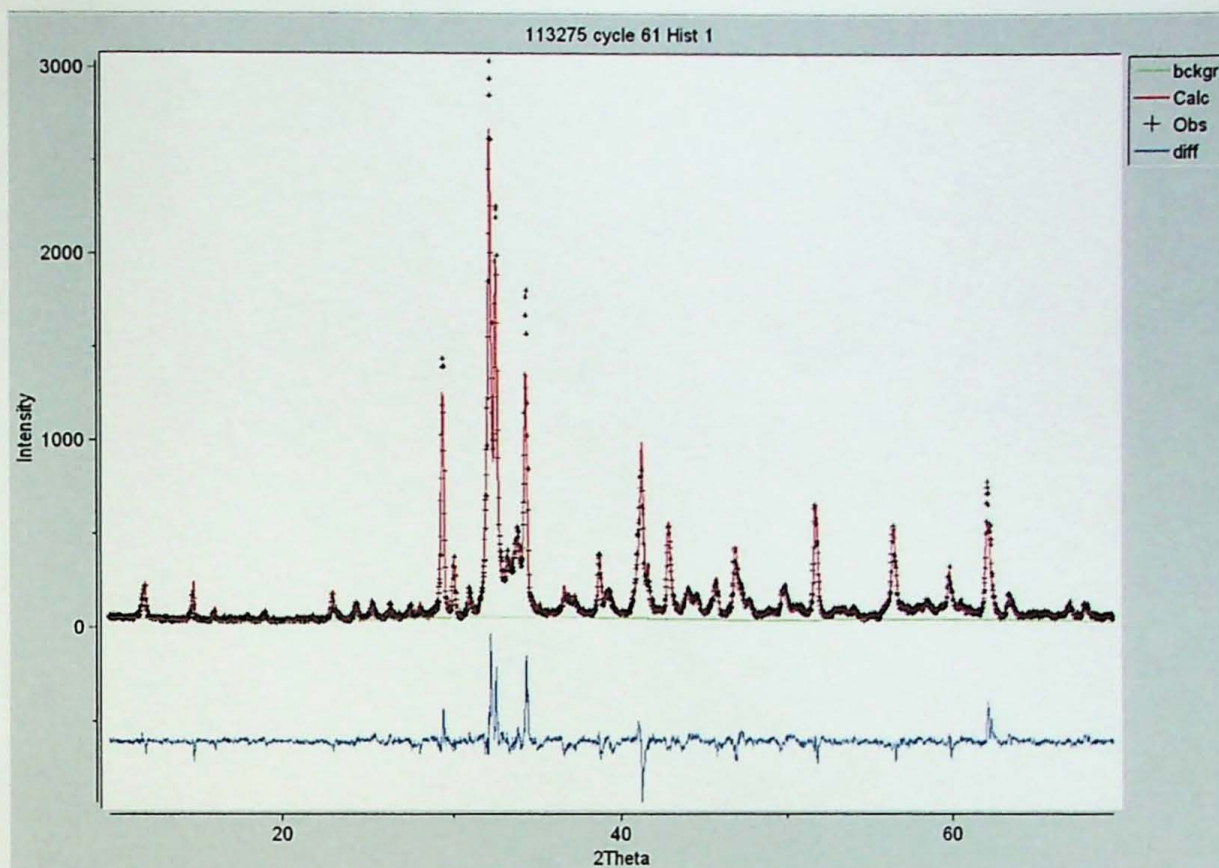
Difratomograma e diagrama de Rietveld – Resíduo da dissolução dos silicatos – Etapa com co-processamento de pneus picados



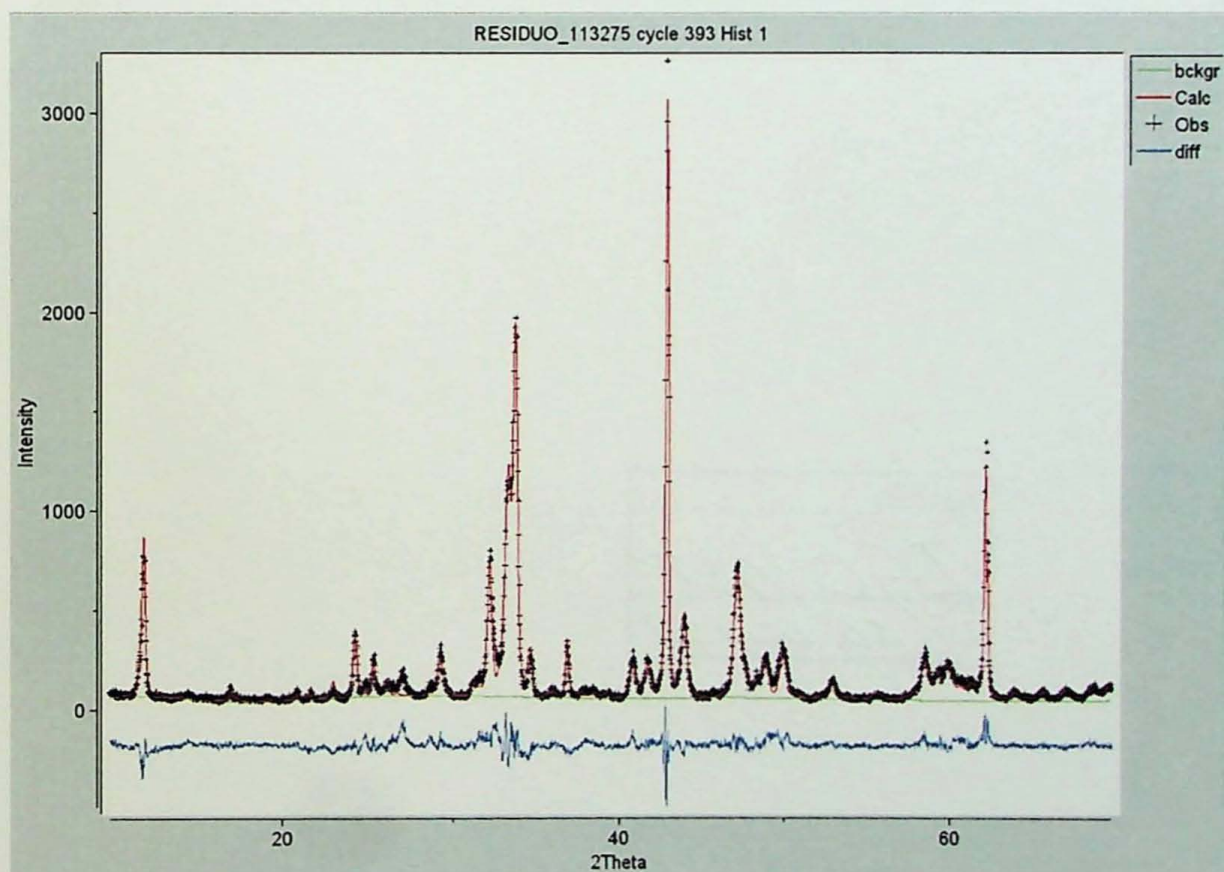
Difratograma e diagrama de Rietveld – clínquer total – Etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados



Difratograma e diagrama de Rietveld – Resíduo da dissolução dos silicatos – Etapa com co-processamento de pneus inteiros e picados



Difratograma e diagrama de Rietveld – clínquer total – Etapa sem co-processamento



Difratograma e diagrama de Rietveld – Resíduo da dissolução dos silicatos – Etapa sem co-processamento

DOAÇÃO
<i>IGC-USP</i>
Data: <i>20.02.09</i>

