

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ANÁLISE DA VIABILIDADE DO CO-PROCESSAMENTO
DE SOLOS CONTAMINADOS POR BORRA OLEOSA
EM FORNOS DE CLÍNQUER PORTLAND**

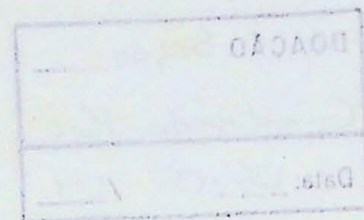
André Renato do Carmo

Orientador: Prof. Dr. Yushiro Kihara

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-2003/12)

SÃO PAULO
2003

Universidade de São Paulo
Instituto de Geociências
DEPARTAMENTO DE MINERALOGIA E GEOTECTÔNICA



**ANÁLISE DA VIABILIDADE DO CO-
PROCESSAMENTO DE SOLOS CONTAMINADOS
POR BORRA OLEOSA EM FORNOS DE
CLÍNQUER PORTLAND**

André Renato do Carmo



Orientador: Prof. Dr. Yushiro Kihara

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
TF: 12/2003

São Paulo
2003

Universidade de São Paulo
Instituto de Geociências
DEPARTAMENTO DE MINERALOGIA E GEOTECTÔNICA

DOAÇÃO Seção.....
Graduação IGc
Data: 06/05/104

ANÁLISE DA VIABILIDADE DO CO-
PROCESSAMENTO DE SOLOS CONTAMINADOS
POR BORRA OLIEIRA EM FORNOS DE
CLINKER PORTLAND



André Ribeiro de Castro

Orientador Prof. Dr. Yassier Kizil

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
FR 12303

2003

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC



30900014523

**ANÁLISE DA VIABILIDADE DO CO-
PROCESSAMENTO DE SOLOS CONTAMINADOS
POR BORRA OLEOSA EM FORNOS DE CLÍNQUER
PORTLAND**

ANDRÉ RENATO DO CARMO

Monografia de Trabalho de Formatura



Banca Examinadora

Prof. Dr. Yushiro Kihara _____

Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade _____

Profa. Dr. Maria Cristina Motta de Toledo _____

[Handwritten signatures of the examiners]

São Paulo

2003

TF
C287
AR.a

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE ZOOLOGIA



ANÁLISE DA MANEIRA DE CO-
PROCESSAMENTO DE SOLOS CONTAMINADOS
POR BOMBA OLÉO-EM FOMOS DE CILINDRO
PORTLAND

ANEXO RELATÓRIO DO CARIÓTIPO



Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso

Nome do Aluno

[Handwritten signature]

Prof. Dr. [Name]

Prof. Dr. [Name]

Prof. Dr. [Name]

[Faint text]

[Faint text]

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract	iii
1. Introdução	1
2. Objetivos e Justificativas	2
3. Trabalhos Prévios	3
3.1. Caso	3
3.1.1. Informações Gerais	4
3.1.2. Geologia e Hidrogeologia	4
3.2. Resíduos e Destinação Final	5
3.2.1. Resíduos Sólidos Industriais	5
3.2.2. Destinação dos Resíduos Industriais	6
3.3. Borra Oleosa	7
3.3.1. Processo de Classificação	8
3.3.2. Escavação/Remoção e Destinação Final	9
3.4. Cimento e Clínquer Portland	10
3.4.1. Cimento	10
3.4.2. Clínquer Portland	10
3.4.3. Processo de Fabricação	12
3.4.4. Aptidão e fatores influentes a clínquerização	14
3.5. Co-processamento	17
3.5.1. Histórico	18
3.5.2. Normalização – Impactos e Tendências	19
3.5.3. Co-processamento em fornos rotativos	20
4. Materiais e Métodos	22
4.1. Amostras	23
4.2. Amostragem e Preparação das Amostras de solo	24
4.2.1. Amostragem	24
4.2.2. Preparação das Amostras	24
4.3. Preparação dos Clínqueres Experimentais	25
4.3.1. Preparação das seções polidas	26
4.4. Análises e Métodos	27
5. Desenvolvimento do Trabalho	32
6. Resultados e Interpretações	33
6.1. Difração de Raios X	33
6.2. Teste SC, CHN e Poder Calorífico (PC)	34

6.3. Análise Termogravimétrica e Termodiferencial	36
6.4. Cal Livre	37
6.5. Espectrometria	37
6.6. Microscopia Óptica	40
7. Conclusões	43
8. Referências Bibliográficas	45
9. Anexos	48
A - Figuras	
B - Tabelas	
C - Fotos	
D - Quadro	
E - Difractogramas	
F - Fotomicrografias	
G - Gráficos	

RESUMO

O crescimento industrial destas décadas é responsável por um grande desenvolvimento do país, porém traz consigo alguns problemas, dentre eles os relacionados à poluição e contaminação ambientais; muitos causados pela destinação e disposição final inadequada dos diversos tipos de resíduos produzidos nas diferentes atividades industriais; muitos com características físico-químicas que provocam riscos à saúde pública, ao meio ambiente e às gerações futuras.

O emprego de técnicas adequadas de remediação, destinação e disposição final dos resíduos, geralmente perigosos, gerados com a descontaminação dos locais, podem assegurar a proteção à saúde pública e ao meio ambiente, ao mesmo tempo em que promove a integração entre o reaproveitamento dos resíduos e os processos industriais. Neste contexto, o co-processamento em fornos de cimento vem se destacando, pois permite a destruição e reaproveitamento do resíduo, sem prejuízo da qualidade do produto, contribuindo, assim, para um desenvolvimento sustentável e ambientalmente correto.

O co-processamento é uma operação combinada com o processo de produção do clínquer portland, na qual consegue-se destruir os resíduos perigosos, utilizando-os como combustíveis alternativos ou substitutos de matérias-primas na farinha.

O objetivo do trabalho é o estudo laboratorial da destruição de solos contaminados por borras oleosas provenientes da descontaminação de um terminal de combustível em desativação. Foram sintetizados seis diferentes clínqueres experimentais obtidos a partir da substituição de parte da farinha crua pelo solo contaminado, em proporções que variam de 0 a 20% em peso.

Para a comprovação da composição e da qualidade dos clínqueres produzidos, foram realizadas análises por espectrometria (análises quantitativas e semiquantitativas) e difratometria de raios X, microscopia de luz refletida, análises termogravimétricas e termodiferenciais nos materiais de partida e nos clínqueres experimentais. Os ensaios permitiram a caracterização química e mineralógica do solo contaminado e dos produtos de reação nas farinhas sinterizadas (clínqueres).

O aumento na taxa de substituição da farinha pelo solo contaminado tem forte impacto nos módulos químicos e na composição mineralógica dos clínqueres. Altas taxas de substituição reduzem o fator de saturação de cal (FSC) de 98 para 51, aumentam o módulo de sílica (MS) de 2,4 a 2,6 e o módulo de alumina (MA) de 1,66 a 2,1 e limitam a formação de alita.

As análises termogravimétricas (TG) e termodiferenciais (ATD) indicam a presença de compostos orgânicos, caracterizados como borra oleosa, pela presença de pico exotérmico a 350°C, com perda de massa. A determinação do teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio pelo ensaio de CHN, do teor de enxofre pelo ensaio SC e do poder calorífico pelo

ensaio PC indicam a contaminação do solo por material orgânico combustível, em comparação com os solos não contaminados.

As principais conclusões obtidas mostram a decomposição da fração orgânica à temperatura de 350°C acompanhada da perda de massa e a incorporação da fração inorgânica nos clínqueres experimentais, atuando fortemente na variação da composição do clínquer. A substituição em maior quantidade do resíduo altera a composição e qualidade do clínquer, sendo necessário uma adequação dos módulos químicos para substituições superiores a 5% e mudança no processo de fabricação com uso de adições corretivas, para manter a qualidade.

Os clínqueres produzidos com substituições de 0,5 e 1,0% de solo contaminado apresentaram os módulos químicos dentro dos intervalos aceitáveis, sem prejuízo da qualidade e composição do clínquer portland. A composição da farinha não é alterada significativamente não necessitando de adequação dos módulos e constituintes, representando uma otimização no processo de fabricação, sem custos adicionais.

Ajustados os parâmetros de manufatura, o co-processamento de resíduos perigosos em fornos de cimento representa uma alternativa de gestão ambiental e destinação final de resíduos perigosos sem comprometimento da qualidade final do clínquer produzido.

ABSTRACT

The industrial growth in these decades is responsible for a great development of the country, however, it brings some problems along, such as the ones related to the pollution and the environment contamination, many of them caused by the inadequate destination and final disposal of the various types of residues produced in the different industrial activities, a lot of them with physical chemical characteristics which provoke risks to the public health, to the environment and to future generations.

The use of inadequate technique of remediation, destination and final disposal of residues, usually dangerous, generated by the decontamination of the places, can assure protection to the public health and to the environment, and can also create the integration between the reuse of the residues and the industrial processes. In this context the co-processing in cement kilns has excelled because it allows the destruction and reuse of the residues, without harming the quality of the product and, therefore, contributing for a supportable development and environmentally correct.

The co-processing is an operation combined with the portland clinker production process which is possible to destroy the dangerous residues, using them as alternative fuel or a substitute of raw material in the flour.

The objective of this work is the laboratorial study of the destruction of soils contaminated with oily dregs originating from the decontamination of a fuel terminal in desatvation. Six different experimental clinker obtained from the substitution of the raw flour for contaminated soil, in proportions that vary from 0 to 20%.

For the proof of the composition and the quality of the clinkers produced, several espectometry analyses were made (chemical and semi-quantitative) and diffraction of X-rays, microscopy of reflected light, termogravimetrics and termodiferentials analyses in the start material and in the experimental clinkers. The experiment allowed the chemical and mineralogical characterization of the contaminated soil and the reaction products in the synthesized flour (clinker).

The increase in the rate of substitution of the flour by the contaminated soil has a strong impact in the chemical modules and the mineralogical composition of the clinkers. High rates of substitution decrease the factor of calcium saturation from 98 to 51, increase the module of silica (SM) from 2,4 to 2,6 and the module of alumina (MS) from 1,66 to 2,1 and limit the formation of alite.

The analyses termogravimetrics (TG) and termodiferentials (ATD) indicate the presence organic compounds, characterized as oily dregs by the presence of exothermic peak at 350 °C, with mass loss. The determination of carbon, hydrogen and nitrogen content through the CHN test, the sulfur content through the SC test and the calorific power through

the PC test indicate the contamination of the soil by combustible organic material in comparison to the non contaminated soils.

The main conclusions obtained show the decomposition of the organic fraction at the temperature of 350 °C together with the mass loss and the incorporation of the inorganic fraction in the experimental clinkers, acting strongly in the variation of the clinker composition. The addition of bigger quantities of the residue alter the composition and the quality of the clinker, being necessary adequacy of the chemical modules substitutions superior to 5% and a change in the production process with the use of corrective additions to maintain the quality.

The clinkers produced with substitutions of 0,5 and 1,0% of contaminated soil showed the chemical modules within the acceptable interval, without harm of the quality and composition of the portland clinker. The composition of the flour is not altered significantly, therefore the adequacy of the modules and components are not necessary, representing an excellence in the production process, without any additional costs.

Being the production variables adjusted, the co-processing of dangerous residues in cement kilns show an alternative of environmental management and final destination of dangerous residues without interfering in the final quality of the clinker.

1. Introdução

Ao longo da história, o solo, a água e o ar foram utilizados como meios de destinação final de resíduos, diversas vezes, ocorrendo de forma inadequada sem preocupação quanto às questões ambientais e, muito menos, quanto aos impactos futuros deste procedimento. Com o tempo, estas formas inadequadas provocaram diversos tipos de contaminação ambiental principalmente em solos e águas subterrâneas devido à migração dos contaminantes, podendo causar danos ao meio ambiente e à saúde pública.

A minimização dos danos causados pode ser realizada através da descontaminação destas áreas, através de técnicas adequadas de remediação e destinação final. Os solos, quando contaminados por resíduos industriais perigosos necessitam ser removidos, pois se tornam fontes de contaminação secundária para as águas subterrâneas e o ar.

Hoje em dia, os principais tipos de destinação para os resíduos industriais e solos contaminados por substâncias perigosas são feitos principalmente por meio de aterros industriais ou incineração. Porém, numa sociedade cada vez mais industrializada e tecnologicamente capacitada, alternativas ambientais mais seguras têm sido desenvolvidas para integrar estes resíduos industriais aos processos de manufatura vigentes. O método conhecido como co-processamento consegue reaproveitar estes resíduos no processo de fabricação do clínquer portland, ao mesmo tempo que destrói seus contaminantes.

A busca pela otimização dos custos de combustíveis e aumento de produtividade norteia praticamente todas as atividades industriais. Aliado a isso, os fornos que estão co-processando resíduos atingem padrões de controle ambiental muito mais rígidos do que os seus similares que só usam óleo como combustível, garantindo, assim, que as cimenteiras atendam à legislação ambiental (MARQUES, 1999).

Assim, a indústria cimenteira é um exemplo desta integração indústria-meio ambiente, aliando parâmetros de qualidade do produto a questões econômicas e ambientais (MARINGOLO, 2001), utilizando estes resíduos no co-processamento em fornos de cimento, para produção de clínquer portland.

O co-processamento é capaz de conciliar interesses: os fabricantes de cimento aumentam a sua competitividade, ao passo que os geradores de resíduos dispõem de uma alternativa a mais para dispor seus passivos, notadamente a custos mais baixos, se comparado a outras técnicas (MARQUES, 1999).

Neste contexto, o produto gerado com a descontaminação de um terminal de combustíveis em desativação, representado por um solo contaminado com borra oleosa, foi estudado para a produção de clínqueres de cimento portland substituindo à farinha crua em diferentes proporções. Este resíduo foi caracterizado e classificado, segundo a Norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 10.004/ 1987, como perigoso,

resíduo Classe I, devido à concentração do benzo (a) pireno que excedeu a referência estabelecida (Listagem nº10 – Concentração mínima de solventes para caracterizar o resíduo como perigoso).

O trabalho contou com a realização diversos ensaios para caracterização dos solos contaminados pela borra oleosa, quanto aos clínqueres experimentais produzidos. Dentre os ensaios realizados podemos destacar a difratometria e espectrometria de raios X, análises termogravimétricas e termodiferenciais, microscopia óptica de luz refletida, testes de determinação de óxido de cálcio livre (teste de cal livre), teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio (teste CHN), de enxofre (teste SC) e poder calorífico (PC).

A realização dos ensaios teve como objetivo principal avaliar a destruição de solos contaminados por borras oleosas reaproveitando-os como substitutos de matéria-prima. A comprovação da composição e qualidade dos clínqueres experimentais foram determinadas em diferentes taxas de substituição, sem que ocorra comprometimento na produção e na qualidade final dos clínqueres produzidos.

A experiência de outros países demonstra que o co-processamento pode representar uma solução de gerenciamento ambiental mais eficiente e econômica, sem prejuízo da qualidade do cimento (KIHARA, 1999 b), promovendo a sustentabilidade da indústria do cimento.

2. Objetivos e Justificativas

O trabalho tem como objetivo o estudo laboratorial do co-processamento de solos contaminados por borra oleosa no processo de produção do clínquer portland. Para isso, foram sintetizados seis diferentes clínqueres experimentais obtidos a partir da substituição da farinha crua pelo solo contaminado, em proporções que variam de 0 a 20% em peso.

A comprovação da composição e qualidade dos clínqueres portland produzidos, bem como a determinação das proporções aceitáveis de substituição e os impactos causados na produção, foram verificados através de diferentes análises químicas e mineralógicas para comprovar que o co-processamento de solos contaminados por borra oleosa, substituindo parte da matéria-prima dos clínqueres constitui uma alternativa segura e eficiente de destinação final de resíduos perigosos, sem comprometimento da qualidade do clínquer.

O estudo foi proposto uma vez que, após a remoção e destinação final deste resíduo para co-processamento, nenhuma informação adicional sobre os resultados do processo existiam, além do fato que o solo contaminado era adicionado nas cimenteiras em substituição à matéria-prima argilosa na produção dos clínqueres portland.

3. Trabalhos Prévios

3.1. Caso

As informações apresentadas, neste capítulo 3.1, foram extraídas a partir de relatórios internos da empresa Ambiterra® Soluções Ambientais Ltda.

Em virtude da futura desativação de um terminal de armazenamento e distribuição de combustíveis, neste trabalho chamado de *site*, a Ambiterra® foi contratada no início de 2001, para realizar a avaliação e investigação ambiental, com o principal objetivo de avaliar a existência de passivo ambiental e contaminação no solo e na água subterrânea.

As informações e resultados obtidos com a avaliação e investigação indicaram o solo e a água subterrânea, em diversos locais contaminados por compostos orgânicos, na maioria, perigosos e carginogênicos. Uma importante constatação foi à identificação de áreas com borra oleosa enterrada e a coincidência com as diversas contaminações, principalmente com relação aos solos.

Após determinação do grau de contaminação, foi realizada uma avaliação de risco, devido à exposição a diferentes contaminantes, com o objetivo de direcionar e subsidiar a escolha das medidas remediativas para a descontaminação do *site*. Todas estas informações serviram de escopo para a elaboração de um Projeto de Remediação para os tipos de contaminação detectados (solo e águas subterrâneas). Para a remediação dos solos contaminados pela borra oleosa, foi proposta a escavação e remoção dos mesmos e o envio posterior para co-processamento em fornos de cimento.

Aliado aos sistemas de remediação foram propostas campanhas de monitoramento ambiental e operacional quadrimestrais dos sistemas de remediação e águas subterrâneas, visando verificar a eficiência das formas de remediação.

Com base nos resultados obtidos e o quadro da contaminação da época, final de 2002, idealizou-se um Plano de Ações de Remediação, em andamento hoje, visando à conclusão dos trabalhos. As principais ações e processos em andamento são

- ✓ remoção de benfeitorias,
- ✓ valetamento (identificação de pequenos locais com borra oleosa),
- ✓ remoção de solo contaminado, principalmente o resíduo Classe I,
- ✓ tratamento do solo Classe II,
- ✓ instalação de poços de monitoramento nas áreas limpas e
- ✓ amostragem de solo e águas subterrâneas.

O principal produto gerado com a descontaminação da área é um resíduo **Classe I**, designado de solo contaminado pela borra oleosa. O processo de classificação do solo contaminado pela borra oleosa, procedimentos de remoção, armazenamento, transporte e destinação serão pormenorizados no item 3.3.

3.1.1. Informações Gerais

O *site* em questão localiza-se na Zona Leste da cidade de São Paulo, possuindo mais de 100 mil m², figuras 1 e 2, em Anexo. O histórico do *site* começa em 1945, com a recepção, armazenagem e distribuição de combustíveis derivados do petróleo (gasolina/diesel) e álcoois (anidro/hidratado), no início realizado via ferrovia, com os produtos transferidos via dutos/tubulações dos vagões até os tanques aéreos de armazenamento e vice-versa. Com o tempo, a distribuição dos combustíveis foi realizada via auto-tanques, até sua desativação. Históricos de vazamentos foram relatados em vários pontos do *site*, tanto nos locais de armazenamento, quanto nos locais de distribuição.

O principal resíduo gerado com as atividades do *site* eram as borras oleosas provenientes da limpeza dos tanques aéreos e caixas separadoras, que eram simplesmente descartadas em trincheiras ou valas, ou colocadas em tambores e depois enterradas, sem preparo do terreno quanto às questões ambientais e, muito menos, quanto às consequências futuras do procedimento.

O agravante desta destinação é a incerteza da quantidade e locais onde estas foram enterradas. Com a desativação do terminal, a investigação e a avaliação ambiental tornaram-se necessárias para a identificação e determinação do grau de contaminação.

3.1.2. Geologia e Hidrogeologia

A geologia local é marcada por sedimentos cenozóicos da Bacia de São Paulo, representada localmente pela Formação São Paulo, que consiste de uma sucessão de camadas ou lentes descontínua de argilas, siltes e areias siltosas a médias, com areia médias homogêneas a conglomeráticas em sua porção basal. Sondagens realizadas mostram, em subsuperfície, o predomínio de sedimentos francamente arenosos a silto-arenosos, em profundidade superiores a 6-7m, gradando rumo à superfície para o predomínio de sedimentos mais finos, siltosos a predominantemente argilo-siltosos.

Os sedimentos são irregularmente distribuídos, sendo comum camadas ou porções mais arenosas intercaladas nas camadas e/ou lentes mais siltosas e vice-versa. A descontinuidade lateral das camadas é comum e a heterogeneidade vertical constitui uma característica marcante nesses horizontes.

O aquífero é sedimentar, de caráter livre e constituído pelos sedimentos já mencionados, com níveis d'água de 0,30 a 2,70 metros, com média de 0,70 metros. Vale ressaltar que, devido às atividades de desativação e descontaminação, os níveis d'água atuais giram em torno de 2 metros, salvas exceções, nos locais não atingidos pelas atividades.

A determinação da superfície potenciométrica local indicou fluxo em duas direções preferenciais: SSW e NNW. A realização de ensaios de permeabilidade em profundidades distintas indicaram condutividade hidráulica de $2,7 \times 10^{-7}$ m/s, porções mais argilosas indicam valores em torno de $3,8 \times 10^{-8}$ m/s, enquanto porções mais arenosas indicam valores em torno de $2,0 \times 10^{-5}$ m/s.

3.2. Resíduos e Destinação Final

3.2.1. Resíduos Sólidos Industriais

Dos principais tipos de resíduos gerados, nas diversas atividades desenvolvidas pelo homem, destacam-se três:

- ✓ resíduos domiciliares e urbanos;
- ✓ resíduos hospitalares;
- ✓ resíduos industriais.

No contexto do trabalho, o resíduo de maior interesse são os resíduos industriais. São considerados resíduos sólidos industriais, os resíduos em estado sólido e semi-sólidos que resultam da atividade industrial, incluindo os lodos provenientes das instalações de tratamento de águas residuárias, aqueles gerados em equipamentos de controle de poluição, bem como, determinados líquidos cujas particularidades tornam inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou corpos d'água, ou exijam, para isto, soluções economicamente viáveis, em face da melhor tecnologia disponível (ROCCA, 1993).

Os resíduos gerados por atividades industriais, devido às suas propriedades físico-químicas, podem oferecer riscos ao meio ambiente e à saúde humana se destinados erradamente.

Segundo a ABNT (1987), quanto à periculosidade, os resíduos industriais podem ser classificados em três categorias, classes I, II e III (GEOLOGIA DE ENGENHARIA, 1998), descritas na quadro 1, a seguir. A periculosidade dos resíduos é definida como sendo o risco que suas propriedades físicas, químicas e infecto-contagiosas podem causar à saúde pública ou ao meio ambiente.

De acordo com a classificação é que serão tomadas decisões técnicas e econômicas com relação ao manuseio, acondicionamento, armazenagem, coleta, transporte e destinação final, pois apresentam periculosidade real ou potencial à saúde humana ou aos organismos vivos e se caracterizam pela letalidade, persistência no meio ambiente e ou pelos efeitos cumulativos adversos.

QUADRO 1 – Classificação dos resíduos quanto à periculosidade (ABNT, 1987).

Categoria	Características
Classe I (Perigosos)	Apresentam risco à saúde pública ou ao meio ambiente, caracterizando-se por ter uma ou mais das seguintes propriedades: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. ✓ Apresenta periculosidade
Classe II (Não-inertes)	Podem ter propriedades, como inflamabilidade, biodegradabilidade ou solubilidade; porém, não se enquadram como resíduo I ou III. ✓ Maior parte dos resíduos gerados pelas grandes cidades (lixo).
Classe III (Inertes)	Não têm constituintes solubilizados, em concentração superior ao padrão de potabilidade de águas. Submetidos a um contato com água destilada ou deionizada, conforme teste de solubilidade (NBR 10.006), não apresentam solubilização que comprometa a potabilidade da água. ✓ Entulhos da construção civil, rochas, madeiras e outros.

Modificado de Geologia de Engenharia, 1998.

3.2.2. Destinação dos Resíduos Industriais

A proteção ao meio ambiente e à vida humana contra as consequências adversas da disposição de resíduos industriais perigosos é um importante problema atual e futuro, pois não são raros os casos de contaminações originadas pelas formas inadequadas de destinação dos resíduos ou ocasionadas por problemas operacionais pertinentes às formas empregadas. Assim, as formas de destinação são feitas de forma a preservar e proteger o meio ambiente e a vida humana, obedecendo a critérios e normas específicas e a controles freqüentes sobre vazamentos e contaminações ambientais de diversas formas, tanto no ar, solo e águas.

Os resíduos industriais perigosos gerados possuem diversas formas de disposição final, sendo as principais formas realizadas através de três técnicas principais:

- ✓ aterros Industriais;
- ✓ incineração;
- ✓ co-processamento.

A forma de destinação de resíduos mais barata e conhecida são os aterros. O aterro é uma forma de disposição de resíduos no solo que, fundamentada em critérios de engenharia e normas operacionais específicas, garante um confinamento seguro em termos de poluição ambiental e proteção à saúde pública (ROCCA, 1993). Os aterros industriais são projetados e implantados especialmente para a disposição de resíduos sólidos industriais (ROCCA, 1993).

Outra forma de destinação é realizada através da incineração, um método de tratamento que utiliza a decomposição térmica via oxidação, com o objetivo de tornar um resíduo menos volumoso, menos tóxico ou atóxico, ou ainda eliminá-lo, em alguns casos (ROCCA, 1993). Para tanto, critérios de engenharia e normas operacionais específicas também são necessárias para evitar a poluição ambiental e proteger a saúde pública.

No Brasil, a partir da década de 80, outra forma de destinação final destes resíduos começou a se destacar, o co-processamento. O co-processamento de resíduos industriais vem tomando impulso nas últimas décadas, em vista das novas tendências de proteção ao meio ambiente, diminuindo os passivos ambientais e reaproveitando-os como matérias-primas ou combustíveis nas indústrias cimenteiras para a fabricação de clínqueres de cimento portland, nos fornos rotativos.

O co-processamento também possui normas, técnicas e procedimentos que asseguram a proteção ao meio ambiente, representando, assim, uma solução de gerenciamento ambiental mais eficiente e econômica, sem prejuízo da qualidade do cimento (KIHARA, 1999 b), promovendo a sustentabilidade da indústria do cimento.

3.3. Borra Oleosa

A borra oleosa, segundo definição mais abrangente, é um típico resíduo sólido proveniente da limpeza dos tanques de armazenamento de petróleo e produtos derivados (em suas diversas operações), como diesel, gasolina, óleos e graxas, entre outros, em sua maioria, perigosos ou tóxicos e que causam contaminação, se destinados inadequadamente.

As borras oleosas são eliminadas geralmente por um processo denominado *landfarming*. Sistemas *landfarming* são sistemas de tratamento de resíduos que, através das propriedades físicas e químicas do solo, e da intensa atividade microbiana existente neste meio, promovem a biodegradação, a destoxificação, a transformação e a imobilização dos constituintes dos resíduos tratados, minimizando os riscos de contaminação ambiental (ROCCA, 1993).

Assim, este procedimento consiste da liberação na terra dos íons metálicos presentes, sem que haja contaminação das águas subterrâneas, sendo misturadas às camadas superiores do solo, previamente arado para a renovação do oxigênio e a manutenção dos microrganismos anaeróbicos, numa profundidade de 20 a 30 centímetros. Durante muitas décadas, o procedimento de destinação destes resíduos era realizado desta forma e consistia numa prática aceita pelos órgãos ambientais e na melhor opção tecnológica disponível.

No caso em estudo, esta borra oleosa era simplesmente descartada em trincheiras, em valas ou colocadas em tambores e depois enterradas, sem nenhum preparo da área quanto às questões ambientais, ou seja, sem uma gestão ambiental adequada. Com o

passar dos anos, estes locais tornaram-se o principal foco de contaminação do solo e, posteriormente, devido à liquefação da borra e à percolação e infiltração das águas pluviais, acarretou sua migração e de seus contaminantes para o lençol freático. As principais contaminações originadas são de hidrocarbonetos alifáticos (TPH), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) e BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos).

3.3.1. Processo de Classificação

Após a identificação das contaminações causadas pela borra oleosa enterrada no *site*, foi proposto um processo de classificação de resíduos, segundo a Norma ABNT NBR 10.004/ 1987, que classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que estes resíduos possam ter manuseio e destinação adequados.

Para a caracterização do resíduo, com a premissa de se conhecerem suas características físico-químicas e periculosidade, foi coletada uma amostra representativa de solo com borra oleosa de acordo com a norma da ABNT NBR 10007 – Amostragem de Resíduo, de 1987 e enviada para laboratório de análises ambientais.

Os parâmetros analisados foram: cromo hexavalente, cianeto total, óleos e graxas, extrato solubilizado, extrato lixiviado, metais, compostos voláteis (EPA 8260) e semi-voláteis (EPA 8270). Vale ressaltar que os parâmetros não tiveram todos os compostos analisados conforme a norma específica. Os resultados analíticos obtidos podem ser vistos na tabela 1 e 2, em Anexo (Fonte: Ambiterra® Soluções Ambientais Ltda.).

A amostra foi analisada por Absorção Atômica e Emissão Atômica para a determinação de metais e Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (CG/EM) para determinação de compostos semi-voláteis e voláteis. O fluoreto e nitrato foram analisados ao espectrofotômetro. O cloreto foi analisado segundo o método de titulometria, e o sulfato, pelo método turbidimétrico seguido de análise no espectrofotômetro.

Para maiores informações sobre os procedimentos analíticos acima, consultar o APHA-AWWA-WPCF – Standart Methods For Examination of Water and Wastewater, 20th edition (1998). Os ensaios de solubilização e lixiviação foram realizados segundo descrito nas normas NBR 10.006 e 10.005.

Após as análises dos parâmetros, os resultados obtidos mostraram valores não detectados ou abaixo dos valores de referências pela Norma ABNT NBR 10.004/1987. A única exceção nos resultados foi a concentração do benzo (a) pireno, cujo valor de 0,410 mg/Kg excedeu a referência estabelecida pela mesma norma Listagem nº10 (Concentração mínima de solventes para caracterizar o resíduo como perigoso), de 0,02 mg/Kg, classificando o resíduo como **Classe I** (Fonte: Ambiterra® Soluções Ambientais Ltda.).

O benzo (a) pireno está presente na Listagem nº4 – Substâncias que conferem periculosidade aos resíduos e na Listagem nº6 - Substâncias Tóxicas, portanto é uma substância perigosa e tóxica, assim, a destinação final proposta para este resíduo foi a incineração ou co-processamento, este segundo método seguido no caso e no trabalho.

3.3.2. Escavação/Remoção e Destinação Final

Após a identificação dos locais com borra oleosa e solo contaminado iniciou-se o processo de escavação e remoção de solo e borra em paralelo aos sistemas de remediação implementados no *site*. Atualmente, as escavações ainda existentes ocorrem em paralelo às ações propostas no Plano de Ações.

O produto das escavações é acondicionado em *big bags* de 1 m³ (sacos de polietileno com plástico interno) e armazenado temporariamente para destinação final, no caso, o co-processamento. A destinação final está sendo realizada em indústrias cimenteiras: Soeicom S/A, em Vespasiano/MG e na Companhia de Cimento Itaú, em Itaú de Minas, sendo a operadora a CRB Técnica Ambiental Ltda.

A escavação e a remoção ocorrem com auxílio de retroescavadeiras, em grande quantidade, e de forma manual, em pequenas quantidades ou necessitando maior precisão. Em média, chegam até o nível do lençol freático, ou solos visualmente contaminados, caracterizados como uma fonte secundária de contaminação de solos e águas subterrâneas, com a lixiviação e carreamento dos contaminantes pelas águas pluviais.

Os *big bags* são identificados com ficha contendo: classificação de resíduo perigoso pela ONU (Organizações das Nações Unidas), emissor, local de origem e destinatário, para garantir o rastreamento do resíduo. Para destinação, foi obtido o CADRI (Certificado de Aprovação de Destinação de Resíduos Industriais), junto à Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), de São Paulo e aprovação da FEAM (Fundação Estadual de Meio Ambiente), de Minas Gerais.

O transporte do resíduo é devidamente rastreado, seguindo procedimentos com emissão de MTR (Manifesto de Transporte de Resíduo) e demais protocolos de segurança, devidamente documentados.

Durante a destinação final, o material é recebido nas indústrias e misturado com a argila e junto ao calcário serão utilizados na produção de farinha crua, necessária à fabricação dos clínqueres portland. Os períodos e os volumes removidos de solo e borra oleosa no terminal estão na tabela 3, a seguir.

Os processos de identificação dos pontos impactados, escavação e remoção encontram-se em atividade no momento, assim, espera-se que mais resíduos Classe I sejam removidos e destinados ao co-processamento, porém em menor quantidade e frequência. Os períodos com maior quantidade de metros cúbicos removidos correspondem

às escavações realizadas nas antigas bacias de deposição e áreas mais impactadas pela contaminação.

TABELA 3 – Períodos e volumes escavados.

Período	Volume (m ³)
até Janeiro/02	823
Janeiro-Maio/02	205
Maio-Junho/02	266
Julho-Setembro/02	1290
Outubro-Dezembro/02	1440
Janeiro-Abril/03	1200
Abril-Outubro/03	400

Fonte: Ambiterro® Soluções ambientais Ltda. (Relatórios internos).

3.4. Cimento e o Clínquer Portland

3.4.1 Cimento

Os cimentos podem ser definidos como substâncias ligantes capazes de unir fragmentos ou massas de materiais sólidos em um corpo compacto. O termo cimento designa o aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer portland em conjunto com uma ou mais formas de sulfato de cálcio, em proporções que variam aproximadamente de 3 a 5% em massa, constituindo, assim, o chamado cimento portland comum (CENTURIONE, 1993). Adicionalmente podem ser acrescidas substâncias de caráter ativo, como materiais pozolânicos e escórias de alto-forno. O cimento portland é um produto básico para a obtenção do concreto.

Durante o processo de hidratação do cimento, os componentes mineralógicos do clínquer portland reagem em presença de água, para dar origem aos chamados “produtos de hidratação” que, através do entrelaçamento de suas estruturas, conferem resistência e tenacidade ao concreto. O clínquer portland, portanto, constitui um dos principais componentes dos cimentos (CENTURIONE, 1993).

3.4.2. Clínquer Portland

O clínquer do cimento portland é o material sinterizado e peletizado, resultante da calcinação até aproximadamente 1450°C de uma mistura adequada de natureza silicosa, aluminosa ou mesmo ferrífera, empregadas de modo a garantir o quimismo dentro de limites

específicos (KIHARA et alli, 1990). Segundo Centurione (apud KIHARA & VALARELLI, 1975), o processo de formação de clínquer portland relaciona-se a um metamorfismo térmico de alto grau de rochas calcárias e argilosas finamente divididas, cujas reações se processam por difusão iônica em um processo semelhante à anatexia.

Segundo Centurione (apud LOCHER, 1975), o clínquer portland deve sua resistência e tenacidade ao material intersticial constituído por aluminatos e ferroaluminatos cálcicos, que, ao se solidificarem, formam uma estrutura de cristais entrelaçados que envolvem os silicatos (alita e belita).

Segundo Centurione (1993), os constituintes mineralógicos do clínquer podem ser subdivididos em três grupos:

Silicatos Cálcicos – geralmente cristais bem formados, gerados nas etapas de clinquerização, não sofrendo fusão durante sua formação.

1. Alita (C_3S ou Ca_3SiO_5) – designação dada às diferentes modificações do silicato tricálcico, estabilizadas nos clínqueres pela formação de soluções sólidas com inclusão de pequenas quantidades de óxidos estranhos (MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Ti_2O_3 , P_2O_5 , SO_3 , Na_2O , K_2O , entre outros). As variações, na atividade hidráulica e nas propriedades da alita, são devidas a defeitos ou desordens estruturais, visto que as variações de reatividade entre estas fases polimórficas são pouco nítidas. É um dos principais constituintes do clínquer (40 a 70%), importante no endurecimento e resistência mecânica do cimento. O processo de formação da alita mais comum ocorre através da reação sólido-sólido entre cristais de cal livre e belita onde a reação se processa por difusão iônica, acelerada pela fase fundida.

2. Belita (C_2S ou Ca_2SiO_4) – solução sólida envolvendo o silicato bicálcico em suas diferentes formas polimórficas que são estabilizadas pela presença de óxidos estranhos (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O , SO_3 , P_2O_5 , Ti_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , BaO , entre outros) em sua estrutura cristalina. Os íons Al^{3+} e Fe^{3+} são os predominantes na substituição parcial do Ca^{2+} . Perfazem, em massa, cerca de 20% na média, importante na resistência mecânica e idades mais longas do cimento. Quando o teor, supera 50%, o material denomina-se clínquer belítico, produzido com consumo energético inferior, porém com decréscimo das características hidráulicas. O processo de formação ocorre através da reação entre o SiO_2 e CaO provenientes da matéria-prima, em estado sólido, por difusão, a temperaturas inferiores àquelas das formação da alita.

Fase Intersticial – fase fundida à temperatura de clinquerização onde se cristalizam os silicatos. É constituída de aluminatos e ferroaluminatos cálcicos;

3. Aluminatos tricálcicos (C_3A ou $Ca_3Al_2O_6$) – uma das fases formadas da cristalização do material que se funde durante o processo de clinquerização. A quantidade varia entre 0 e 10% em massa no clínquer. Esta fase admite, em sua estrutura cristalina, a

presença de óxidos estranhos como Fe_2O_3 , MgO , SiO_2 , TiO_2 , Na_2O , K_2O , entre outros, em proporções de até 10% em massa. Responsáveis pela pega (endurecimento) do cimento.

4. Ferroaluminato tetracálcico (C4AF ou $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$) – outra fase formada a partir da cristalização do material que se funde durante a clínquerização. A quantidade varia entre 10 e 20%. Podem incorporar em sua estrutura elementos como Mg , Si , Ti , Mn e Cr . Responsáveis pela resistência às corrosões químicas do cimento.

A formação do C3A e C4AF ocorre no final do processo de clínquerização, com o resfriamento e solidificação da fase intersticial fundida, formando cristais irregulares, nos interstícios deixados pelos silicatos (alia e belita).

Constituintes menores ou menos freqüentes – periclásio (MgO), cal livre (CaO), langbeinita, aphititalita, ferro metálico, entre outros. Os principais constituintes menores são:

5. Cal Livre (CaO) – indesejável acima dos 2%, pois indica condições inadequadas do processo de clínquerização, como moagem e homogeneização deficientes da farinha, condições de queima insuficientes ou dosagem excessiva de óxido de cálcio. Podem causar expansão no cimento durante a hidratação.

6. Periclásio (MgO) – somente em clínqueres ricos em MgO , produzidos a partir de calcários magnesianos. O óxido de magnésio, presente na farinha, participa na formação da fase líquida entrando em solução sólida nas diferentes fases do clínquer, principalmente na alita em substituição ao óxido de cálcio. Se o teor exceder 2%, o material excedente irá se cristalizar sobre a forma de periclásio. Possui baixa atividade hidráulica, praticamente inerte na hidratação do cimento, sendo, portanto, indesejável acima de 6,5%.

Essas abreviaturas são para fases puras, o que não acontece nos clínqueres industriais devido à presença de impurezas em solução sólida. A ocorrência de outros elementos e substâncias pode ser registrada em teores menores que 1%, elementos menores como álcalis, P , Mn , Ti , Fl , Cr , Ni e outros podem estar incorporados na estrutura cristalina, substituindo íons em soluções sólidas nos cristais.

3.4.3. Processo de Fabricação

O processo de fabricação do cimento portland em fornos rotativos, esquematicamente representado na figura 3, constitui-se da extração e preparação das matérias-primas calcário e argila; dosagem dos componentes e homogeneização da farinha; a queima e resfriamento do clínquer e, finalmente, a moagem do clínquer com gesso e adições para produzir o cimento (KIHARA & MARINGOLO, 2000).

A elevação gradual da temperatura no processo de queima, de 100 a 1450°C, promove uma série de reações entre os componentes da farinha, levando a uma

mineralogia característica do clínquer portland: silicatos, aluminatos e ferroaluminatos cálcicos.

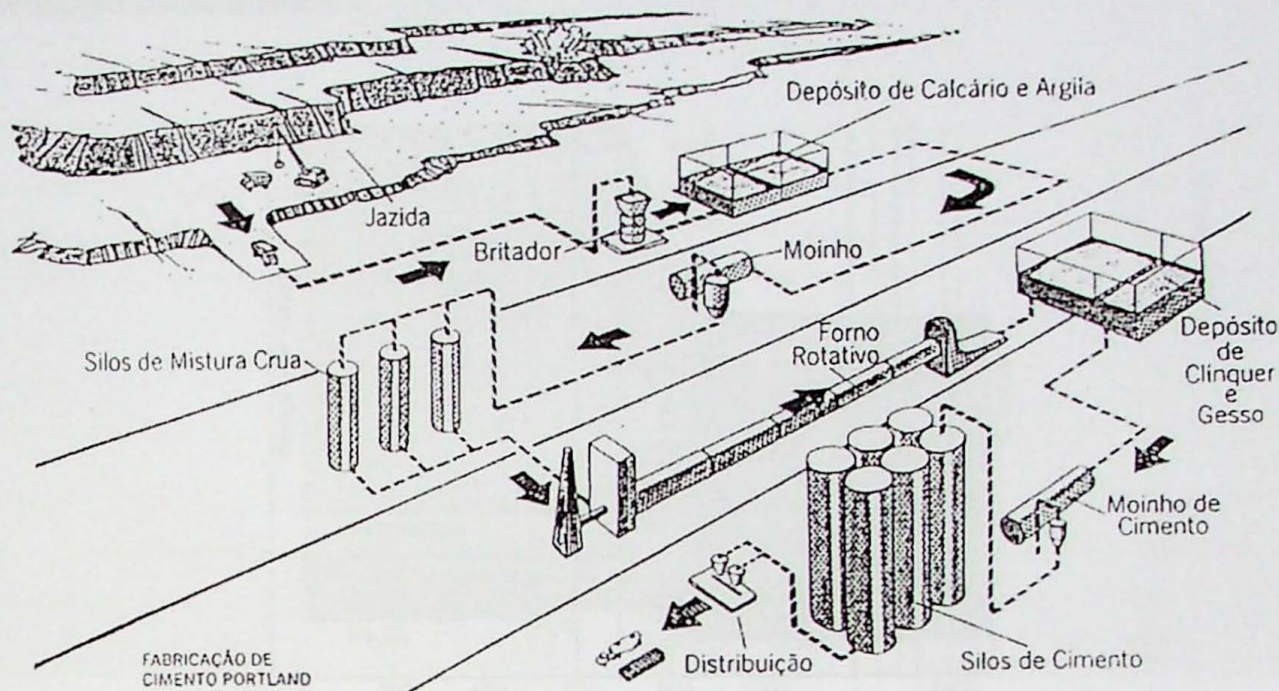


FIGURA 3: Esquema de fabricação de cimento (extraído de KIHARA & MARINGOLO, 2000).

As matérias-primas devem conter, em sua composição química, os componentes principais do clínquer: cálcio, sílica, alumínio e óxido de ferro. O calcário e a argila são as matérias-primas mais comuns na indústria cimenteira, sendo utilizados, eventualmente, aditivos corretivos, quando um componente químico essencial não estiver em proporção adequada. Os calcários calcíticos e magnesianos (teores limites de MgO de 1,1% e 4,3%, respectivamente) são os mais utilizados na fabricação do clínquer portland. O componente argiloso com teores de Na_2O e K_2O abaixo de 1 e 3% e 40% de areia são considerados de boa qualidade (CENTURIONE, 1993).

No **processo de clinquerização**, os sistemas de queima de clínquer possuem os seguintes estágios: pré-aquecimento e/ou pré-calcinação, calcinação, sinterização (clinquerização) e resfriamento (CENTURIONE, 1993). A farinha, devidamente moída e homogeneizada, começa a ser clinquerizada já no pré-aquecimento, onde o reaproveitamento do conteúdo calorífico dos gases provenientes do forno realiza a decarbonatação da farinha para entrada no forno. A farinha segue, então, para o forno rotativo e inclinado, fazendo com que o material caminhe em direção à chama, que produz o calor necessário à clinquerização. Alguns fornos possuem pré-calcinadores da farinha, realizados por maçarico secundário antes da entrada no forno, restando para estes pré-calcinadores somente a tarefa de efetuar as reações de formação das fases do clínquer. Os resfriadores de clínquer de um forno são intercambiadores de calor com o objetivo de resfriar o mais rápido possível a temperatura do material, visando estabilizar as fases mineralógicas formadas.

A figura 4, mostra a seqüência de reações que ocorrem durante a fabricação do clínquer portland. A elevação da temperatura, no processo de queima (100° a 1450° C) promove uma série de reações entre os componentes da farinha, levando a uma mineralogia característica.

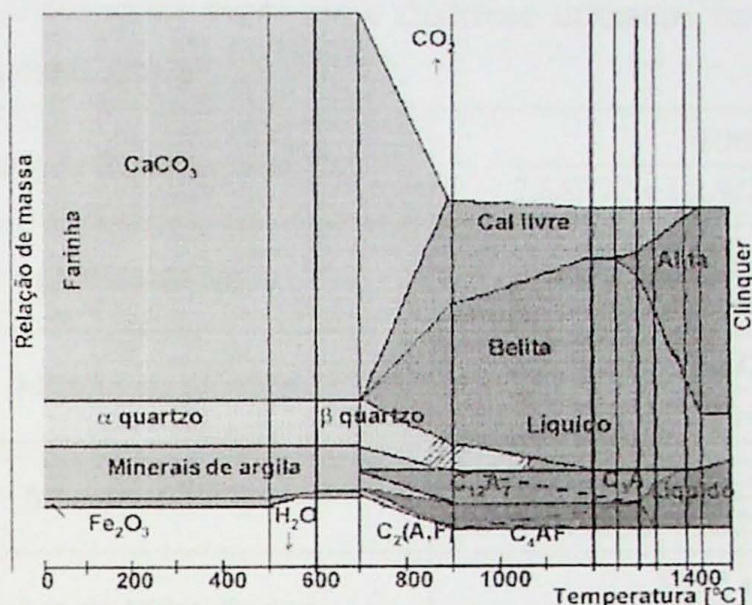


FIGURA 4 – Seqüência de reações que ocorrem durante a fabricação do clínquer portland (WOLTER, 1985).

3.4.4. Aptidão e fatores influentes a clinquerização

A aptidão a clinquerização é a maior ou menor capacidade que uma farinha tem de se transformar em um clínquer de boa qualidade, dentro de condições econômicas mais vantajosas possíveis. O processo de queimabilidade depende não apenas das características das matérias-primas (aptidão), mas também das condições de queima e resfriamento imprimidas (CENTURIONE, 1993).

Os principais fatores que afetam a aptidão a clinquerização de uma farinha são suas composições química e mineralógica, sua granulometria e grau de homogeneização, podendo ser otimizados de acordo com as necessidades do processo. A queimabilidade depende também do tempo e temperatura máxima do processo, resfriamento, entre outros.

A determinação da aptidão da farinha fundamenta-se no grau de combinação do CaO , durante a sinterização desta, bastando para isso obter o conteúdo de CaO não combinado no clínquer por métodos químicos ou ópticos. A correlação entre o grau de combinação da cal com o teor de cal livre resultante é importante, pois os constituintes principais do clínquer apresentam CaO em sua composição química.

O estudo da composição química de uma farinha de clínquer portland baseia-se nos seguintes óxidos: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , além de MgO , K_2O , Na_2O , TiO_2 , entre outros em proporções variadas, cujos teores são limitados por especificações. Através de alguns

parâmetros químicos desenvolvidos, pode-se controlar o quimismo de uma farinha e a produção do clínquer, tornando-a mais homogênea possível e viabilizando a produção de clínqueres que atendam aos requisitos de qualidade. Os principais parâmetros químicos utilizados são vistos no quadro abaixo:

QUADRO 2 – Principais Parâmetros Químicos utilizados na Indústria Cimenteira (modificado de Centurione, 1993).

FSC	Fator de Saturação de Cal	$\frac{100CaO}{2,8SiO_2 + 1,2Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$
MS	Módulo de Sílica	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$
MA	Módulo de Alumina	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$
MH	Módulo Hidráulico	$\frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$
IH	Índice de Hidraulicidade	$\frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO}$

Fator de Saturação em Cal (FSC) – relacionada às proporções de cal livre, alita e belita. O aumento do FSC provoca a elevação das resistências mecânicas à compressão do cimento, devido ao aumento no teor de alita e redução do teor de belita. Segundo Centurione (apud GOUDA, 1977 e 1978), o valor razoável para o FSC é 94% e a elevação deste provoca o aumento do consumo energético. Centurione (apud LONG, 1982) mostra que a queimabilidade da farinha é dificultada com o incremento do FSC, favorecendo o maior crescimento dos cristais de alita, com decréscimo na qualidade do cimento.

Centurione (apud KNÖFEL, 1979; SCHÄFER, 1987) afirma que o aumento provoca uma elevação das resistências mecânicas à compressão, devido à elevação do teor de alita, e verifica-se que o intervalo ótimo para o FSC está entre 88 e 98%.

Módulo de Sílica (MS) – relação que controla as proporções dos silicatos cálcicos do clínquer aos componentes da fase intersticial. Centurione (apud DUDA, 1977) mostra que os valores variam entre 1,9 e 3,2, sendo comuns entre 2,2 e 2,6. A velocidade de formação da alita ou o consumo de CaO, durante o processo de clinquerização, é proporcional ao conteúdo de fase líquida e, conseqüentemente, inversamente proporcional ao MS.

Centurione (apud LONG, 1982) afirma que, quanto mais elevado o MS, maior o conteúdo de alita e belita, menor o conteúdo de fase líquida a uma dada temperatura e maior a temperatura de queima. Segundo mesmo autor (apud MILLER, 1981), verifica-se que a elevação da quantidade de fase líquida dada pela redução do MS, geralmente,

permite melhorar a aptidão à clinquerização de uma farinha. O MS é o fator com maior significado na aptidão de uma farinha.

Módulo de Alumina (MA) – controla a composição e a viscosidade da fase líquida formada, com influência na temperatura de clinquerização (queda) e no processo de granulação do clínquer. Estes óxidos agem como fundentes no forno, reduzindo a temperatura de clinquerização e o consumo energético. Centurione (apud MILLER, 1980; KNÖFEL, 1979; STRUNGE et alii, 1990; HJOHANSEN, 1977 e LOCHER, 1975) mostra que a relação em massa: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ que proporciona a maior quantidade de fase fundida a temperaturas mais baixas (por volta de 1300°C) é de 1,63.

A elevação do MA provoca um descréscimo do conteúdo de alita e C4AF e elevação no conteúdo de belita e C3A. Segundo Centurione (apud LOCHER, 1975), a ação do Fe_2O_3 , como fundente, se dá mais especificamente para MA superiores a 1,63; para valores inferiores, o fundente principal é o Al_2O_3 .

Módulo Hidráulico (MH) – relação entre o conteúdo de massa do óxido de cálcio e os três óxidos principais do clínquer portland. Centurione (apud Duda, 1977) afirma que cimentos de boa qualidade apresentam MH limitado entre 1,7 e 2,4, sendo que valores superiores a 2,4 conduzem ao maior consumo energético e compromete as resistências mecânicas.

Componentes menores – originados dos diversos minerais (acessórios) que compõem a farinha. Na clinquerização, tem papel importante na variação das propriedades da fase líquida, do equilíbrio das fases mineralógicas e da estrutura cristalina dos minerais do clínquer. Alguns componentes possuem propriedades fundentes e outras propriedades mineralizadoras. Possuem efeitos negativos em proporções elevadas, mas com características benéficas, quando corretamente adicionados. O quadro 3 (modificado de CENTURIONE, 1993), mostra as proporções ótimas de alguns mineralizadores.

QUADRO 3 – Proporções ótimas de alguns mineralizadores.

Componente	Limites Ideais (%)
Cr_2O_3	0,3 – 0,5
SO_3	0,5 – 2,0
Na_2O	0,2 – 0,3
BaO	0,5 – 1,0
TiO_2	1,5 – 2,0
P_2O_5	até 1,0

Algumas características dos principais componentes secundários são descritas a seguir:

Álcalis: K_2O e Na_2O – originados de materiais argilosos, contendo finas partículas de feldspato, mica e ilita, entre outros. São fundentes indesejáveis no processo de

clinkerização, pois juntamente com o SO_3 , formam sulfatos alcalinos que reduzem as resistências mecânicas. Centurione (apud STRUNGE et alii, 1985) verificara que o Na_2O reduz a viscosidade da fase líquida e afeta o processo de nucleação da alita; o K_2O aumenta a viscosidade da fase e reduz a taxa de formação da alita. A maior parte desses elementos é incorporada pelas diversas fases do clínquer portland, sobretudo pela belita.

Magnésio: todos os calcários apresentam magnésio em sua composição, em teores variados, sendo provenientes de micas, argilominerais, entre outros. Segundo Centurione, (apud CHRISTENSEN & JOHANSEN, 1979) 1% a 2% de MgO no clínquer, que equivale a cerca de 5% na fase fundida, provoca um decréscimo da temperatura de fusão. Além da ação de mineralizador, o íon Mg^{2+} pode também substituir o íon Ca^{2+} na alita, elevando o conteúdo de cal disponível para reagir com a belita formando maior quantidade de alita. Essa incorporação pode atingir até 2% em peso, a partir do qual o magnésio cristaliza-se sob a forma de periclásio.

Outro estudo (ANDRADE et al, 2002) mostra a incorporação de Vanádio, Zinco e Chumbo nas fases cristalinas do clínquer. Observou-se que o Vanádio mostra incorporação preferencial no C_2S ; o Zinco aparece em quantidades mais elevadas no periclásio, e C_3S tem um índice mais elevado de Zinco do que C_2S ; o Chumbo concentra-se em diminutas esferulas e pequena proporção no C_3S .

3.5. Co-processamento

O co-processamento, por definição, é a técnica que permite a queima de resíduos em fornos de cimento mediante dois critérios básicos: reaproveitamento de energia, para que o material seja utilizado como substituto ao combustível; ou reaproveitando como substituto da matéria-prima, de forma que o resíduo apresente características similares às dos componentes empregados na produção do clínquer (MARQUES, 1999). O co-processamento expressa a queima e destruição de resíduos simultânea ao processo de fabricação do clínquer. Esta operação combinada é a fórmula mais eficiente e econômica de destruir e reciclar grandes volumes de resíduos (KIHARA & MARÍNGOLO, 2000).

Assim, o co-processamento se constitui numa alternativa eficiente e econômica de destruir, reciclar e valorizar os resíduos, um novo papel que a indústria cimenteira pode desempenhar com eficiência. Aliando parâmetros de qualidade do produto a questões econômicas e ambientais, a indústria do cimento incorporou como substitutos da matéria-prima, em proporções definidas por normas ABNT (MARÍNGOLO, 2000; MARÍNGOLO et alii, 1999), em prol do desenvolvimento sustentável, pela atuação como fator redutor de geração de poluição e como instrumento de gestão ambiental de resíduos perigosos (KIHARA, 1999 b).

Essas experiências bem sucedidas têm trazido como consequência direta uma considerável economia energética para a indústria e do ponto de vista ambiental, uma diminuição da emissão de CO₂, um aumento da vida útil de jazidas naturais e minimização de certos passivos ambientais (MARINGOLO et alii, 1999), melhorando assim a relação com os órgãos ornamentais.

A combustão é a reação-chave de inúmeros processos de transformação da matéria em outros produtos com propriedades completamente distintas. Muitos desses processos se dão em fornos rotativos e a indústria de cimento é o maior usuário. Assim, a destruição térmica de um resíduo orgânico envolve aquecê-lo até temperaturas de destruição, mantê-lo nesta temperatura por um determinado tempo e fornecer quantidade suficiente de oxigênio para destruí-lo (MARINGOLO, 2000).

A introdução de resíduos industriais como combustíveis requer que o forno seja operado de forma a assegurar sua destruição, sendo que o desempenho do forno depende do desempenho da combustão. Esta é controlada pela eficiência da mistura do ar de combustão com o resíduo e combustível, e pela manutenção da alta temperatura durante tempo suficiente. O forno de clínquer deve apresentar eficiência de destruição de 99,99% (MARINGOLO, 2000).

Com relação ao controle ambiental, a indústria de cimento, no Brasil, hoje é moderna, e os equipamentos utilizados são de última geração e vindos da Europa, e já contam com todos os índices de controle ambiental, assim a incorporação desses processos de modernização e controle ambiental é certa, importando a modernidade dos equipamentos, importamos também os avanços mundiais da tecnologia ambiental (CIMENTO E MEIO AMBIENTE. REVISTA ENGENHARIA, CIÊNCIA E TECNOLOGIA, MAIO/JUNHO 2001).

A modernização contínua das instalações e adoção de eficientes equipamentos para controle, como detetores de gases e pó, e a utilização de eficientes precipitadores eletrostáticos e filtros manga, têm permitido manter os valores de emissões dentro dos restritos padrões das normas, inclusive de âmbito internacional (KIHARA & MARÍNGOLO, 2000). A implementação do co-processamento nos fornos respeita as deliberações normativas dos órgãos ambientais competentes, de forma a não causar impacto ao meio ambiente (MARÍNGOLO & KIHARA, 2002).

3.5.1. Histórico

As primeiras experiências foram realizadas com sucesso na década de 70, em fornos via úmida, no Canadá, com o objetivo de estudar a eficiência de destruição de resíduos clorados. Na Europa, os primeiros testes foram realizados na França, em 1978, no

mesmo ano, experimentos foram realizados na Suécia. Nos EUA, as atividades de co-processamento iniciaram-se em 1979 (KIHARA, 1999 a).

Segundo KIHARA (1999 b), no Brasil, os estudos para utilização de resíduos como combustíveis em fornos de cimento começaram na década de 70. Na década de 1980 foram registrados o uso de casca de palha de arroz, moinha de carvão vegetal da indústria siderúrgica, carvão com alto teor de cinzas, resíduos petroquímicos, casca de coco de babaçu, bagaço de cana e pneus.

O co-processamento de resíduos industriais, propriamente dito, tomou impulso na década de 90 no Estado de São Paulo, estendendo-se posteriormente para o Rio de Janeiro, Paraná, Rio Grande do Sul e Minas Gerais. Este impulso foi devido aos trabalhos de normalização da atividade de queima, promovidos pelos órgãos ambientais de São Paulo (CETESB) e Minas Gerais (FEAM) e pela elaboração da norma federal do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA (1999).

Estima-se que, até o começo de 2000, tenham sido co-processados em fornos de cimento cerca de 500 mil toneladas de resíduos, muito aquém dos países desenvolvidos e da necessidade do país. Entre 2000 e 2001, cerca de 200 mil toneladas tenham sido co-processadas. Atualmente, existem oito fábricas licenciadas para co-processamento: sendo duas, no Paraná, uma, em São Paulo, duas, no Rio de Janeiro e três, em Minas Gerais, porém estão em licenciamento um número de fábricas que pode triplicar o número (CIMENTO E MEIO AMBIENTE, REVISTA ENGENHARIA, CIÊNCIA E TECNOLOGIA, MAIO/JUNHO 2001).

3.5.2. Normalização – Impactos e Tendências

No passado, a falta de experiência do setor e a limitação de equipamentos de controle ambiental nas indústrias, somado ao amadorismo no trato de questões ambientais, foram fatores que atuaram fortemente na resistência dos órgãos ambientais à implantação do co-processamento no Brasil. Em 1995, os órgãos ambientais de Minas Gerais, Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Rio Grande do Sul se organizaram para elaboração de uma norma para a prática do co-processamento.

Em 1996, o processo de normalização tomou um impulso, com trabalhos de normalização do co-processamento, promovidos pelos órgãos ambientais de São Paulo e Minas Gerais, com colaboração da indústria e culminaram com a aprovação de normas estaduais da CETESB (São Paulo) e da FEAM (Minas Gerais), em 1998 (KIHARA, 1999 a). Em 1999, foi elaborada pelo CONAMA, uma norma técnica de Co-processamento de Resíduos em Fornos de Clínquer Portland, fundamentada nas normas e procedimentos nacionais e internacionais. Somente as fábricas de cimento instaladas, licenciadas e ambientalmente regularizadas poderão realizar o co-processamento.

Segundo KIHARA (1999 a) a garantia de manutenção da qualidade ambiental, proteção contra risco à saúde e atendimento aos padrões de emissão fixados, bem como a garantia da qualidade do cimento resultante no co-processamento, constituem premissas que fundamentam a norma. Os limites estabelecidos resultaram numa norma atual e moderna com o mesmo padrão ou mais restritiva que a observada no exterior.

Segundo KIHARA (1999 b), a aceleração do processo de normalização do co-processamento de resíduos em fornos de clínquer, somada à disponibilidade crescente de resíduos nos grandes centros urbanos industriais, constituem os grandes fatores impulsionadores do co-processamento. Os principais impactos e tendências geradas com a normalização, segundo o mesmo autor, são:

- ✓ disponibilização de nova alternativa de gerenciamento de grandes volumes de resíduos, propiciando ganhos à indústria e à sociedade;
- ✓ valorização e aumento no volume de resíduos co-processados;
- ✓ redução do nível de emissão na indústria de cimento e necessidade de maiores investimentos em equipamentos de controle e monitoramento ambiental;
- ✓ melhoria na relação com os órgãos ambientais.
- ✓ maior rigor na fixação dos limites de emissão de particulados, gases e metais;
- ✓ fixação de limites de dioxinas e furanos;
- ✓ reavaliação do limite de poder calorífico de 2.800 Kcal/Kg, para valores mais baixos, desde que seja comprovado ganho energético;
- ✓ ganho de competitividade de cimenteiras no aproveitamento de resíduos perigosos, pela sua valorização como combustível ou matéria-prima;
- ✓ aumento no número de fábricas licenciadas, pela disponibilidade de resíduos.

3.5.3. Co-processamento em Fornos Rotativos

No processo de produção do clínquer, um sistema fechado ocorre à recirculação de gases e pó, assim resíduos presentes na matéria-prima ou combustível a ser substituído, e pelo fato de estarem em contato com o material do forno, acabam por se incorporar, em solução sólida, aos minerais do clínquer. Os minerais da fase intersticial (C3A e C4AF) são os que mais permitem concentrar elementos traços, da ordem de 10% em peso, enquanto os silicatos, a capacidade da belita é ainda superior à da alita, 6% contra 4% respectivamente.

As propriedades cristaloquímicas dos minerais do clínquer portland permitem assimilar componentes e elementos traços no retículo cristalino devido a peculiaridades na

estrutura cristalina. Os níveis de teores envolvidos no processo não provocam um grau de incorporação tal que possa vir a influenciar as propriedades físico-químicas conferidas ao cimento pelas fases cristalinas do clínquer (MARINGOLO et alii, 1999).

Segundo KIHARA (1999 b) as principais características que tornam um forno de cimento indicado para a destruição de resíduos perigosos são apresentadas a seguir:

1. Alta temperatura de incineração: temperatura da chama próxima dos 2000°C e dos sólidos próxima dos 1450°C.

2. Tempo de residência: 6 a 10 segundos.

Essas condições, essenciais para a produção de cimento, excedem a temperatura do gás e tempo de residência para destruição de composto orgânicos, mesmo o mais difícil, e excedem as condições operacionais de incinerador industrial de resíduos perigosos (MARINGOLO & KIHARA, 2002).

3. Ambiente básico: pela decomposição do carbonato, propiciando a neutralização dos gases ácidos. Segundo MARINGOLO & KIHARA (2002), no processo, ocorre a produção de cal, que é o neutralizador, bem como óxido de magnésio.

4. Alta turbulência: maior a eficiência na destruição com maior turbilhonamento.

5. Carga de resíduo: no contato com o material da farinha, os resíduos são destruídos, neutralizados e parte incorporados nas estruturas cristalinas dos minerais.

6. Equipamento de despoeiramento de alta-eficiência: os precipitadores eletrostáticos que podem limitar a emissão de partículas e elementos indesejáveis.

Segundo MARINGOLO & KIHARA (2002), outra característica é mensurável:

7. Processo sem geração de cinzas: o único produto à parte gerado, no processo, é o pó e, num sistema fechado, ele é reciclado e realimentado, no forno, junto à farinha.

8. Estabilidade térmica: a operação é estável e uniforme, com dispositivos de interrupção do fluxo de resíduos, caso ocorra falhas operacionais.

Segundo KIHARA (1999 a), os resíduos passíveis de co-processamento devem obedecer aos seguintes critérios:

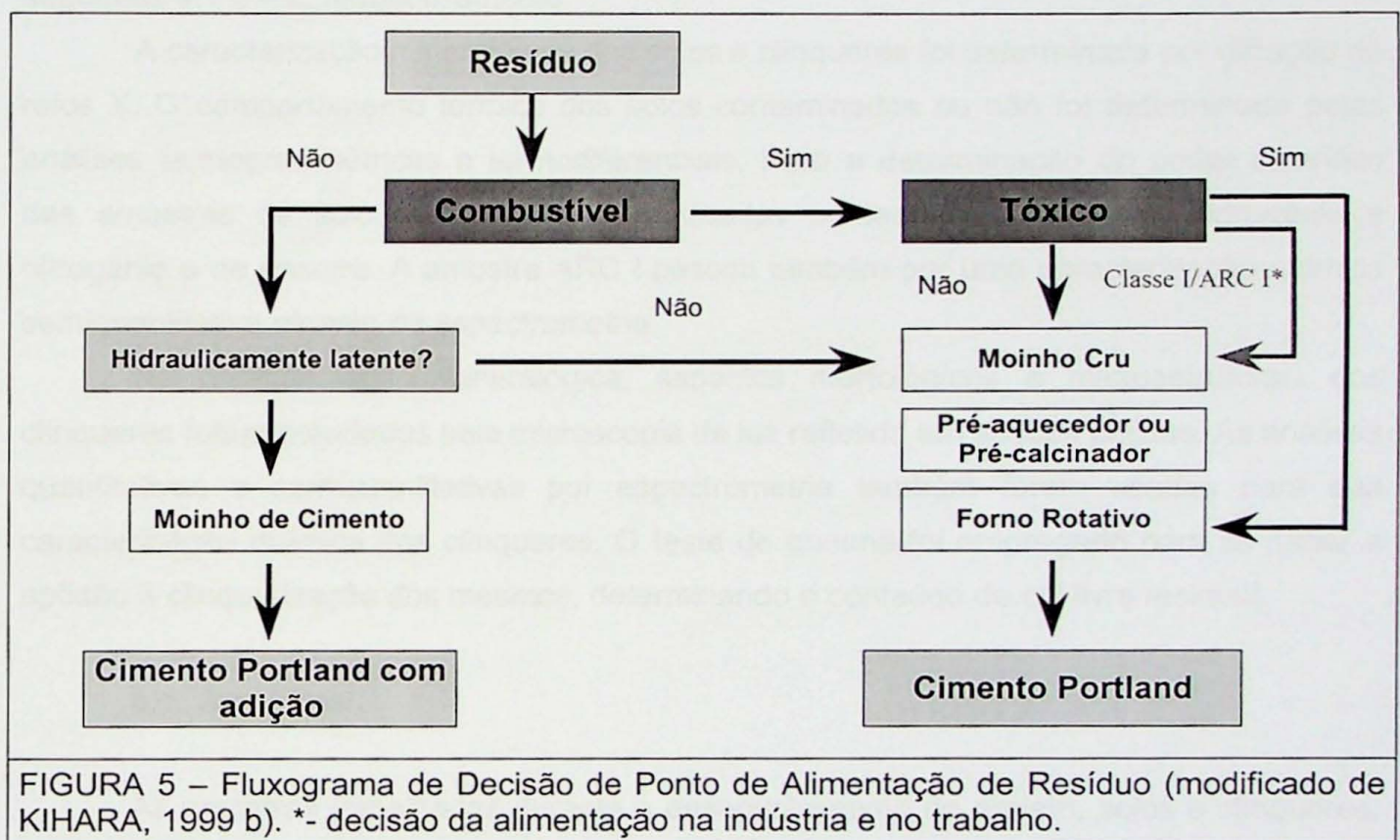
- ✓ não causar impacto ambiental (natureza das emissões e limite de metais e gases);
- ✓ não interferir nos processos de fabricação;
- ✓ não alterar a qualidade do cimento e
- ✓ não provocar danos à saúde ocupacional.

Dentre os materiais com restrições ao co-processamento destacam-se: materiais altamente corrosivos (pH <3 ou >12); produtos radioativos; materiais com altos níveis de mercúrio e tálio; produtos químicos reativos como isocianatos e compostos de amina; e substâncias químicas altamente perigosas como dioxinas e PCBs (bifenil policlorados).

O aproveitamento de resíduos industriais, durante o processo de fabricação de cimento, pode ser realizado de diferentes maneiras. Na indústria cimenteira e no presente

trabalho, o solo contaminado pela borra oleosa, ou seja, o resíduo perigoso será adicionado às matérias-primas, pelo fato do solo ser predominantemente argiloso, podendo substituir a argila como matéria-prima, e pelo fato de apresentar um alto poder calorífico. A figura 5, a seguir, mostra como um resíduo pode ser aproveitado numa fábrica de cimento.

Segundo KIHARA (1999 a), o resíduo industrial, quando tem poder calorífico, pode ser utilizado para diminuir o consumo de combustível convencional, sendo calcinado, principalmente, pelo maçarico principal, para garantir uma alta eficiência de destruição. Os resíduos, sem poder calorífico e toxidade, podem ser utilizados como matéria-prima, aditivo mineralizador ou fundente no processo de sinterização. Resíduos com hidraulicidades latentes são utilizados durante a moagem do cimento, produzindo cimentos com substituição.



4. Materiais e Métodos

O estudo dos solos contaminados ou não pela borra oleosa, quanto dos clínqueres experimentais produzidos a partir da substituição da farinha, foram caracterizados com o emprego de diversos métodos analíticos, incluindo análises químicas semiquantitativas e quantitativas através da espectrometria por fluorescência de raios X, difração de raios X, análises termogravimétricas e termodiferenciais, microscopia de luz refletida, determinação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, determinação do poder calorífico e de cal livre.

A metodologia desenvolvida na parte experimental compreendeu, inicialmente, a amostragem dos três tipos de solo do *site*, representados pelas amostras ARC I, ARC II e ARC III, especificadas a seguir, seguida por processo de preparação visando adequá-las à caracterização e obtenção de pequenas proporções de solo contaminado pela borra oleosa (ARC I) utilizados na produção de clínqueres experimentais.

Após a confecção dos clínqueres experimentais, seguiu-se novo processo de preparação e realização de novas caracterizações. As análises propostas têm, por objetivo, comprovar a destruição do resíduo em fornos de cimento, saber quais proporções aceitáveis de substituição e avaliar a qualidade final dos clínqueres experimentais produzidos.

As técnicas de preparação das amostras, tanto dos solos quanto dos clínqueres, e aspectos relativos aos diversos métodos analíticos empregados serão comentados nos itens seguintes 4.1 e 4.2, respectivamente.

A caracterização mineralógica dos solos e clínqueres foi determinada por difração de raios X. O comportamento térmico dos solos contaminados ou não foi determinado pelas análises termogravimétricas e termodiferenciais. Para a determinação do poder calorífico das amostras de solo foi também determinadas os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio e de enxofre. A amostra ARC I passou também por uma caracterização química semiquantitativa através da espectrometria.

Na caracterização mineralógica, aspectos morfológicos e microestruturais dos clínqueres foram estudados pela microscopia de luz refletida em seções polidas. As análises quantitativas e semiquantitativas por espectrometria também foram usadas para sua caracterização química dos clínqueres. O teste de queima foi empregado para se saber a aptidão à clinquerização dos mesmos, determinando o conteúdo de cal livre residual.

4.1. Amostras

As amostras trabalhadas durante o desenvolvimento do projeto, solos e clínqueres, perfazem um total de nove amostras. As de solo foram obtidas em trabalhos de campo, ao contrário dos clínqueres experimentais que foram produzidas em laboratório. Uma caracterização breve das mesmas pode ser visto a seguir:

- ✓ ARC I – solo contaminado pela borra oleosa (Classe I - ABNT NBR 10.004),
- ✓ ARC II – solo contaminado (apresenta baixa concentração dos contaminantes e/ou compostos; não se enquadrando na Classe I ou III),
- ✓ ARC III – solo limpo ou inerte (Classe III),
- ✓ ARC 0 – clínquer experimental com substituição de 0% da amostra ARC I,
- ✓ ARC 0,5 – clínquer experimental com substituição de 0,5% da amostra ARC I,
- ✓ ARC 1 – clínquer experimental com substituição de 1% da amostra ARC I,

-
- ✓ ARC 5 – clínquer experimental com substituição de 5% da amostra ARC I,
 - ✓ ARC 10 – clínquer experimental com substituição de 10% da amostra ARC I e
 - ✓ ARC 20 – clínquer experimental com substituição de 0% da amostra ARC I.

4.2. Amostragem e Preparação das Amostras de Solo

4.2.1. Amostragem

A amostragem dos três tipos de solo utilizada no trabalho seguiu alguns procedimentos inclusos na norma da ABNT NBR 10.007 – Amostragem de Resíduo, de 1987, que tem por objetivo fixar as condições exigíveis para amostragem, preservação e estocagem de resíduos sólidos.

Assim, a amostragem do solo contaminado pela borra oleosa manteve as principais características do resíduo utilizado como matéria-prima nos fornos das cimenteiras, ou seja, não mascara o tipo de solo contaminado, que é realmente destinado ao co-processamento.

O tipo de amostra coletada foi uma amostra composta (soma de parcelas individuais) do resíduo e solo a serem estudados. As amostras foram obtidas em pontos, profundidades e/ou instantes diferentes, sendo estas parcelas misturadas e homogeneizadas para se obter uma amostra representativa do material. A amostragem dos demais tipos de solo, ARC II e ARC III também seguiu o procedimento.

A amostragem não utilizou qualquer tipo de equipamento, dentre os recomendados, caracterizando a única alteração significativa no procedimento de amostragem da norma. A amostragem foi realizada manualmente, com auxílio de luvas cirúrgicas plásticas, evitando o contato direto com as amostras. A quantidade amostrada de cada solo foi de aproximadamente 5Kg.

Em seguida, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos tipo *zip-lock*, com o intuito de vedar e confinar as amostras, diminuindo assim a volatilização e a perda da umidade das amostras. Posteriormente, as amostras foram transportadas para refrigeração, sendo acondicionadas a, aproximadamente, 4°C, até o início das atividades de preparação das amostras em laboratório.

4.2.2. Preparação das amostras

Após a coleta das amostras, metade de cada uma foi guardada e preservada em geladeira, caso houvesse eventuais problemas e necessidade de repetições ou realização de novas análises. As demais metades foram encaminhadas ao Laboratório de Sedimentologia do Departamento de Sedimentologia e Geologia Ambiental (GSA), do

Instituto de Geociências (IGc) da USP, onde as amostras foram quarteadas, secas, destorroadas e homogeneizadas.

Em seguida, aproximadamente, 1 Kg de cada amostra foi encaminhada ao Laboratório de Química da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), para moagem com auxílio de um moinho de disco de tungstênio. Seguiu-se o peneiramento das amostras ARC II e ARC III, realizado com auxílio de peneiras com malha de 100 mesh. A moagem da amostra ARC I foi realizada com um pouco de acetona, cerca de 10ml, sendo depois levada para estufa para secagem e posterior peneiramento em malha de 100 mesh.

O peneiramento foi realizado até a obtenção de aproximadamente 200g de cada amostra utilizada nas análises de caracterização e para confecção dos clínqueres experimentais, com adições de 0 a 20% da amostra ARC I. As amostras de solo e a farinha utilizadas na confecção dos clínqueres podem ser visto na foto 1, em Anexo.

A seguir, será pormenorizada a preparação das amostras de solo para as análises:

1. Difração de Raios X: as amostras foram fixadas a um porta-amostra por prensagem manual, deixando a superfície da amostra plana e encaminhada para análise.
2. Análise Termogravimétrica e Termodiferencial: requer cerca de 30mg de cada amostra acondicionados em porta-amostras.
3. Determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio - Teste CHN: requer cerca de 0,05g da amostra.
4. Determinação do teor de enxofre – Teste SC: requer cerca de 0,1g da amostra.
5. Poder Calorífico (PC): requer cerca de 0,9000 a 0,8000g da amostra.
6. Espectrometria por Fluorescência de Raios X: Análise semiquantitativa – requer cerca de 2g das amostras, no caso somente a amostra ARC I, adicionada com aproximadamente 4g de ácido bórico, seguido de prensagem para análises.

4.3. Preparação dos Clínqueres Experimentais

Para a confecção dos clínqueres experimentais foi utilizada uma farinha experimental com composição química definida, apresentadas na tabela 10, em Anexo. Para a confecção dos pellets foram pesados 100, 95,5, 99, 95, 90 e 80 gramas da farinha e 0, 0,5, 1, 5, 10 e 20 gramas da amostra ARC I respectivamente. Cada 100 gramas foi homogeneizada em sacos plásticos vedados. Após isto, nova homogeneização em almofariz de porcelana, onde foram adicionadas cerca de 10 ml de água destilada e realizada outra homogeneização. A partir desta mistura foram feitos os pellets simplesmente moldando-os manualmente em forma de pequenas bolas, com diâmetros entre 1,0 e 1,5 centímetros (foto 2). Em seguida, os pellets foram levados para a estufa para secagem.

Após a secagem, as amostras foram acondicionadas em cadinhos de porcelana e encaminhados para a pré-calcinação, à 600°C durante 20 minutos (foto 3). Após os pellets,

foram acondicionados em cadinhos de platina e encaminhados para a calcinação, a 1450°C durante 15 minutos (foto 4). O objetivo dos aquecimentos é a simulação da pré-calcinação do material (pellets) antes de entrar nos fornos das cimenteiras e a queima dos clínques nos fornos, respectivamente. Após a calcinação a 1450°C, notou-se a correta formação dos clínques com 0, 0,5, 1 e 5% de substituição, já os com 10% apresentaram manchas acastanhadas e início de fusão e os clínques com 20% não foram formados, pois fundiram-se em uma massa no fundo do cadinho e, após remoção, restaram pequenos fragmentos.

Uma parte dos clínques foi encaminhada para moagem no moinho de disco de tungstênio, para obtenção de amostras na fração fina para a realização das análises químicas pertinentes, e a outra seguiu para preparação das seções polidas para estudo ao microscópio de luz refletida (item 4.3.1.).

A seguir será pormenorizada a preparação das amostras de clínques para as análises:

1. Difração de Raios X: as amostras foram fixadas em porta-amostra por prensagem mecânica e encaminhadas para análise.

2. Espectrometria por Fluorescência de Raios X: Análise quantitativa – para a preparação das pastilhas fundidas foram necessárias cerca de 2g da amostra que será calcinada durante 1 hora. Em seguida, são pesados cerca de 0,3375g de fluoreto de lítio, 6,4125 de tetraborato de lítio e junto com 1,35g da amostra são encaminhados para a máquina de fusão. Após a fusão, o produto é despejado em cadinho de platina, formando as pastilhas a serem analisadas. Análise semiquantitativa – requer cerca de 2g das amostras, adicionadas com aproximadamente 4g de ácido bórico, seguido de prensagem para análises.

3. Cal Livre: requer cerca de 1g da amostra.

4.3.1. Preparação das seções polidas

A preparação das seções polidas visa o estudo através da microscopia por luz refletida dos clínques quanto às características microestruturais, microtexturais e mineralógicas, ou seja, a última análise a ser realizada.

4. Microscopia de Luz Refletida: para a realização dos estudos por microscopia é necessário a confecção das seções polidas, contendo em média 3 à 4 clínques cada, seguida dos ataques químicos para diferenciação dos constituintes mineralógicos, microestruturas e microtesturas.

A primeira etapa do procedimento de preparação é realizada através do pré-lixamento dos clínques com lixas d'água (nº 220, 320, 400, 600), lubrificadas com álcool, finalizando pelas mais finas, até adquirirem a maior superfície lisa possível numa lixadeira

automática (foto 5). Em seguida, o embutimento dos clínqueres é realizado dispondo os clínqueres em formas plásticas, seguido de preparação de resina à base de epóxi, sendo 40 ml de Resina Resipox – DER 234 e 5g de Endurecedor Resipox – RE 201 (foto 6).

Após a colocação dos clínqueres e resina nas formas plásticas, estas são levadas a uma bomba a vácuo durante aproximadamente 15 minutos para eliminação de bolhas de ar e preenchimento dos poros. As formas são retiradas, recebem identificação, os clínqueres são virados com a face plana voltada para baixo e enviadas novamente à bomba a vácuo por 15 minutos. Terminado o tempo, as formas são retiradas e deixadas 1 dia em local aberto para cura da resina.

O procedimento seguinte é colocar as seções no segurador de amostras e levá-las para a placa pressora para paralelização das superfícies e fixação (foto 5). Em seguida, o segurador é retirado e encaixado na politriz automática Ecomet 3, Buehler (foto 5), para lixamento com lixas d'água (nº 220, 320, 400, 600), lubrificadas com álcool, finalizando também pelas mais finas para obter uma superfície plana e evitar sulcos profundos.

Após o lixamento, o acabamento final é realizado na mesma politriz com auxílio de disco de polimento Polishing Cloth, Texmet 1000 da Buehler, adicionado alumina em suspensão (0,3 microns) e lubrificado com DP azul Struers, até obter-se uma superfície lisa e plana, através de controle visual. Novo polimento no aparelho DP 9 Struers lubrificado com o DP azul Struers pode ser realizado para melhorar os resultados.

4.4. Análises e Métodos

Para a comprovação da destruição dos solos contaminados por borra oleosa e composição e qualidade dos clínqueres portland foram realizados diversos ensaios analíticos, com o intuito de conhecermos suas características químicas, mineralógicas e microscópicas.

A seguir, são apresentados brevemente as análises realizadas nas amostras.

Difração de Raios X (DRX)

Raios X são radiações eletromagnéticas que, como tais, podem ser polarizadas, difratadas, refratadas e refletidas. O comprimento de onda médio utilizado em difratometria é de cerca de 1Å ou 1/6000 do comprimento de onda da luz amarela, ou seja, raios X “moles” com comprimentos de onda grandes (GOMES, 1984).

A difração de raios X pelos cristais resulta de um processo no qual os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda (dispersão coerente ou de Bragg). Um feixe difratado é produzido por dispersão só quando algumas condições geométricas, expressas pela Lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$), são satisfeitas. A combinação coerente das ondas dispersas é denominada difração. A difração resultante de

um cristal, compreendendo posições e intensidades das linhas de difração, é uma propriedade fundamental da substância, servindo para sua identificação e estudo da estrutura interna (GOMES, 1984).

O feixe difratado é expresso através de picos destacados do background (linha de base), registrados num espectro de intensidade versus o ângulo 2θ (ou d) - padrão difratométrico ou difratograma. A identificação é obtida através da comparação destes difratogramas com padrões difratométricos de fases individuais, ou através de diagramas ou tabelas comparados com difratogramas padrões.

Os equipamentos utilizados na realização das análises difratométricas, de solo e clínquer, foram dois: **Solo** - X-Ray Diffractometer D5000 da Siemens, no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Mineralogia e Geotectônica do IGc-USP; **Clínqueres** - X-Ray Diffractometer da Rigaku, do Laboratório de Mineralogia da ABCP.

Teste SC

O procedimento é baseado na queima da amostra à temperatura de 1400°C, realizado para se medir as quantidades de enxofre na amostra, resultado este, também necessário para complementação do ensaio do Poder Calorífico das amostras. O equipamento utilizado na determinação deste elemento foi o Analisador de Enxofre SC-432, do Laboratório de Química da ABCP.

Teste CHN

O procedimento é baseado na queima da amostra a uma alta temperatura, realizado para se medir os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio na amostra. O teste é necessário, pois é uma complementação para o ensaio do Poder Calorífico das amostras de solo, no qual o resultado de hidrogênio é utilizado no cálculo. O equipamento utilizado na determinação destes elementos foi o Analisador de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio CHN-1000, do Laboratório de Química da ABCP.

Determinação do Poder Calorífico (PC)

O procedimento visa estabelecer a metodologia para determinação do: **poder calorífico superior (PCS)** - número de unidade de calor liberada pela combustão completa de uma certa quantidade de massa de substância (amostra) em bomba calorimétrica, ficando toda a água condensada no estado líquido; e **poder calorífico inferior (PCI)** - valor obtido quando se considera toda a água no estado de vapor ao final da combustão. No nosso caso, o poder calorífico inferior será o valor de interesse. O equipamento utilizado na determinação do PCI foi o Calorímetro PARR 1261 PARR, acoplado do registrador 1786 PARR do Laboratório de Química da ABCP.

Análise Termogravimétrica (ATG)

É realizada para se conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, a fim de se poder estabelecer a faixa de temperatura na qual elas adquirem composição química definida e as temperaturas em que começam a se decompor, ou para seguir o andamento de reações de desidratação, oxidação, decomposição e outras.

A construção, ponto a ponto de curvas de perda de massa em função da temperatura, aquecendo a amostra até uma determinada temperatura e a seguir, após resfriamento, pesando-se em balanças analíticas, permite saber sobre a estabilidade térmica e a composição da amostra.

O instrumento para realização destas análises são as termobalanças, que são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada. As curvas de variação de massa (em geral perda), em função da temperatura obtida, permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica das amostras, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição do resíduo.

Análise Térmica Diferencial (ATD)

É uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Estas medições de temperatura registram a diferença entre a temperatura da referência T_r , e da amostra T_a , ou seja, ($\Delta T = T_r - T_a$), em ritmo linear ($dT/dt = cte$). Por meio desta técnica, podem-se acompanhar os efeitos de calor associados às alterações físicas ou químicas da amostra, capazes de causar variações de calor.

Os perfis das curvas ATD são função da estrutura cristalina e da composição química do material, assim cada substância corresponde a uma curva ATD específica. Na técnica fundamental da ATD, as amostras, de interesse e a padrão (inerte), são aquecidas linearmente e a diferença de temperatura entre ambas, $\Delta T = T_r - T_a$, é registrada, por meio de termopar, em função da temperatura do forno ou do tempo. A seguir, serão representados as curvas da temperatura real da amostra e da temperatura diferencial em função de T ou t .

Para maiores informações sobre os tópicos ATG e ATD, consultar: Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), 34 Congresso Brasileiro de Química, 1999. O equipamento utilizado nas duas análises foi o Thermoflex TG 8110, acoplado ao registrador Thermal Analysis Station TAS 100, da Rigaku, do Laboratório de Mineralogia da ABCP.

Determinação do Óxido de Cálcio Livre (Cal Livre)

O procedimento é realizado para a determinação do óxido de cálcio nos clínques experimentais, não diferenciando os óxidos de cálcio (CaO), dos hidróxidos de cálcio ($Ca(OH)_2$). A análise é realizada em duplicata para melhor caracterização das amostras.

Espectrometria por Fluorescência de Raios X

O emprego de técnicas diversas de excitação possibilita aos elementos químicos, em geral, a emissão de luz na região do espectro eletromagnético correspondente aos raios X. Em condições adequadas, as radiações podem ser utilizadas para fins de identificação e estimativas de concentrações de elementos em amostras de minerais e rochas. No caso da espectrometria, o processo de excitação está associado à irradiação da amostra por um feixe primário emanado de um tubo de raios X (GOMES, 1984).

A irradiação e a excitação de uma dada substância por meio de um feixe de raios X, emanado de um tubo operado em condições de alta voltagem, resultando a produção de uma radiação secundária (fluorescente) característica dos elementos presentes na fase. Conhecendo-se os ângulos de reflexão e as intensidades dessa radiação, é possível identificar os elementos componentes e determinar sua quantidade (GOMES, 1984).

Como a emissão é feita em todas as direções, é necessário o auxílio de dispositivos (colimadores) que tem por finalidade, selecionar a radiação (feixe de raios paralelos), que irá incidir sobre a superfície plana dos cristais analisadores, quebrados paralelamente à direção dos planos de difração com os raios difratados segundo a Lei de Bragg (GOMES, 1984).

A espectrometria, no trabalho, servirá basicamente para a determinação dos óxidos presentes na amostra de solo (ARC I) e nos clínqueres experimentais, realizada pelas análises: **semiquantitativa** – consiste na varredura de todos os óxidos presentes na amostra e **quantitativa** – consiste na varredura dos óxidos pré-determinados de acordo com a curva padrão. O equipamento utilizado na espectrometria foi o X-Ray Spectrometer RX-2000, da Rigaku, do Laboratório de Mineralogia na ABCP.

Microscopia Óptica

A microscopia óptica constitui uma técnica fundamental para o estudo das microestruturas do clínquer, evidenciando características intrínsecas ao processo de clínquerização (GOBBO, 2003), importante ferramenta no controle de qualidade do cimento, influência das matérias-primas, processos de mineralização e no estudo do co-processamento em fornos de cimento.

Através da técnica de tratamento químico das seções polidas por reagentes químicos (ataque químico) é possível a diferenciação dos compostos do clínquer através de cores preferenciais e de contrastes de relevo para cada uma das fases (GOBBO, 2003). Os ataques químicos realizados e as características diferenciadas em cada ataque podem ser vistos no quadro 4, em Anexo.

A microscopia permite assim o **estudo qualitativo** dos clínqueres que consiste na análise e descrição das relações texturais e estruturais dos clínqueres e das características de seus minerais segundo os ataques químicos.

A outra parte desenvolvida foi o **estudo quantitativo** para a determinação das porcentagens de cada mineral presente no clínquer, realizado com auxílio de um contador de pontos com a identificação das teclas com os principais minerais constituintes do clínquer: alita, belita, fase intersticial, cal livre e periclásio.

Para contagem a seção é atacada para ressaltar os constituintes e levada ao microscópio dotado de *charriot* que possibilita visualizá-la por completo no aumento de 400 vezes. Iniciar a contagem em linha, na direção E-W até varrer todo o campo, em seguida, é deslocado na direção N-S, e iniciada outra contagem em linha na direção E-W e assim por diante, até análise de toda a seção, finalizando nos 1.000 pontos. Repetir o procedimento até totalizar 3.000 pontos.

Em seguida, é realizado novo polimento e ataque para ressaltar os constituintes da fase. A contagem segue mesmo procedimento no aumento de 625 vezes somente contando os pontos referentes ao C3A e C4AF, em duas etapas de 100 pontos. Após contagem, distribuí-se o valor total obtido na contagem dos silicatos em função das porcentagens de cada um dos constituintes determinados pela contagem de fase.

Como a contagem pressupõe que a distribuição em área equivale à volumétrica, os valores obtidos em área correlacionam-se aos volumes ocupados pelos constituintes. Para a transformação das porcentagens em volume em porcentagem em massa, utilizam-se os valores de massa específica para cada mineral exibidos no quadro a seguir.

QUADRO 5: Massas específicas dos constituintes do clínquer.

Mineral	Massa Específica (g/cm ³)
Alita	3,20
Belita	3,28
C3A	3,04
C4AF	3,77
Cal Livre	3,30
Periclásio	3,58

O próximo passo é multiplicar os resultados das contagens pela massa específica de cada mineral. Em seguida, somam-se os valores obtidos recalculando para porcentagens. Calculam-se as médias dos valores para cada mineral, obtida em cada uma das contagens efetuadas. A somatória dessas porcentagens deve ser igual a 100%, e para isto, pode-se fazer arredondamentos se necessário.

O equipamento utilizado nas análises por microscopia de luz refletida dos clínqueres foi o Fotomicroscópio Óptico Zeiss, do Laboratório de Mineralogia da ABCP.

5. Desenvolvimento do Trabalho

O cronograma proposto no projeto de progresso para a conclusão do trabalho foi seguido conforme estabelecido para algumas atividades, porém necessitou-se de algumas modificações de acordo com as necessidades e dificuldades que apareceram com o desenvolvimento do trabalho.

O cronograma de atividades anteriormente proposto foi modificado para a conclusão do trabalho e apresentou as seguintes atividades desenvolvidas durante o período compreendido entre março e dezembro de 2003, conforme o cronograma abaixo.

Atividades	Meses									
	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Pesquisa Bibliográfica	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Coleta das amostras			X	X						
Preparação das amostras										
Solos			X	X						
Clínqueres				X	X		X	X		
Trabalhos Analíticos										
Solos			X	X		X				
Clínqueres					X	X		X	X	
Discussões						X	X	X	X	X
Elaboração do Relatório Final							X	X	X	X

A principal alteração no cronograma proposto anteriormente é com relação à preparação dos cimentos produzidos a partir dos clínqueres experimentais e seus respectivos trabalhos analíticos, ou seja, ensaios físico-mecânicos. O desenvolvimento não foi possível visto a necessidade de uma grande quantidade da mesma farinha para a produção dos cimentos, em média 1 Kg para cada cimento experimental. A quantidade de farinha disponibilizada para o desenvolvimento do trabalho, foi utilizada somente para a produção dos clínqueres, não sobrando o necessário para a produção de cimento.

As pesquisas bibliográficas, outra atividade desenvolvida, demandaram maior tempo, estenderam-se até o presente mês, em virtude dos trabalhos de discussão dos resultados e elaboração do relatório final.

As diversas atividades analíticas previstas ocorreram conforme previsto, dentro dos prazos necessários para a conclusão do presente trabalho, não necessitando repetições.

6. Resultados e Interpretações

A realização das diversas análises de caracterização química, mineralógica e microscópica proporcionou a obtenção de um número de dados e informações a partir dos solos contaminados e clínqueres que possibilitaram, principalmente, o entendimento das modificações provocadas pela substituição da farinha pelo resíduo.

Notou-se uma íntima relação dos dados obtidos através das diversas análises e métodos analíticos, mostrando que as características observadas em uma análise são comprovadas em outra, mostrando que a metodologia empregada foi adequada, bem como os dados obtidos, de acordo com as pretensões.

A seguir, serão apresentados, discutidos e interpretados os resultados dos ensaios e análises efetuadas nas amostras de solo e clínqueres experimentais.

6.1. Difração de Raios X

A composição mineralógica das amostras de solo e clínqueres experimentais determinados pela difração são mostrados na tabela 4 a seguir. Os difratogramas podem ser vistos no Anexo E.

As amostras de solo ARC I, ARC II e ARC III apresentam as mesmas composições mineralógicas: quartzo, minerais do grupo da caolinita e illita, sendo esta última em menor proporção, na amostra ARC III. As amostras ARC I e ARC II apresentam, por sua vez, pequenas proporções dos minerais gibbsita e microclínio.

Nos clínqueres experimentais, notamos a formação dos principais constituintes mineralógicos do clínquer nas cinco primeiras amostras. A amostra ARC 20 foi a que apresentou maior variação na constituição mineralógica, não contando com a formação de C4AF e de Cal Livre, porém foi detectado um tipo de silicato de cálcio, não identificado por comparação com padrões difratométricos existentes.

Conforme a maior substituição pelo resíduo, a quantidade de alita, periclásio e cal livre diminuem. O constituinte que aumenta consideravelmente é a belita, perfazendo na primeira amostra cerca de 20% e na última, ARC 20, cerca de 60% aproximadamente. Ocorre, também, o aumento da quantidade de fase na amostra ARC 20. Pode-se ver, então, que quanto maior a substituição, maior a perda da qualidade dos clínqueres experimentais produzidos.

TABELA 4 – Componentes mineralógicos das amostras de solo e clínquer experimental.

Amostras	Fases minerais identificadas nos difratogramas						
Solo	Quartzo	Min. Gr. da Caolinita	Min. Gr. da Illita	Gibbsita	Microclínio		
ARC I	+	+	+	+	+		
ARC II	+	+	+	+	+		
ARC III	+	+	+	-	-		
Clínqueres	Alita	Belita	Fase		Cal Livre	Periclásio	Silicato de Cálcio
	C3S	C2S	C4AF	C3A	CaO	MgO	
ARC 0	+	+	+	+	+	+	-
ARC 0,5	+	+	+	+	+	+	-
ARC 5	+	+	+	+	+	+	-
ARC 5	+	+	+	+	+	+	-
ARC 10	+	+	+	+	+	+	-
ARC 20	+	+	-	+	-	+	+

(+) – identificado; (-) - ausente

6.2. Teste SC, CHN e Poder Calorífico (PC)

As amostras de solo foram analisadas no teste CHN e SC e somente duas amostras, ARC I e ARC II, no ensaio PC, contudo a única de interesse é a amostra ARC I, pois será utilizada para confecção dos clínqueres.

Primeiramente, para a determinação do Poder Calorífico (PC), necessita-se da determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) e de enxofre (SC).

No Teste SC, os valores obtidos na análise da amostra ARC I são bem superiores a amostras sem borra, cujo valor é 13 e 16 vezes superior, respectivamente. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 5, a seguir.

A alta quantidade de enxofre pode estar ligada aos demais compostos orgânicos da borra oleosa, pois pelo fato de ser um resíduo proveniente da limpeza dos diversos tanques de armazenamento de combustíveis e compostos aditivos, muitos destes podem conter enxofre em sua composição.

TABELA 5 – Teores de Enxofre nas amostras de solo

Amostra	ARC I a	ARC I b	ARC II a	ARC II b	ARC III a	ARC III b
Peso (g)	0,1030	0,0980	0,0980	0,0980	0,1000	0,0990
Enxofre (S)	0,2543	0,2479	0,01820	0,01967	0,01672	0,01433
Média S (%)	0,25109		0,01894		0,01553	

No Teste CHN, pode-se notar que os valores da amostra ARC I apresentaram valores bem superiores às demais sem borra. O dado de interesse, neste teste, é o teor de carbono, cujo valor é 20 e 30 vezes superior aos demais, respectivamente. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 6, a seguir.

TABELA 6 – Teores de CHN nas amostras de solo

Amostras	Peso (g)	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
ARC I a	0,0504	14,99*	2,320*	0,055*
ARC I b	0,0509	15,06*	2,225	-0,012
ARC I c	0,0507	15,13	2,308*	0,019*
Média (%)		15,029	2,3149	0,03674
ARC II	0,0507	0,711*	0,052*	-0,061*
ARC II	0,0508	0,710*	0,259	-0,074*
ARC II	0,0505	0,714	0,042*	-0,101
Média (%)		0,71047	0,04717	-0,06742
ARC III	0,0508	0,497*	0,362	-0,084*
ARC III	0,0507	0,568	0,414*	-0,095
ARC III	0,0505	0,500*	0,405*	-0,078*
Média (%)		0,49804	0,40948	-0,08915

* - valores utilizados no cálculo das médias dos elementos.

Os altos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre apresentados pela amostra ARC I, em relação às amostras sem borra oleosa, são devidos à presença de hidrocarbonetos ou compostos orgânicos da borra oleosa. Estes hidrocarbonetos, como o próprio nome diz, são compostos, principalmente, por átomos de carbono ligados aos de hidrogênio, assim, os valores apresentados pela amostra ARC I serão mesmo altos.

Com os teores do carbono e enxofre em mãos, determinou-se o poder calorífico inferior das amostras ARC I e ARC II, realizados em duplicatas. Os resultados obtidos de 5,844 e 4,908 MJ/Kg para as amostras ARC I e de 0,336 e 0,197 MJ/Kg para as amostras ARC II, mostraram a influência da borra oleosa na elevação dos valores em relação à amostra sem a borra. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 7, a seguir.

TABELA 7 – Determinação do Poder Calorífico para as amostras de solo.

Amostra	Amostra (g)	Hidrogênio (%)	Enxofre (%)	PCI (MJ/Kg)
ARC I a	0,8686	2,3149	0,25109	5,844
ARC I b	0,8689			4,908
ARC II a	0,9000	0,04717	0,01894	0,336
ARC II b	0,9001			0,197

As variações nos resultados obtidos com os mesmos teores de carbono e enxofre são decorrentes dos diferentes valores da titulação da solução obtida após lavagem da bomba calorimétrica utilizada no ensaio, com solução de carbonato de sódio com indicador alaranjado de metila. O valor do comprimento do fio de ignição remanescente e a quantidade de ácido benzóico adicionado à amostra são também considerados no cálculo do poder calorífico inferior. O procedimento seguido e o cálculo para a determinação do PC não foram detalhados no trabalho, pois não fazem parte do escopo proposto.

O fato do resíduo (borra oleosa) apresentar um poder calorífico elevado, possibilita a destruição ou calcinação pelo maçarico principal do forno, garantindo alta eficiência de destruição, diminuindo assim o consumo de combustível convencional, porém, devido às características viscosas e por apresentar-se misturado ao solo, possibilita sua utilização como substituto da matéria-prima.

Com base nestes testes, podemos notar que a presença da borra oleosa, na amostra ARC I, altera os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, de enxofre e o poder calorífico para valores bem superiores às amostras sem a borra oleosa.

6.3. Análise Termogravimétrica e Termodiferencial

Os gráficos gerados nas análises termogravimétricas e termodiferenciais podem se vistos nas figuras 6, 7, 8 e 9, em Anexo.

As curvas da amostra ARC I e ARC I b mostram certa similaridade, apresentando uma elevação da temperatura próxima à 218° e 255°C, presença de pico exotérmico a, aproximadamente ,350°C acompanhada de perda de massa das amostras da ordem de 22,3 e 7,4% respectivamente. As temperaturas voltam a se estabilizar próximo à temperatura de cristalização do quartzo α para quartzo β à 575°C (pico endotérmico) aproximadamente, seguida de aquecimento normal.

A análise realizada com 30,1mg da amostra ARC I apresenta uma reação exotérmica tão forte que distorce a curva de aquecimento do aparelho, elevando sua temperatura que deve ser constante, e acaba por estourar a escala de medição do aparelho. Em vista disso, foi confeccionada outra amostra, ARC I b, com 10,1mg acrescida de 20,0mg de Al₂O₃ (padrão) e realizada nova análise. Assim, a perda de massa da amostra ARC I b é menos significativa, como o pico exotérmico menos pronunciado que na primeira, porém manteve-se os mesmos padrões de curvas na análise.

As amostras ARC II e ARC III apresentaram, por sua vez, os mesmos padrões de curva, porém não apresentam os picos exotérmicos bem marcados das primeiras e nem apresentaram perda significativa de massa, em torno de 4 e 5,5% aproximadamente. Estas características se devem, principalmente, à ausência de borra oleosa na amostra. As variações, na temperatura, são decorrentes de perda de umidade, perda de água de cristalização a, aproximadamente, 500°C, e como, nas primeiras amostras, a recristalização

do quartzo α para β e recristalização da mulita a 950°C (pico exotérmico) a partir dos argilominerais (caolinita) presentes no solo.

Pela análise, podemos comprovar a decomposição da matéria-orgânica pelo pico exotérmico nas amostras ARC I e que a, aproximadamente, 350°C, este material é destruído. A perda de massa corresponde, provavelmente, à borra oleosa (parte orgânica), sendo destruída com o aquecimento, sobrando somente à parte inorgânica que é incorporada nos minerais constituintes do clínquer portland no processo de produção.

6.4. Cal Livre

Os resultados obtidos são mostrados na tabela 8. A determinação foi realizada em duplicata, a fim de dar maior confiabilidade aos dados. Pode-se notar que, quanto maior a substituição, menor a quantidade de óxido de cálcio presente apresentando valores inferiores e próximos a zero, como para a amostra ARC 20.

TABELA 8 – Teores de Cal Livre para as amostras de clínquer.

Cal Livre (%)	Amostras					
	ARC 0	ARC 0,5	ARC 1	ARC 5	ARC 10	ARC 20
Análise 1	4,28	3,12	2,63	1,54	0,51	0,18
Análise 2	4,17	3,07	2,68	1,43	0,44	0,18

Pelo teste, a quantidade de óxido de cálcio (cal livre) indica que a combinabilidade de cal livre aumenta com a substituição, mas torna-se insuficiente para a formação de alita, como será apresentado nos resultados obtidos com a observação microscópica dos clínqueres ARC 10 e ARC 20, que apresentaram cerca de 0,2 e 0% de alita respectivamente, caracterizando clínqueres predominantemente belíticos.

A cal livre acima dos 2% torna-se indesejável, indicando condições inadequadas do processo do podendo causar problemas no cimento durante a hidratação. A observação microscópica dos clínqueres mostrou problemas relacionados ao processo de moagem e homogeneização deficientes da farinha, visto a associação de zonas de cal livre e zonas de periclásio com formatos regulares, semelhantes à forma de um grão de calcário, principalmente nos clínqueres com menores substituições, que por sua vez, apresentaram valores mais elevados em comparação aos clínqueres com maior substituição, ARC 10 e ARC 20, abaixo do limite.

6.5. Espectrometria por Fluorescência de Raios X

A realização das análises por espectrometria compreendeu as amostras de solo e clínqueres experimentais. A amostra de solo ARC I foi caracterizada pela análise

semiquantitativa. As análises realizadas nos clínques experimentais foram duas: análise semiquantitativa e análise quantitativa.

Os resultados das análises semiquantitativas são mostrados na tabela 9, em Anexo. Os gráficos 1 e 2, em Anexo, mostram as porcentagens em peso dos principais óxidos analisados no solo e nos clínques.

A **análise semiquantitativa** da amostra ARC I (solo) mostrou uma composição predominantemente silico-aluminosa (86%) com 59% de SiO_2 e 27% de Al_2O_3 , os 14 % restantes são completados principalmente pelos óxidos de ferro (6%), potássio (2,4%), cálcio (1,5%), enxofre (1,6%) e titânio (1,2%) entre outros em menores quantidades.

A menor quantidade de óxido de cálcio e maior dos óxidos de silício, alumínio, ferro e potássio faz com que o resíduo (solo contaminado pela borra oleosa), predominantemente argiloso, seja adequado à substituição da farinha, porém em pequenas proporções e, principalmente, em substituição à matéria-prima argilosa na produção dos clínques.

As porcentagens de Na_2O e K_2O presente no solo, aproximadamente 0,2% e 2,4% estão de acordo com as quantidades previstas para sua ocorrência na matéria-prima (material argiloso) inferiores a 1 e 3%, respectivamente. Estes são incorporados preferencialmente na belita, não influenciando, possivelmente, na redução da nucleação e taxa de formação da alita respectivamente. A principal fonte destes óxidos para o sistema partindo da composição mineralógica do solo é o microclínio, ou seja, feldspato alcalino identificado por difração de raios X.

Os teores dos óxidos nos clínques apresentaram, por sua vez, também variações e tendências comuns conforme maior à substituição. Verificou-se uma diminuição gradativa nas porcentagens de P_2O_5 e CaO , ao contrário do aumento gradativo das porcentagens de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O e TiO_2 , conforme maior a substituição da farinha.

Os teores do MnO permaneceram próximos dos 0,03% em todos os clínques. Já os teores de SO_3 decaem do clínquer ARC 0 (0,7%) para o clínquer ARC 0,5 (0,07%) mostrando tendência de aumento para o clínquer ARC 20 (0,12%). O teores de MgO apresentam a tendência de aumentar, porém decaindo de 4% no clínquer ARC 10 para 3,2 % no clínquer ARC 20.

O Na_2O não foi identificado nos clínques com menor substituição, contudo nos clínques ARC 10 e ARC 20, os teores foram de 0,07 e 0,11 respectivamente. Assim, conforme maior a substituição, maior a quantidade de Na_2O nos clínques, visto que o Na_2O da farinha é insignificante.

Assim, as maiores substituições acabam por introduzir no sistema uma quantidade excessiva de sílica, alumínio e ferro proveniente material substituto, ao passo que retira-se uma significativa quantidade de cálcio, aproximadamente 15%, caso não houvesse a substituição. Os clínques com substituições de 10 e 20% pelo resíduo acabam produzindo clínques belíticos, pois o CaO presente reage principalmente com o SiO_2 formando a

belita (Ca_2SiO_4), e acaba sendo insuficiente para reagir com a belita para produção da alita (Ca_3SiO_5). As quantidades de CaO decaem de aproximadamente 65% nos clínqueres com menor substituição para valores próximo dos 50%, no caso do clínquer ARC 20 próximo dos 51%.

Os resultados das análises quantitativas, incluindo a da farinha, são mostrados na tabela 10, em Anexo. Os gráficos 3 e 4, em Anexo, mostram as porcentagens em peso dos principais óxidos. Os gráficos 5, 6 e 7, em Anexo, mostram as porcentagens em peso dos óxidos em relação ao módulos químicos determinados.

A **análise quantitativa** mostrou também variações, quanto aos valores dos óxidos analisados em cada clínquer. Podemos observar a tendência de redução para os óxidos de cálcio de 64% para 50%, magnésio de 4,07 para 3,3% e fósforo de 0,19 para 0,15%. Os demais óxidos apresentaram, por sua vez, um aumento nos teores, como visto nos óxidos de silício, aumentando de 20 para 31%, alumínio de 5,2 para 7,8%, ferro de 3,1 para 3,8%, potássio de 0,61 para 1,31%, titânio de 0,28 para 0,44% e sódio de 0,02 para 0,08%. Os valores dos óxidos de estrôncio e manganês apresentaram-se estáveis, em torno de 0,10 e 0,03%, respectivamente.

O fator de saturação de cal apresentou grande queda, da ordem de 99 para 51% nos clínqueres com maior substituição, prejudicando, assim, a formação da alita pela ausência da CaO disponível para combinar com a belita. A belita apresenta maiores proporções, conforme maior substituição, visto que o material adquire um caráter mais silico-aluminoso, havendo, assim, menor disponibilidade cálcio para as reações normais de clinquerização.

Estes fatos podem ser comprovados pela microscopia, onde os clínqueres ARC 10 e ARC 20 observados são predominantemente belíticos, apresentando também diminuição na quantidade de cal livre. A determinação da cal livre também mostra a menor quantidade de óxido de cálcio livre presente para as maiores substituições.

Os módulos de sílica e alumínio apresentaram por sua vez pequeno aumento, de 2,4 para 2,6% e de 1,6 para 2%, respectivamente, pois como discutido anteriormente, a substituição acrescenta silício e alumínio no sistema, com reflexo nos módulos, conseqüentemente. Os módulos hidráulicos apresentaram diminuição de 2,2 para 1,2% aproximadamente, reflexo da diminuição do óxido de cálcio e aumento dos demais.

O fator de saturação de cal, os módulos de sílica, alumina e hidráulico calculados para a farinha, mostraram pequena variação em relação aos valores calculados para o clínquer ARC 0.

Ambas análises mostram as tendências em comum para os óxidos presentes, mostrando queda das quantidades de CaO e P_2O_5 e elevação das quantidades de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O e Na_2O . As quantidades de MnO mantiveram-se próximas dos 0,3%, bem como o MgO com valores que variam de 3,2 à 4,1%.

Assim, conforme menor a quantidade de CaO, menores são os fatores de saturação em cálcio e quantidade formada de alita nos clínqueres, pois o CaO presente reage preferencialmente com o silício e alumínio formando as belitas em detrimento às alitas. Quanto maior a quantidade de silício e alumínio com as substituições maiores os módulos de sílica e alumínio nos clínqueres, respectivamente, o que mostra também a maior quantidade formada de belita e fase intersticial, como comprovado pela análise microscópica.

6.6. Microscopia Óptica

O primeiro trabalho realizado através da microscopia foi o estudo qualitativo dos clínqueres que consiste na análise das relações texturais e estruturais dos clínqueres e seus minerais, onde se observou as características discriminadas no quadro 4 (item 4.4). O segundo trabalho realizado foi o estudo quantitativo para a determinação das porcentagens de cada mineral presente nos mesmos.

O **estudo qualitativo** permitiu comprovar questões relacionadas à composição mineralógica característica dos clínqueres portland, mostrando sua formação nos clínqueres ARC 0 (fotomicrografia 1-5), ARC 0,5 (fotomicrografia 2-7), ARC 1 (fotomicrografia 3-17), ARC 5 (fotomicrografia 4-8) e ARC 10 (fotomicrografia 5-15). A mineralogia característica somente não foi observada no clínquer ARC 20 (fotomicrografia 6 – 9), devido à ausência dos minerais alita, C4AF e periclásio. As análises por difratometria comprovaram a existência somente da alita e corroboram para comprovar a não formação de C4AF e periclásio.

A difração de raios X mostrou a existência de um tipo de silicato de cálcio no clínquer ARC 20, porém não identificado por comparação com padrões difratométricos. A análise, em microscópico, do clínquer ARC 20 mostra a existência de um mineral cristalizado nas bordas dos cristais de belita e dispersos na fase intersticial, de caráter translúcido, sendo diferenciado, preferencialmente, pelo relevo mais alto (fotomicrografia 7-18). Para efeitos de contagem, este mineral foi considerado com pertencente à fase.

Com relação à composição mineralógica nos clínqueres, observou-se a diminuição das quantidades de alita e cal livre, conforme maior a substituição da farinha pelo resíduo. O periclásio apresentou uma variação, mas com tendência a diminuir, não sendo encontrado. As quantidades de belita e dos componentes das fases intersticiais, C3A e C4AF apresentaram aumento, conforme maior a substituição.

As principais características dos componentes minerais dos clínqueres obtidas com o estudo são vistas na tabela 11, em Anexo. Com base nisso, podemos dizer que a forma dos cristais é afetada pelas substituições.

Os cristais de alita dos clínqueres ARC 0 ao ARC 5 apresentam formas, predominantemente, idiomórficas a subidiomórficas (fotomicrografia 8 – 11) passando a,

predominantemente, subidiomórficos e raros, no clínquer ARC 10 (fotomicrografia 5 – 15). As dimensões dos cristais variam entre 10 e 30µm diminuindo em tamanho no clínquer ARC 10, passando a tamanhos entre 10 e 20µm. Em ambos casos, ocorrem a predominância de cristais equidimensionais e alongados. As bordas retilíneas a subretilíneas, esta segunda em menor proporção, passam gradativamente para bordas mais subretilíneas no clínquer ARC 10.

Os cristais de belita possuem formas predominantemente arredondadas e, em alguns casos, é verificado o início de digitação de alguns cristais (fotomicrografia 8 – 11), principalmente àqueles localizados nas zonas belíticas, nos clínqueres com menores substituições. Conforme a maior substituição, os cristais tendem mais a digitação, como visto nos cristais de belita no clínquer ARC 20 (fotomicrografia 9 - 12), apresentando as bordas corroídas ou, possivelmente, sendo substituídas pelo silicato de cálcio (fotomicrografia 6 -9). Pode-se notar na fotomicrografia 10 – 6 a reação entre a cal livre não hidratada nas bordas das zonas de belita para formação da alita.

As zonas belíticas dos clínqueres ARC 0 ao ARC 1 apresentam as mesmas características (fotomicrografia 2– 7) possuindo formas mais regulares que irregulares, ao passo que formas irregulares predominam no clínquer ARC 5 (fotomicrografia 1– 5). As zonas possuem em média tamanhos de 50 µm, porém são observadas zonas com até 300 µm, muitas destas irregulares e interligadas. As zonas belíticas no clínquer ARC 5 possuem em média tamanhos superiores à 50 µm até zonas com aproximadamente 500 µm, visto a grande proporção deste mineral (fotomicrografia 4 – 8).

A fase intersticial formada nos clínqueres ARC 0, ARC 0,5, ARC 1 e ARC 5 (fotomicrografia 11 – 3) apresenta-se de forma cristalizada em todos os clínqueres, exceção feita a alguns locais apresentando-se semicristalizada. Quanto aos constituintes, ocorre a predominância do C4AF, tendo certa diminuição no clínquer ARC 10 (fotomicrografia 12 – 10), passando a predominância de C3A no clínquer ARC 20 (fotomicrografia 6 – 9). A fase intersticial, presente no clínquer ARC 20, possui um caráter homogêneo, de difícil realce com os ataques químicos, o que prejudica sua visualização. A elongação, verificada no C3A, é, geralmente, baixa à média, porém, em alguns locais, apresenta-se com grande elongação (fotomicrografia 11 – 3), como nos clínqueres com menores substituições.

A cal livre aparece predominantemente como zonas regulares nos clínqueres ARC 0 ao ARC 5, em média com dimensões variando entre 10 e 200 µm, tendendo à diminuição no clínquer ARC 10 para valores entre 10. Por difração de raio X, a cal livre não foi identificada no clínquer ARC 20, porém após a microscopia esta foi identificada, em pequenas proporções, de forma isolada, com tamanhos que variam entre 10 e 75 µm.

As zonas possuem geralmente formatos regulares, muitos com forma de grão de calcário para os clínqueres com até 1% de substituição. Os clínqueres com 5 e 10%

apresentam formatos irregulares e, em menor proporção, de regulares. Em geral, aparecem distribuídos na massa do clínquer, em alguns casos, aparecendo de forma concentrada e associada ao periclásio.

O último mineral de importância na composição mineralógica do clínquer é o periclásio. Este se apresenta, geralmente, de forma agrupada no clínquer ARC 0 e, secundariamente, sob a forma dispersa. Os demais clínqueres, exceção feita ao clínquer ARC 20, apresentaram o mineral, principalmente na forma dispersa, com redução do tamanho daqueles em forma agrupada. A morfologia principal apresenta cristais irregulares em quase todos os clínqueres, aparecendo, secundariamente, os cristais subhexagonais e dendríticos. Em média, o tamanho não ultrapassa 25 μm , predominando os de 10 μm .

Esta forma agrupada lembra também a forma de um grão de calcário, semelhante às zonas de cal livre, o que pode estar relacionado à substituição de um grão da farinha com teores mais elevados de magnésio. Foi observada, diversas vezes, a associação das zonas de periclásio com zonas de cal livre (fotomicrografia 2 – 7), justamente nestas sombras do antigo grão de calcário da farinha, substituído com as reações do processo de clinquerização. Estas características podem estar relacionadas ao processo de moagem e homogeneização deficientes da farinha.

A porosidade possui uma morfologia, principalmente, arredondada para os menores poros e mais irregular para os maiores poros. Geralmente, aparecem isolados, sendo os maiores caracterizados pela sua interligação no clínquer, formando grandes mas em menor quantidade, com tamanhos de até 500 μm , porém também muito irregulares. Na amostras com pouca substituição, a quantidade de poros é maior, sobretudo daqueles com menor dimensão, ao passo que, na amostra ARC 20, os poros são em menor quantidade, porém com maior dimensão, superiores a 50 μm .

O **estudo quantitativo** permite determinar as porcentagens de cada mineral presente nos clínqueres, conforme apresentado no item 4.4 na parte da microscopia óptica. Na determinação das porcentagens dos minerais dos clínqueres ARC 0,5 e ARC 1 foram contados 4.000 pontos cada, para os clínqueres ARC 0 e ARC 5 foram 3.000 pontos e os dois últimos com 2.000 pontos cada. A contagem dos minerais da fase seguiu mesmo procedimentos de 200 pontos para cada clínquer.

Após os cálculos para determinação das porcentagens para cada contagem, foi calculado a média dos valores para cada mineral obtidos nas contagens. O resultados das médias para cada mineral nos clínqueres são apresentados no gráfico 8, em Anexo.

Observou-se que a porcentagem de alita nos clínqueres com adições de até 1% manteve-se próxima ou superior a 58% e no caso da belita, as porcentagens subiram de 17,8 para 20%. Estes valores estão de acordo com a composição média nos clínqueres portland, de 40 a 70% para a alita e de 20% para a belita.

Em relação aos minerais da fase intersticial o C3A ,apresentou um aumento de 4,2 para 5%, enquanto o C4AF apresentou uma ligeira queda, mantendo-se próxima dos 11%. As porcentagens de cal livre apresentaram queda de 4,6 para 3,3%, tendência também observada para o periclásio passando de 3,9 para 2,7%. Os valores estão de acordo com a composição média, de 0 à 10% para o C3A, de 10 a 20% para o C4AF e abaixo dos 6,5% para o periclásio. O único valor acima dos exigíveis é o da cal livre, superior aos 2%, apresentando, assim, quantidades indesejáveis que podem causar expansão nos cimentos durante a hidratação.

A redução das quantidades de cal livre e periclásio podem ser resultado da moagem adicional da farinha para a produção dos clínqueres ARC 0,5 e ARC 1, realizada após a observação dos clínqueres ARC 0 e ARC 5 confeccionados anteriormente, tentando minimizar os problemas de excesso de cal livre e das zonas de periclásio, possibilitando os resultados esperados, mas não suficiente para a cal livre.

Os clínqueres com adições de 5% ou superiores mostraram uma tendência de queda nas porcentagens de alita, de 35% para zero no clínquer ARC 20, porém a alita foi identificada por difratometria. A quantidade de belita tende a aumentar, passando de 38 para 67% no clínquer ARC 10, caindo para 58% no clínquer ARC 20. Os valores estão fora dos padrões normais, com pouca alita e muita belita, caracterizando o clínquer como belítico produzido com consumo energético inferior, porém com decréscimo das características hidráulicas. A redução do consumo energético pode ser visto calcinação dos *pellets*, ARC 10 e ARC 20, que apresentaram início de fusão e fusão total dos *pellets* respectivamente.

As quantidades de C3A e C4AF tendem a aumentar de 6,2 para 12% e dos 13 para 16%, ficando os valores do C3A acima dos 10% normais da composição. As quantidades de cal livre e periclásio diminuem, de 3,5 para 0,5% e de 4,0% para zero, respectivamente, porém mantendo os valores normais.

7. CONCLUSÕES

Os fundamentos das conclusões são obtidos de três formas principais: determinação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, determinação do poder calorífico e análises térmicas; análises de difração de raios X e microscopia óptica; e análises de espectrometria e teste de cal livre.

As primeiras análises foram realizadas nas amostras de solo e indicaram principalmente a presença de borra oleosa na amostra ARC I verificada pelos valores CHN, SC e PC, geralmente, superiores aos encontrados nos solos sem borra oleosa. A decomposição da matéria-orgânica ou fração orgânica comprovada pelo pico exotérmico na amostra com borra, também comprova que, a aproximadamente 350°C, este material é

destruído, acompanhando significativa perda de massa. A fração inorgânica é incorporada nos clínqueres atuando fortemente na variação da composição do clínquer.

As análises por difração de raios X e microscopia óptica comprovam a formação dos principais compostos mineralógicos do clínquer portland. Também evidenciam a variação da composição mineralógica em função da maior substituição pelo resíduo, com tendência de formação de clínqueres mais belíticos. Os clínqueres com substituição entre 0,5 e 1% apresentaram as proporções dos compostos mineralógicos dentro dos limites aceitáveis, excessão feita à cal livre que excedeu o limite de 2%.

Por sua vez, as análises por espectrometria de raios X atestam a mudança na composição dos clínqueres, pois quanto maior a substituição, maior a variação nos módulos químicos, que influenciam na formulação e formação correta do clínquer portland. O teste de cal livre indica que a combinabilidade de cal livre aumenta com a substituição, mas é insuficiente para a formação de alita.

A substituição em maior quantidade do resíduo altera a composição e qualidade do clínquer portland, sendo necessário uma adequação dos módulos químicos para substituições superiores a 5% e mudança no processo de fabricação com uso de adições corretivas, para manter a qualidade.

Os clínqueres produzidos com substituições de 0,5 e 1,0% de solo contaminado apresentaram os módulos químicos dentro dos intervalos aceitáveis, sem prejuízo da qualidade e composição do clínquer portland. A composição da farinha não é alterada significativamente não necessitando de adequação dos módulos e constituintes, representando uma otimização no processo de fabricação, sem custos adicionais e comprovando um aproveitamento econômico para este resíduo.

Como a destinação ao co-processamento do solo contaminado pela borra oleosa ocorre em lotes de 50 a 60 t de resíduo por mês, a taxa de alimentação de resíduo num forno de 2.000 t de clínquer/dia será de 5 a 6 t de resíduo/dia, o que corresponde a uma campanha de 10 dias. A taxa de substituição da farinha pelo solo contaminado representa valores inferiores a 0,5%. Assim, a composição da farinha não é alterada, como nos clínqueres experimentais, não necessitando de adequação dos módulos e constituintes.

Ajustados os parâmetros de manufatura, o co-processamento de resíduos perigosos em fornos de cimento representa uma alternativa de gestão ambiental e destinação final de resíduos perigosos sem comprometimento da qualidade final do clínquer produzido.

O co-processamento de solo contaminado por borra oleosa em fornos de clínquer portland, em taxas de substituição que não alterem os parâmetros do processo e qualidade representa uma alternativa viável de gestão ambiental na destinação final de resíduos perigosos.

8. Referências Bibliográficas

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). 1987. Resíduos Sólidos – Classificação; NBR 10.004. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). 1987. Listagem No4, Substâncias que conferem periculosidade aos resíduos; NBR 10.004. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). 1987. Listagem No6, Substâncias Tóxicas; NBR 10.004. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). 1987. Listagem No7, Concentração – limite máximo no estrato obtido no teste de lixiviação; NBR 10.004. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). 1987. Listagem No8, Padrões para o teste de solubilização; NBR 10.004. Rio de Janeiro.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). 1987. Listagem No9, Concentrações máximas de poluentes na massa bruta do resíduo, que são utilizados pelo Ministério do Meio Ambiente – França para classificação de resíduos; **NBR 10.004**. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). 1987. **Listagem N°10, Concentração mínima de solventes para caracterizar o resíduo como perigoso; NBR 10.004**. Rio de Janeiro.

AMBITERRA® TECNOLOGIA DE MEIO AMBIENTE. **Avaliação Ambiental – Terminal Parque da Mooca**. São Paulo, Janeiro/2001. Ambiterra® Tecnologia de Meio Ambiente (Relatório Interno).

AMBITERRA® TECNOLOGIA DE MEIO AMBIENTE. **Avaliação Complementar – Unidade Parque da Mooca**. São Paulo, 2001. Ambiterra® Tecnologia de Meio Ambiente (Relatório Interno).

AMBITERRA® TECNOLOGIA DE MEIO AMBIENTE. **Projeto Conceitual – Remediação do Terminal Parque da Mooca**. São Paulo, Maio/2001. Ambiterra® Tecnologia de Meio Ambiente (Relatório Interno).

AMBITERRA® TECNOLOGIA DE MEIO AMBIENTE. **Relatório de Implantação e Operação do Sistema de Remediação do Terminal Parque da Mooca**. São Paulo, Janeiro/2002. Ambiterra® Tecnologia de Meio Ambiente (Relatório Interno).

AMBITERRA® TECNOLOGIA DE MEIO AMBIENTE. **Avaliação de Risco para Uso Residencial – Terminal Parque da Mooca**. São Paulo, Abril/2002. Ambiterra® Tecnologia de Meio Ambiente (Relatório Interno).

AMBITERRA® TECNOLOGIA DE MEIO AMBIENTE. **Avaliação de Risco para Uso Comercial – Terminal Parque da Mooca.** São Paulo, Abril/2002. Ambiterro® Tecnologia de Meio Ambiente (Relatório Interno).

AMBITERRA® TECNOLOGIA DE MEIO AMBIENTE. **Plano de Ações de Remediação – Terminal Parque da Mooca.** São Paulo, Novembro/2002. Ambiterro® Tecnologia de Meio Ambiente (Relatório Interno).

AMBITERRA® TECNOLOGIA DE MEIO AMBIENTE. Relatório. **Processo de Classificação de Resíduos.** São Paulo, Dezembro/2002. Ambiterro® Tecnologia de Meio Ambiente (Relatório Interno).

ANDRADE, F. R. D., MARINGOLO, V., KIHARA, Y. **Incorporation of V, Zn and Pb into the crystalline phases of Portland clinker.** In: Cement and Concrete Research 33 (2003): pg 63 –71.

APHA-AWWA-WPCF. **Standart Methods For Examination of Water and Wastewater**, 20th edition (1998).

CENTURIONE, S. L. **Influência das características das matérias-primas no processo de sinterização do clínquer portland.** 1993, 155 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo.

SANTOS OLIVEIRA, A. M. S.; ALVES BRITO, S. N. (Ed.). **Geologia de Engenharia.** Associação Brasileira de Geologia de Engenharia (ABGE), São Paulo, 1998.

GOBBO, L. A. **Os compostos de clínquer portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld.** 2003. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

GOMES, C. B. (Coord). **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à Geologia.** São Paulo. Editora Edgard Blücher. 1984.

KIHARA, Y. **Impacto da normalização do co-processamento de resíduos em fornos de cimento.** In: Congresso Brasileiro de Cimento, 5, 1999, São Paulo, Anais... São Paulo, ABCP, nov 1999.

KIHARA, Y. **Co-processamento de resíduos em fornos de cimento: tendências.** In: II Seminário – Desenvolvimento Sustentável e a Reciclagem na Construção Civil, 09 de junho de 1999. São Paulo, SP. Pg 35-44.

KIHARA, Y. & MARINGOLO, V. **Desenvolvimento do co-processamento de resíduos na indústria brasileira de Cimento.** In: Seminário Internacional de Meio Ambiente, 2000.

KIHARA, Y.; BATTAGIN, A.F.; ZAMPIERI, V. A.; CENTURIONE, S.L.; PECCHIO, M. 1990. **A microscopia do clínquer portland e seus benefícios tecnológicos.** In: Congresso Brasileiro de Cimento, 2, São Paulo.

MARÍNGOLO, V. **Clínquer coprocessado: produto de tecnologia integrada para sustentabilidade e competitividade da indústria de cimento**. 2001. 177 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MARÍNGOLO, V.; KIHARA, Y. **Co-processamento em expansão, com produto de qualidade ambiental**. In: Saneamento Ambiental, n° 90 – Setembro/Outubro de 2002. pg. 22-29.

MARINGOLO, V., SUTO, A. J., BARBOSA, M., KIHARA, Y., VARZACACOU, N. N. **Co-processamento: estudo comparativo da qualidade de clínqueres produzidos com até 30% de substituição energética**. In: Congresso Brasileiro de Cimento, 5. Nov 1999.

PINTO DE ARRUDA, A. M. S. **Estudo das Propriedades físicas da argila de Corumbá/MS**. 2001. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande.

CIMENTO E MEIO AMBIENTE. Revista Engenharia, Ciência e Tecnologia. Volume 04, n°3, Maio/Junho, 2001.

ROCCA, A. C. C. **Resíduos Sólidos Industriais**. Alfredo Carlos C. Rocca, Angela Maria M. B. Iacovone, Ariovaldo José Barrotti... | et al. |. – 2. Ed. Rev. Ampl. – São Paulo: CETESB, 1993. (13-17, 55, 116, 166-167).

TERMOGRAVIMETRIA (TG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA). In: Congresso Brasileiro de Química, 34, 1999, Araraquara/SP.

WOLTER, A. – 1985 – **Influence of the kiln system on the clinker properties**. Zement – Kalks – Gips, Wiesbaden, 37 (12): 327-29.

MARQUES, M. **Co-processamento em fornos de cimento**. Revista Gerenciamento Ambiental, n°6. Março/Abri, 1999.

9. Anexos

A – Figuras.

anta Geral do Site (1999)

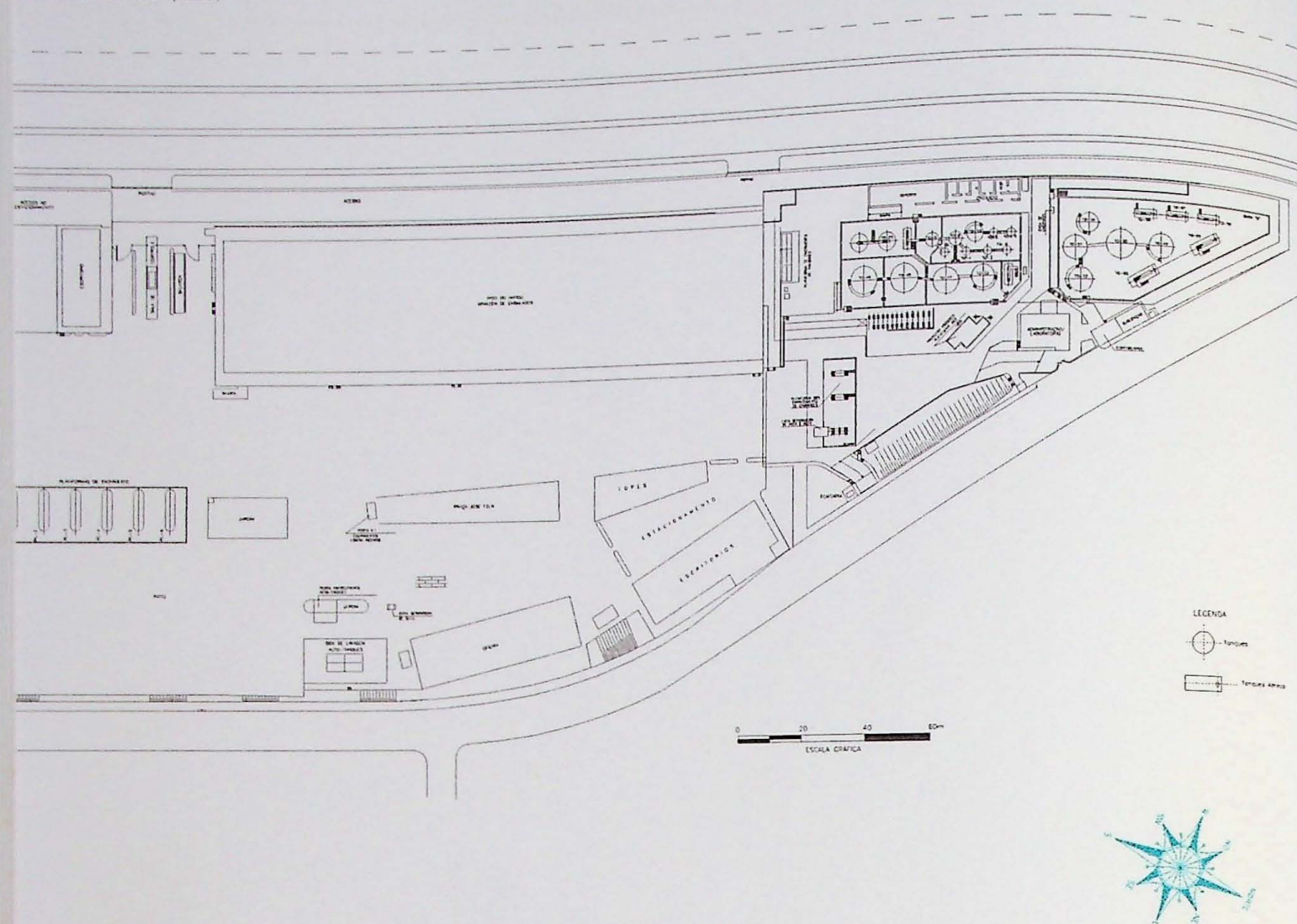
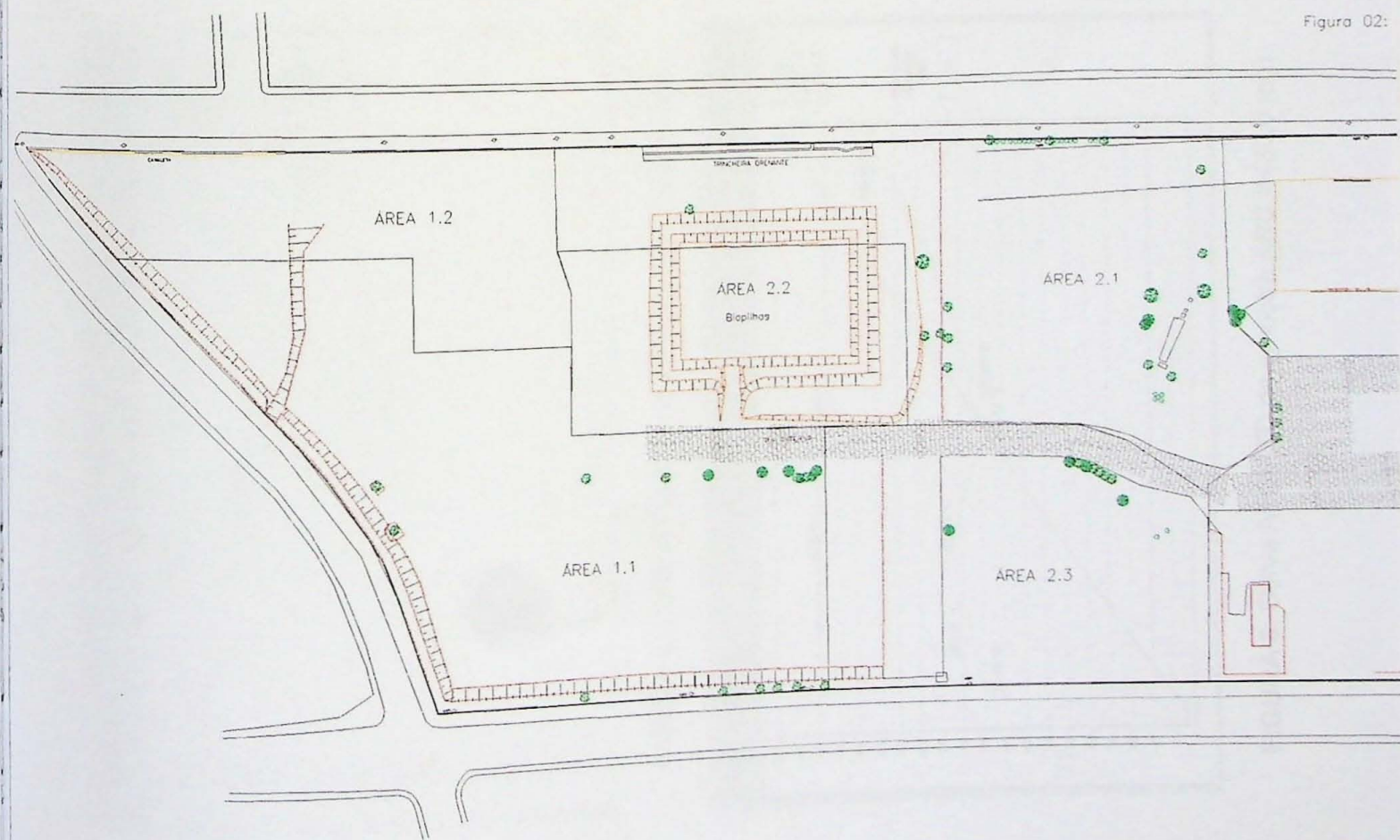


Figura 02:

anta Geral do Site (08/2003)



Amostra: ARCI

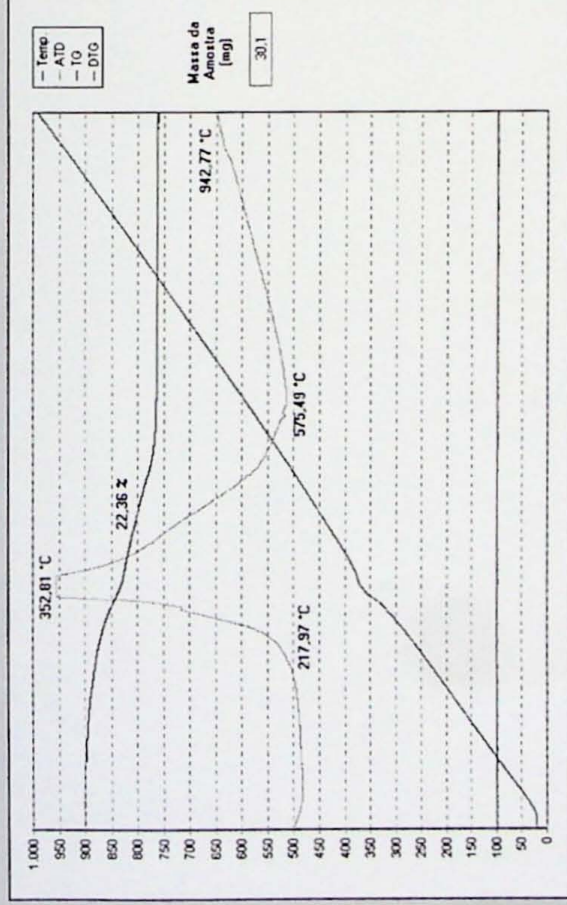


FIGURA 6: Curva ATG/ATD da amostra ARCI I (30,0 mg).

Amostra: ARCI(b)

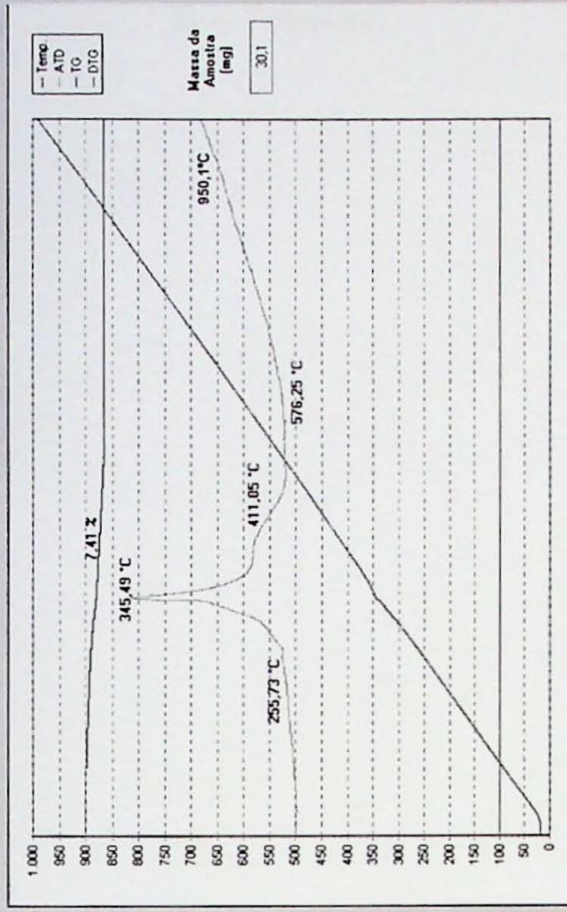


FIGURA 7: Curva ATG/ATD da amostra ARC I (10,1 mg).

Amostra: ARCI

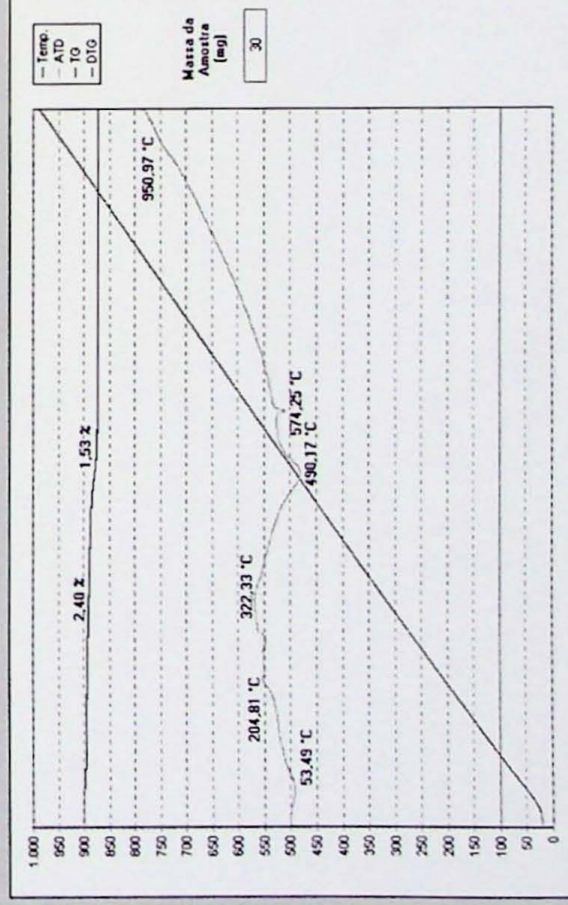


FIGURA 8: Curva ATG/ATD da amostra ARCI II (30,0 mg).

Amostra: ARCI

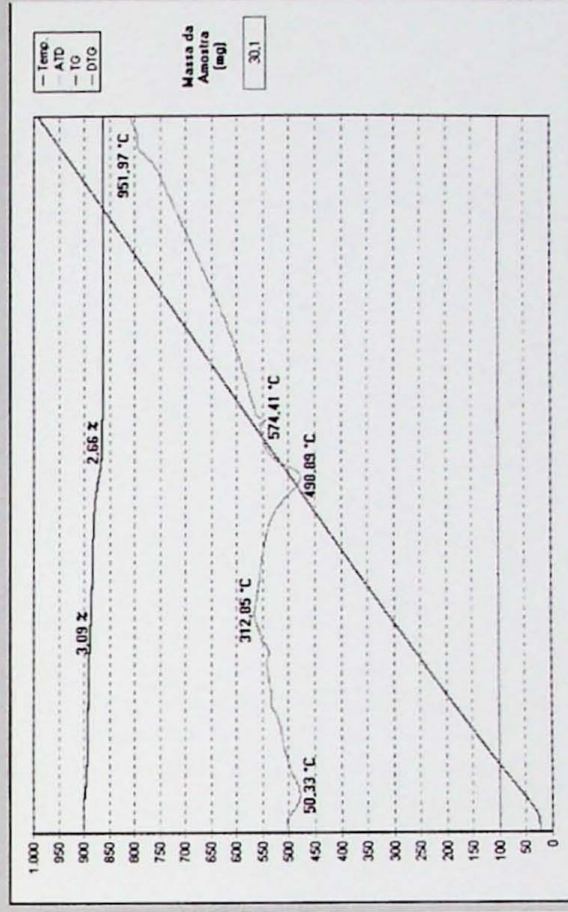


FIGURA 9: Curva ATG/ATD da amostra ARC III (30,1 mg).

TABELA 1 - Classificação do Resíduo (Borra Oleosa) - ABNT NBR 10.004/1987

Parâmetros (NBR 10.004)		Resultado	Limite de Quantificação	VMP
Cromo Hexavalente ¹		ND	0,60	100,0
Cianeto Total ¹		ND	0,53	1.000,0
Óleos e Graxas		11.800	76	5% (em massa)
Extrato Solubilizado ²	Cloreto	ND	2,00	250,0
	Cianeto Total	ND	0,01	0,1
	Fluoreto	ND	0,50	1,5
	Dureza	84,8	3,00	500,0
	Nitrato	ND	0,30	10,0
	Fenol	ND	0,02	0,001
	Sulfato	117	5,00	400,0
	Surfactantes	0,14	0,10	0,2
Extrato Lixiviado ²				
Metais ¹	Fluoreto	ND	0,50	1,5
	Antimônio	ND	24	-
	Arsênio	ND	24	1.000,0
	Bário	27	13	-
	Berílio	ND	6,0	100,0
	Cádmio	ND	6,0	-
	Cromo	6,0	3,2	100,0
	Cobalto	ND	6,0	-
	Cobre	23	13	-
	Chumbo	118	19	1.000,0
	Mercúrio	ND	0,5	100,0
	Molibdênio	ND	6,0	-
	Níquel	7,0	6,3	-
	Selênio	ND	12	100,0
	Prata	ND	3,0	-
	Tálio	ND	18	-
	Vanádio	18	6,3	1.000,0
	Zinco	78	13	-
Extrato Lixiviado (Metais) ²	Arsênio	ND	0,40	5,0
	Bário	0,29	0,20	100,0
	Cádmio	ND	0,10	0,5
	Cromo	ND	0,05	5,0
	Cobre	ND	0,20	-
	Chumbo	ND	0,30	5,0
	Mercúrio	ND	0,001	0,1
	Selênio	ND	0,20	1,0
	Prata	ND	0,05	5,0
Extrato Solubilizado (Metais) ²	Alumínio	1,02	0,10	0,2
	Arsênio	ND	0,05	0,05
	Bário	0,22	0,20	1,0
	Cádmio	ND	0,005	0,005
	Cromo	ND	0,05	0,05
	Cobre	ND	0,20	1,0
	Ferro	5,88	0,30	0,3
	Chumbo	ND	0,05	0,05
	Manganês	0,56	0,10	0,1
	Mercúrio	ND	0,001	0,001
	Selênio	ND	0,01	0,01
	Prata	ND	0,05	0,05
	Sódio	ND	1,00	200,0
	Zinco	3,75	0,20	5,0

Nota: 1 – unidade: mg/Kg; 2 – unidade: mg/L; VMP – Valor máximo permitido, segundo ABNT / NBR 10.004/1987, Anexo G, listagem 7, Anexo H, listagem 8, Anexo I, listagem número 9 e Anexo J, listagem número 10.

Fonte: Ambiterro® (Relatórios internos).

TABELA 2 - Classificação do Resíduo (Borra Oleosa) – ABNT NBR 10.004/1987

Parâmetros		Resultado	Limite de Quantificação	VMP
Compostos Voláteis (EPA 8260)¹				
	Clorometano	ND	0,016	-
	Cloreto de Vinila	ND	0,016	-
	Bromometano	ND	0,016	-
	Cloroetano	ND	0,016	-
	1,1-Dicloroetano	ND	0,016	0,6
	Cloreto de Metileno	ND	0,032	-
	Acetona	ND	0,032	-
	Disulfeto de Carbono	ND	0,016	-
	Trans-1,2- Dicloroetano	ND	0,016	-
	Clorofórmio	ND	0,016	-
	1,1,1-Tricloroetano	ND	0,016	-
	Tetracloroeto de Carbono	ND	0,016	6,0
	Benzeno	ND	0,016	20,0
	1,2-Dicloroetano	ND	0,016	20,0
	2-Butanona	ND	0,016	-
	Tricloroetano	ND	0,016	60,0
	1,2-Dicloropropeno	ND	0,016	-
	Bromodichlorometano	ND	0,016	-
	Cis-1,3-Dicloropropeno	ND	0,016	-
	Tolueno	ND	0,016	-
	Trans1,3-Dicloropropeno	ND	0,016	-
	1,1,2-Tricloroetano	ND	0,016	-
	Tetracloroetano	ND	0,016	20,0
	Dibromoclorometano	ND	0,016	-
	2-Hexanona	ND	0,032	-
	4-Metil-2-pentanona	ND	0,032	-
	Clorobenzeno	ND	0,016	-
	Etilbenzeno	ND	0,016	-
	Xilenos (total)	ND	0,016	-
	Estireno	ND	0,016	-
	Bromofórmio	ND	0,016	-
	1,1,2,2-Tetracloroetano	ND	0,016	-
Compostos Semi-Voláteis (EPA 8270)¹				
	Fenol	ND	10,000	-
	2,4,6-Triclorofenol	ND	8,500	-
	Benzo (a) pireno	0,410*J	15,000	0,02

Nota: 1 – unidade: mg/Kg; 2 – unidade: mg/L; VMP – Valor máximo permitido, segundo ABNT / NBR 10.004/1987, Anexo J, listagem número 10.

Fonte: Ambiterra® (Relatórios internos).

TABELA 9 - Resultados das análises semiquantitativas (teor - % em peso dos óxidos)							
Composição (óxidos)	Solo	Clínqueres					
	ARC I	ARC 0	ARC 0,5	ARC 1	ARC 5	ARC 10	ARC 20
Na ₂ O	0,1962	-	-	-	-	0,0711	0,1109
MgO	0,3012	3,7031	3,8755	3,8842	4,0688	4,0787	3,2504
Al ₂ O ₃	26,9118	5,0277	5,3346	5,4794	6,2424	7,2020	9,1360
SiO ₂	59,3491	18,9378	19,8130	20,1434	21,7265	24,7700	30,1257
P ₂ O ₅	0,1449	0,2443	0,2567	0,2544	0,2361	0,2278	0,2044
SO ₃	1,5771	0,7422	0,0726	0,0812	0,1236	0,1047	0,1191
K ₂ O	2,3846	1,0684	1,2061	1,1822	1,2553	1,3926	1,5311
CaO	1,4905	66,5412	65,6617	65,2380	62,3975	58,0775	51,1977
TiO ₂	1,2494	0,2697	0,2781	0,3110	0,3077	0,3649	0,4501
MnO	0,0295	0,0387	0,0347	0,0355	0,0346	0,0374	0,0365
Fe ₂ O ₃	5,9569	3,2302	3,2585	3,2211	3,3817	3,4281	3,5924
NiO	0,0138	0,0096	0,0071	0,069	0,0082	0,0102	0,0099
ZnO	0,0319	0,0057	0,0068	0,054	0,0058	0,0064	0,0092
Rb ₂ O	0,0094	0,0051	0,0062	0,041	0,0058	0,0073	0,0079
SrO	0,0119	0,1544	0,1572	0,1532	0,1414	0,1363	0,1181

TABELA 10 - Resultados das análises quantitativas (teor - % em peso dos óxidos)							
Composição (em óxidos)	Farinha	Clínqueres					
		ARC 0	ARC 0,5	ARC 1	ARC 5	ARC 10	ARC 20
CaO	41,27	64,13	63,68	63,79	60,75	56,92	50,57
SiO ₂	12,85	20,23	20,24	20,80	22,94	25,67	30,90
Al ₂ O ₃	3,76	5,23	5,74	5,83	5,89	6,62	7,87
Fe ₂ O ₃	1,98	3,15	3,18	3,18	3,31	3,47	3,79
MgO	2,89	4,07	4,14	4,14	3,84	3,62	3,29
K ₂ O	0,64	0,61	0,57	0,63	0,80	1,16	1,31
TiO ₂	-	0,28	0,28	0,29	0,32	0,35	0,44
Na ₂ O	0,01	-0,03	0,02	0,02	-0,02	0,07	0,08
SrO	-	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
P ₂ O ₅	-	0,19	0,20	0,20	0,18	0,17	0,15
MnO	-	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04
FSC	98,78	98,74	97,04	94,79	82,72	69,35	51,37
MS	2,239	2,415	2,270	2,307	2,491	2,545	2,650
MA	1,898	1,661	1,808	1,831	1,779	1,906	2,080
MH	2,220	2,242	2,184	2,140	1,890	1,592	1,188

TABELA 11 (CONT.) – Características microscópicas gerais predominantes nos clínqueres experimentais.

Constituintes	ARC 5	ARC 10	ARC 20
Alita C3S	idiomórficos/ subidiomórficos cristais equidim. / alongados (-) bordas subretilíneas / retilíneas poucas inclusões dimensão (cristais): 10 – 30	subidiomórficos / idiomórfico (-) cristais equidim. / alongados (-) bordas subretilíneas poucas inclusões dimensão (cristais): 10 – 20	ausente
Belita C2S	arredondada/ início de digitação zonas irregulares e interligadas/ regulares (-) dimensão (cristais): < 30	arredondada à digitação dimensão (cristais): < 30	bem arredondadas / corroidas dimensão (cristais): < 30 / ±15
Fase Intersticial (C3A + C4AF)	cristalizada/ semi-cristalizada (-) predominância de C4AF média alongação do C3A	cristalizada/ semi-cristalizada predominância de C4AF média alongação do C3A	cristalizada/ semi-cristalizada predominância do C3A ausência de C4AF mineral formado (silicato de cálcio) – não identificado por comparação com padrões difratométricos
Cal Livre (CaO)	zonas regulares / irregulares (-) dimensão (zonas): 10 - 200 formas irregulares / regulares (-)	zonas irregulares dimensão (zonas): 10 – 150 formas irregulares / regulares (-)	zonas regulares dimensão (zonas): 10 - 75 formas regulares
Periclásio (MgO)	dispersos / agrupados (-) irregulares / dendríticos (-) dimensão (zonas): 20 – 100	dispersos / agrupados (-) irregulares / subhexagonal dimensão (zonas): 20 – 50	ausente
Porosidade	arredondados / irregulares (-) isolados / interligados (-)	arredondados / irregulares (-) isolados	arredondados isolados
Nota: (-) – menor proporção; dimensão média dos cristais e zonas: microns (µm).			

TABELA 11 – Características microscópicas gerais predominantes nos clínqueres experimentais.

Constituintes	ARC 0	ARC 0,5	ARC 1
Alita C3S	idimórficos/ subidimórficos (-) cristais equidim. / alongados (-) bordas retilíneas / subretilíneas (-) poucas inclusões dimensão (cristais): 10 – 30	idimórficos/ subidimórficos (-) cristais equidim. / alongados bordas retilíneas / subretilíneas (-) poucas inclusões (belita) dimensão (cristais): 10 – 30 ($\pm$ 20)	idimórficos/ subidimórficos (-) cristais equidim. / alongados bordas retilíneas / subretilíneas (-) poucas inclusões (belita) dimensão (cristais): 10 – 30 ($\pm$ 20)
Belita C2S	arredondada/ início de digitação zonas regulares / irregulares (-) dimensão (cristais): < 30	arredondada/ início de digitação zonas regulares / irregulares (-) dimensão (cristais): 6 – 30 maiores zonas – irregulares e interligadas	arredondada/ início de digitação zonas regulares / irregulares (-) dimensão (cristais): 6 – 30 maiores zonas – irregulares e interligadas
Fase Intersticial (C3A + C4AF)	cristalizada/ semi-cristalizada (-) predominância de C4AF baixa alongação do C3A	cristalizada/ semi-cristalizada (-) predominância de C4AF baixa alongação do C3A / poucos e isolados com maior alongação	cristalizada/ semi-cristalizada (-) predominância de C4AF baixa alongação do C3A / poucos e isolados com maior alongação
Cal Livre (CaO)	zonas regulares dimensão (zonas): 10 - 200 formas regulares / irregulares (-)	zonas regulares dimensão (zonas): 10 – 150 formas regulares / irregulares (-)	zonas regulares dimensão (zonas): 10 - 150 formas regulares / irregulares (-)
Periclásio (MgO)	agrupados / dispersos (-) irregulares / dendríticos (-) / subhexagonal (-) dimensão (zonas): 25 – 100	dispersos / agrupados irregulares / dendríticos (-) / subhexagonal (-) dimensão (zonas): 15 – 100 agrupados possuem menor tamanho	dispersos / agrupados irregulares / dendríticos (-) / subhexagonal (-) dimensão (zonas): 15 – 100 agrupados possuem menor tamanho
Porosidade	arredondados / irregulares (-) isolados / interligados (-)	arredondados / irregulares (-) isolados / interligados (-) poros menores em maior quantidade	arredondados / irregulares (-) isolados / interligados (-) poros menores em maior quantidade
Nota: (-) – menor proporção; dimensão média dos cristais e zonas: microns (μ m).			



FOTO 1: Solos ARC I, ARC II, ARC III e Farinha.

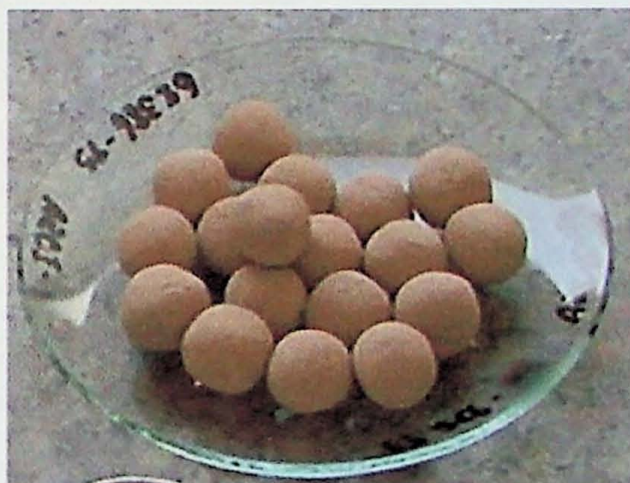


FOTO 2: Pellets confeccionados manualmente após secagem em estufa.

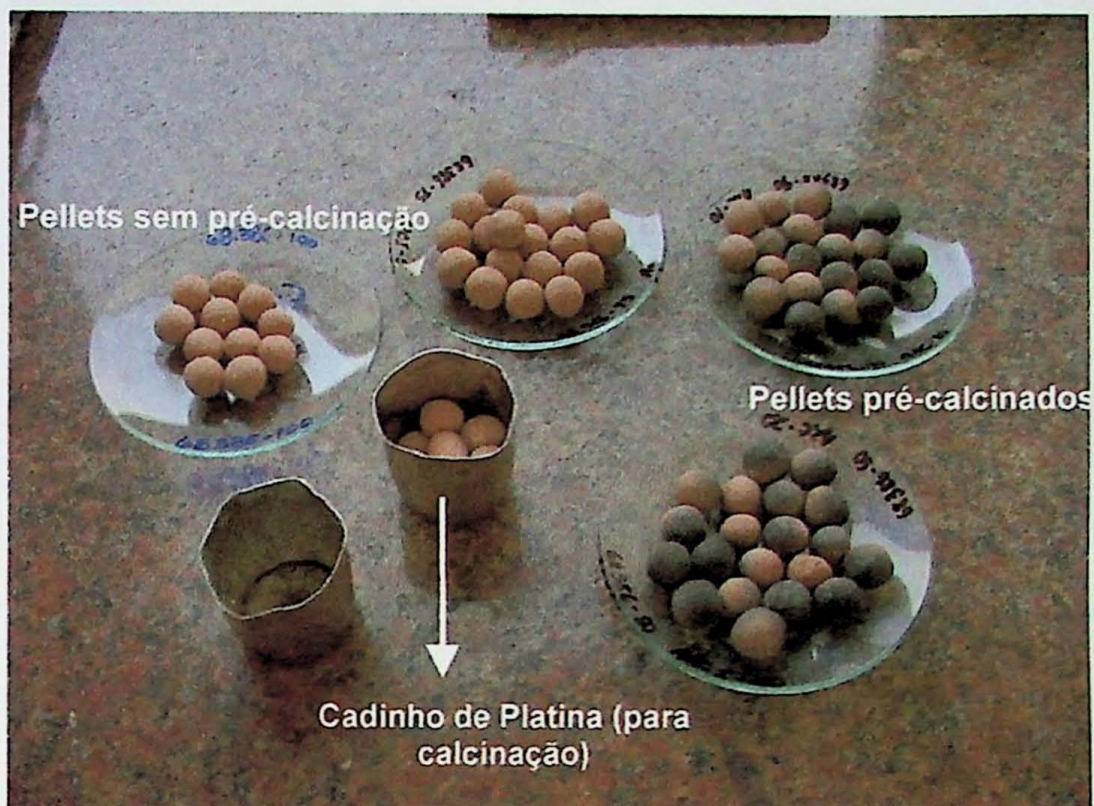


FOTO 3: Pré-Calcação dos pellets. Nota-se coloração mais acinzentada para os pellets pré-calcinados a direita.

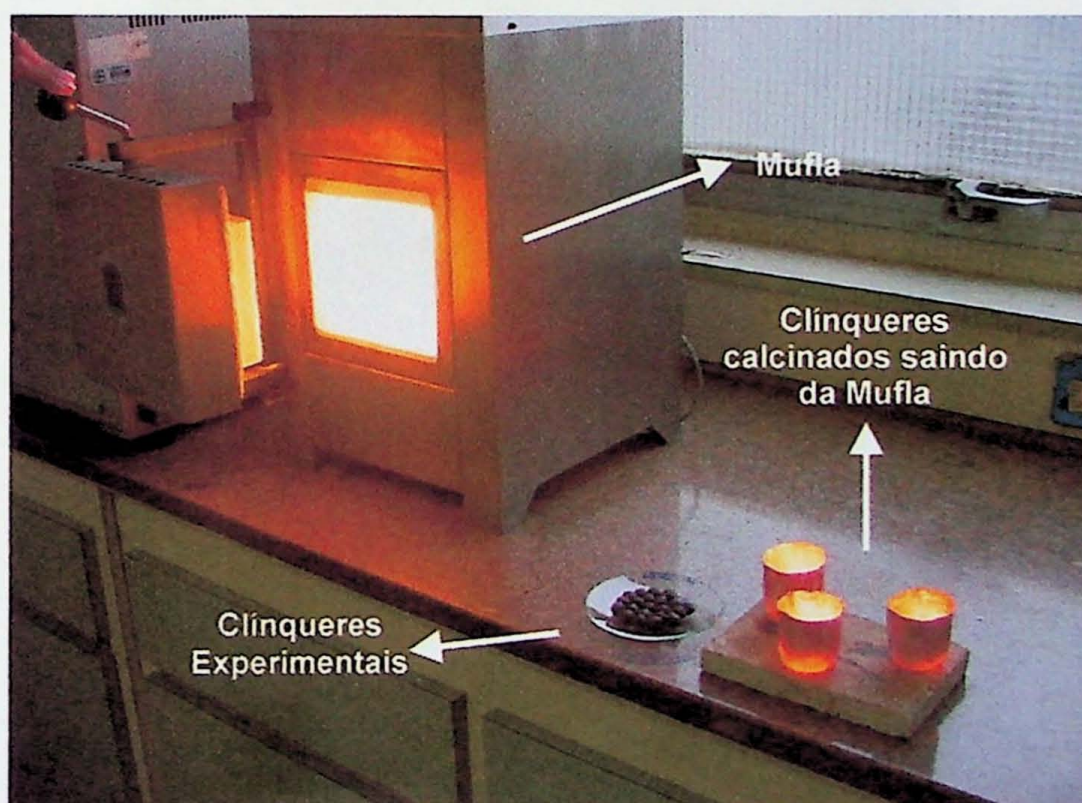


FOTO 4: Calcinação à 1450°C dos pellets e produção dos clínqueres experimentais.



FOTO 5: Equipamentos utilizados para confecção das seções polidas.



FOTO 6: Resina a base de epoxi e Endurecedor. Detalhe da disposição dos clínqueres nas formas plásticas para confecção das seções polidas.

D – Quadro.

QUADRO 4 – Ataques químicos e características observáveis nos constituintes mineralógicos nos clínqueres experimentais

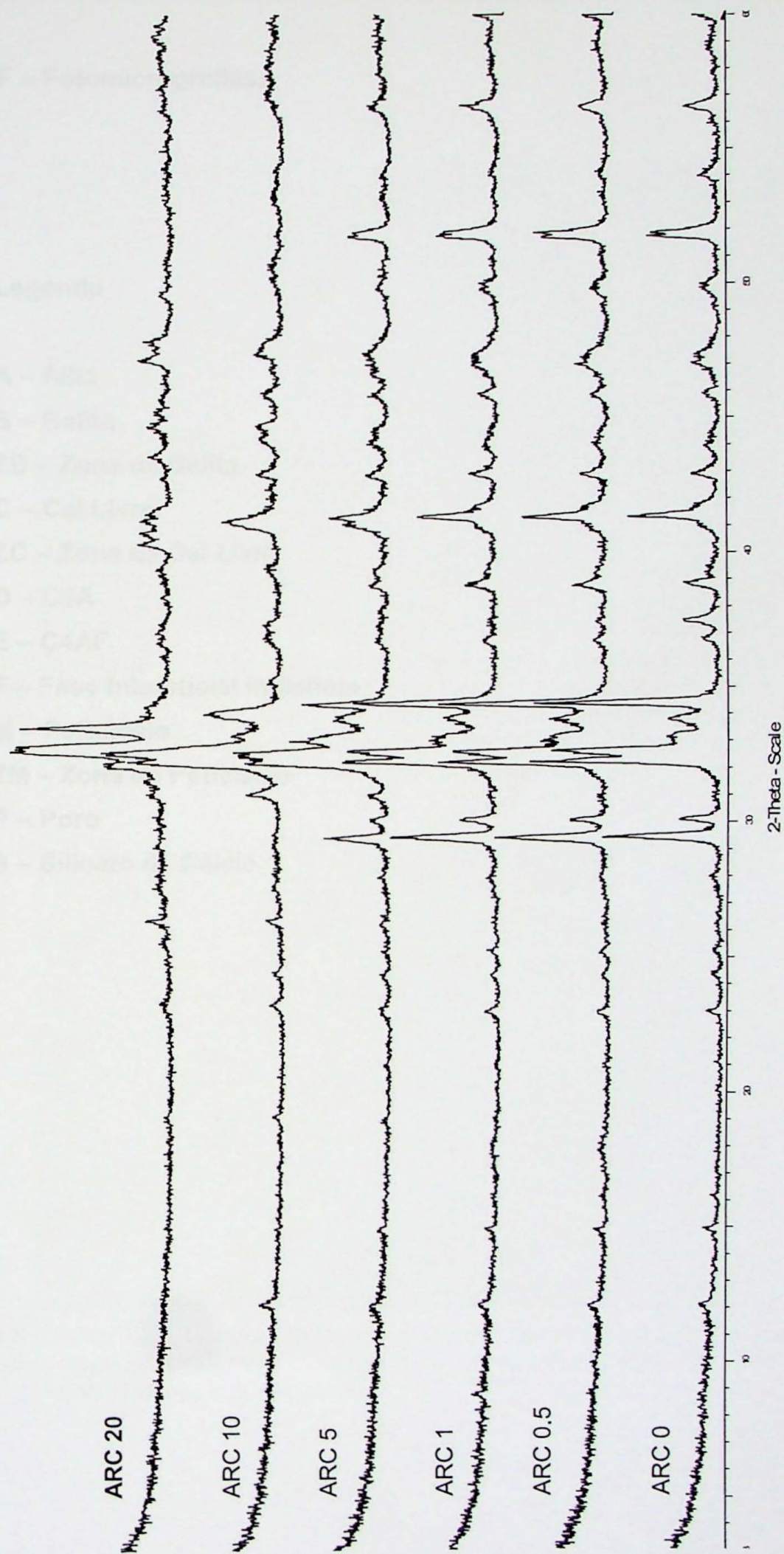
Constituintes	Ataques Químicos	Características Observáveis
Alita – C3S (1, 2, 3)	1. MgSO4 5% em água, durante 2s – ataca preferencialmente a alita que adquire coloração marrom; indicado para avaliação da distribuição dos cristais de belita.	Dimensão média (intervalo de variação), alongamento (cristais alongados, equidimensionais), morfologia (hexagonal, pseudohexagonal, irregular, idiomórfico, subidiomórfico, xenomórfico), presença de inclusões, tipos de bordas (retilínea, subretilínea ou decomposta) e feições de exsoluções.
	2. HNO3 1% em álcool com pouco de água, durante 2s – ataque estrutural e colorimétrico, acentuando a morfologia e diferenciando os cristais de alita (acastanhada) e belita (marrom escuro), diferencia compostos com inclusões e bordas dos cristais.	
Fase Intersticial – C3A+C4AF (3)	3. NH4CL 0,1% em H2O, durante 15 à 30s – a alita adquire coloração em tons azuis.	Dimensão média (intervalo de variação), morfologia (arredondadas, digitadas ou em início de digitação) e distribuição dos cristais (dispersos ou agrupados em zonas regulares ou irregulares).
	C3A KOH + sacarose 10% em H2O, durante 2s – o C3A adquire coloração marrom-azulada.	
Cal Livre	Água destilada durante 2s – a cal não hidratada adquire coloração alaranjada, verde-limão, etc; a cal hidratada possui cor escura.	Grau de cristalização (cristalizada, semicristalizada ou vítrea), composição (C3A ou C4AF), alongamento do C3A (indica presença de álcalis – Na2O e K2O).
Periclásio	-	Distribuição (dispersa ou em zonas), forma das zonas (regular ou com forma de grão calcário ou irregular).
Porosidade	-	Distribuição (dispersos ou agrupados), morfologia (quadrangular, hexagonal, subhexagonal, irregular, dendríticos) e dimensão média das zonas.
		Morfologia dos poros (arredondados ou irregulares) e distribuição (isolados ou interligados).

E – Difratoqramas.

Difratogramas dos Solos



Difratogramas dos Clínqueres Experimentais.



F – Fotomicrografias.

Legenda

A – Alita

B – Belita

ZB – Zona de Belita

C – Cal Livre

ZC – Zona de Cal Livre

D – C3A

E – C4AF

F – Fase Intersticial Indistinta

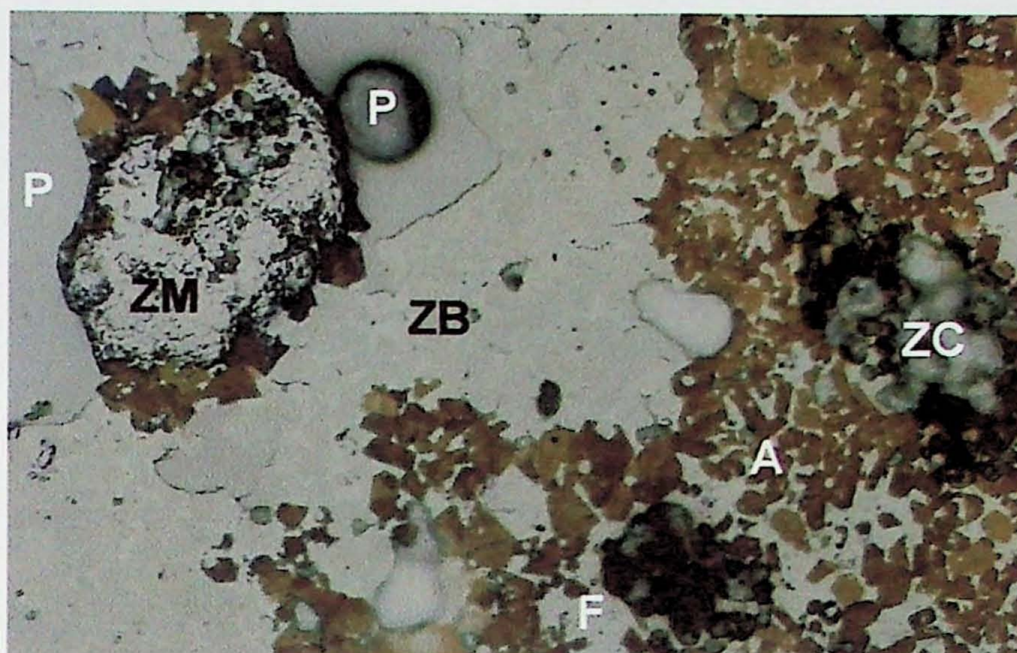
M – Periclásio

ZM – Zona de Periclásio

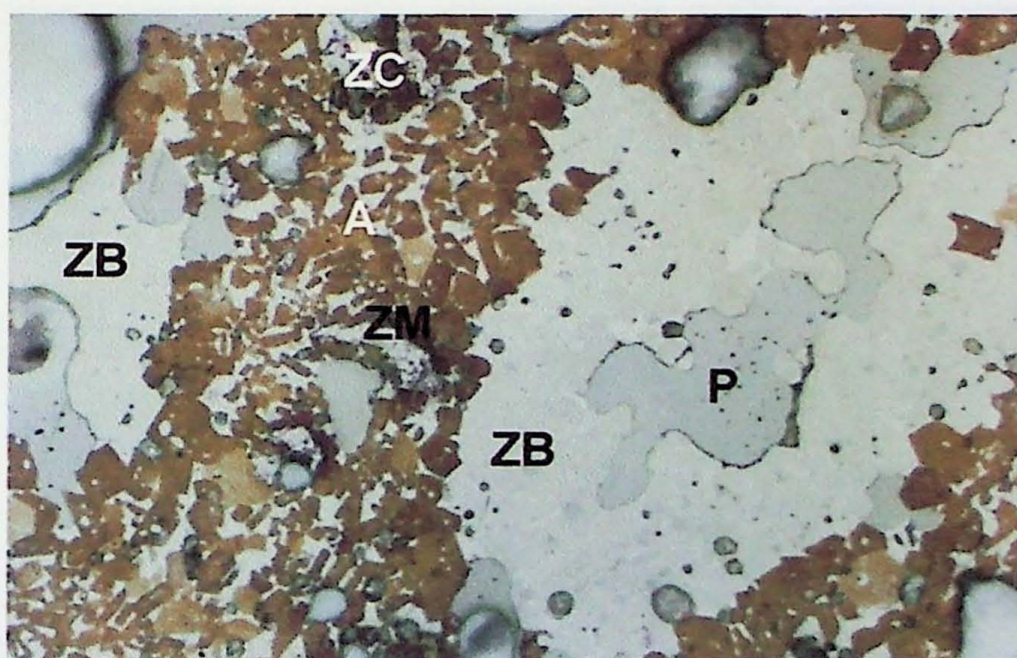
P – Poro

S – Silicato de Cálcio

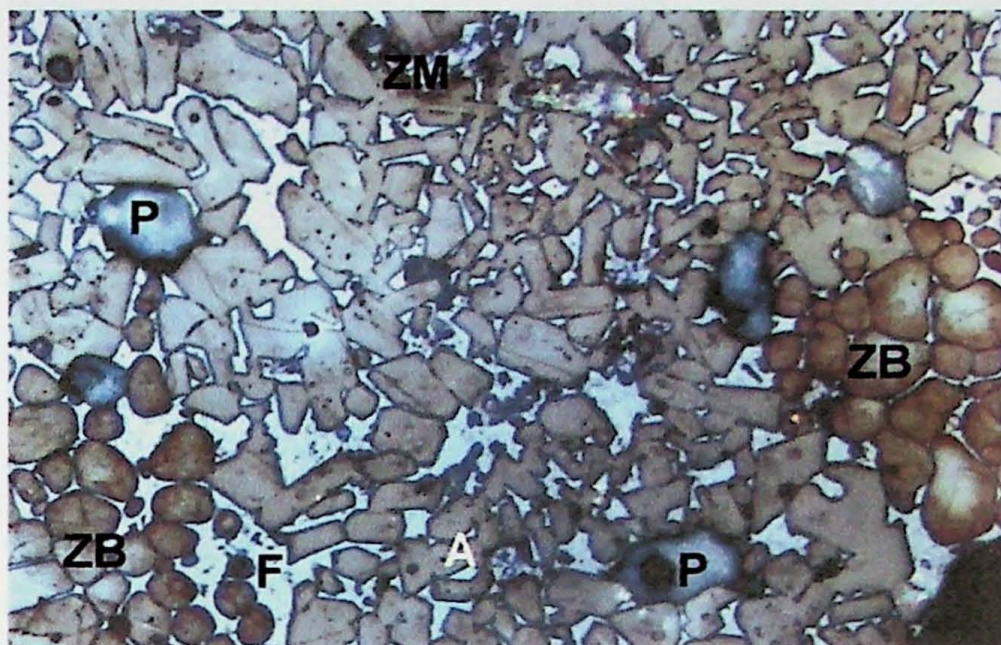
FOTOMICROGRAFIA 2: Gráfico fotográfico das condições químicas da amostra 2740, 28
Fotografia de uma microestrutura mineral das zonas de belita, periclásio e da fase. As zonas
de belita e periclásio são facilmente identificadas.



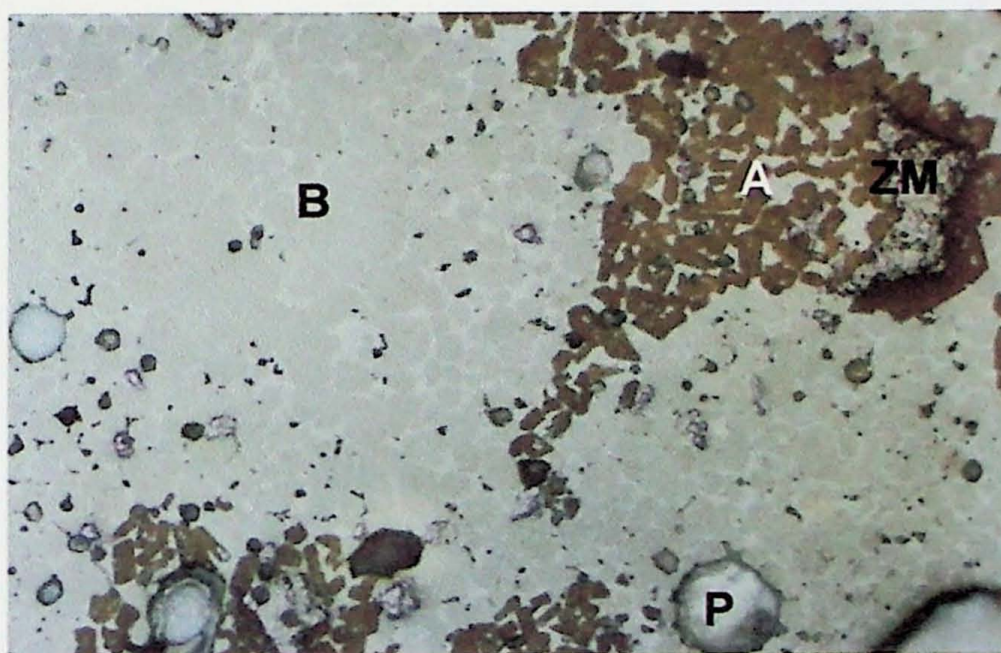
FOTOMICROGRAFIA 1: Correta formação dos constituintes minerais do clínquer ARC 0. Do lado esquerdo aparece uma zona de belita (ZB) irregular com grande dimensões. Pode-se notar zonas de periclásio (ZP) lembrando antigos grãos calcários e apresentando cal livre nas bordas. No lado direito podemos ver zonas de cal livre (ZC). Estas zonas podem estar associadas à inadequada preparação da farinha (aumento vezes).



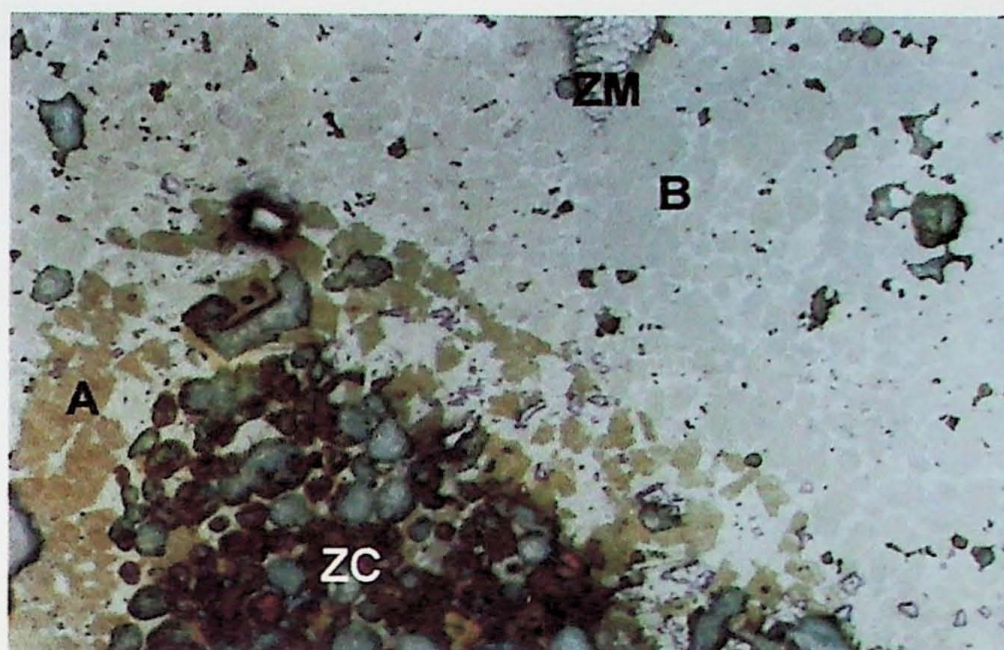
FOTOMICROGRAFIA 2: Correta formação dos constituintes minerais do clínquer ARC 0,5. Nota-se uma diminuição nos tamanhos das zonas de belita, periclásio e cal livre. As zonas de belita possuem formatos mais regulares.



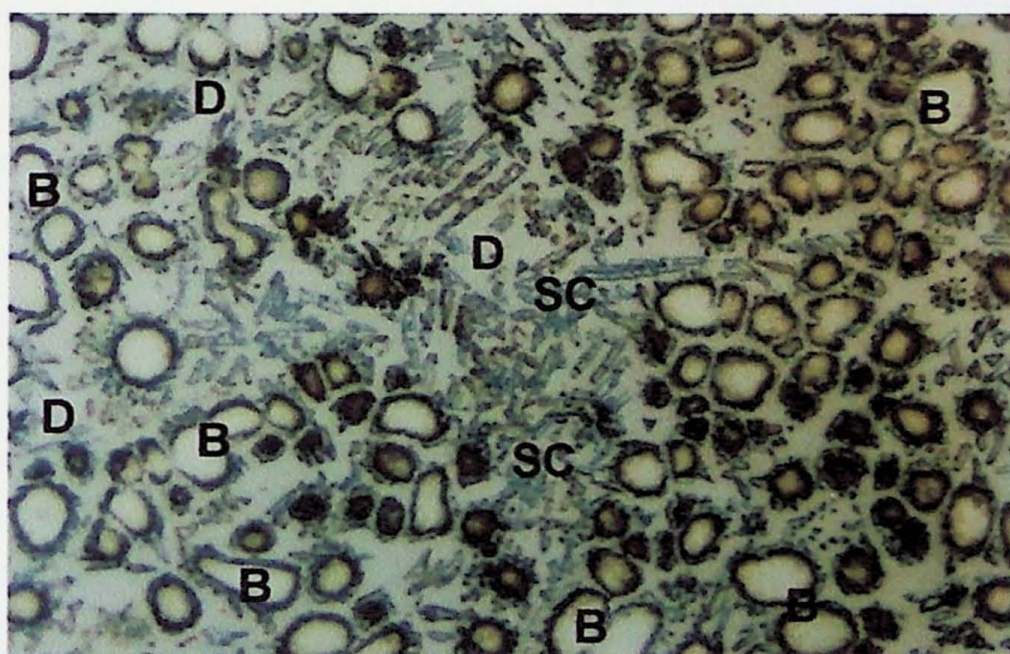
FOTOMICROGRAFIA 3: Correta formação dos constituintes minerais do clínquer ARC 1. Nota-se também uma diminuição nos tamanhos das zonas de belita, periclásio e cal livre. As zonas de belita possuem formatos regulares.



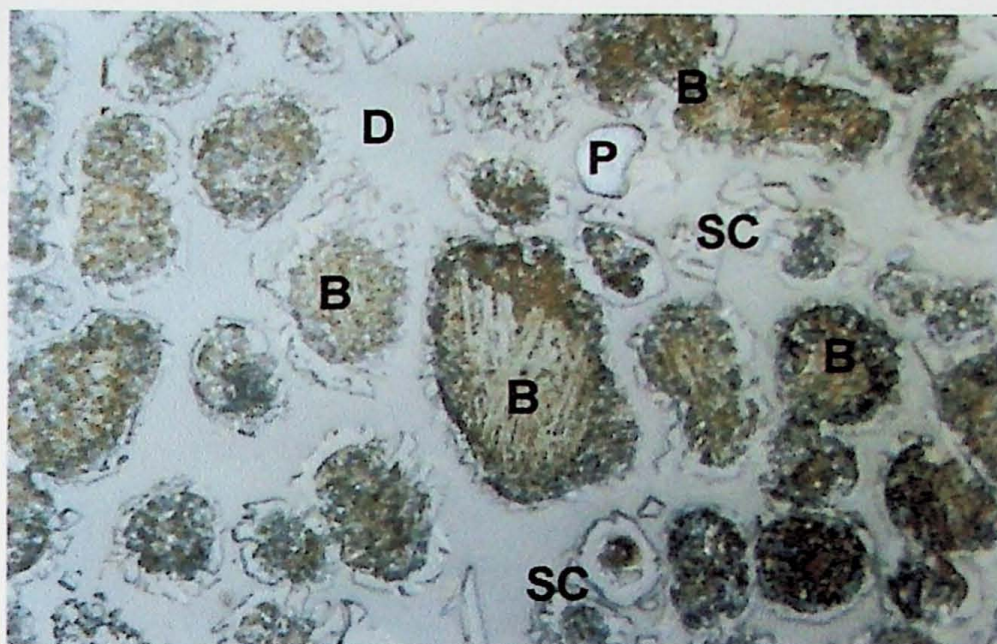
FOTOMICROGRAFIA 4: Correta formação dos constituintes minerais do clínquer ARC 5. Nota-se a diminuição da quantidade de alita e aumento da belita, formando zonas irregulares e de grande dimensões.



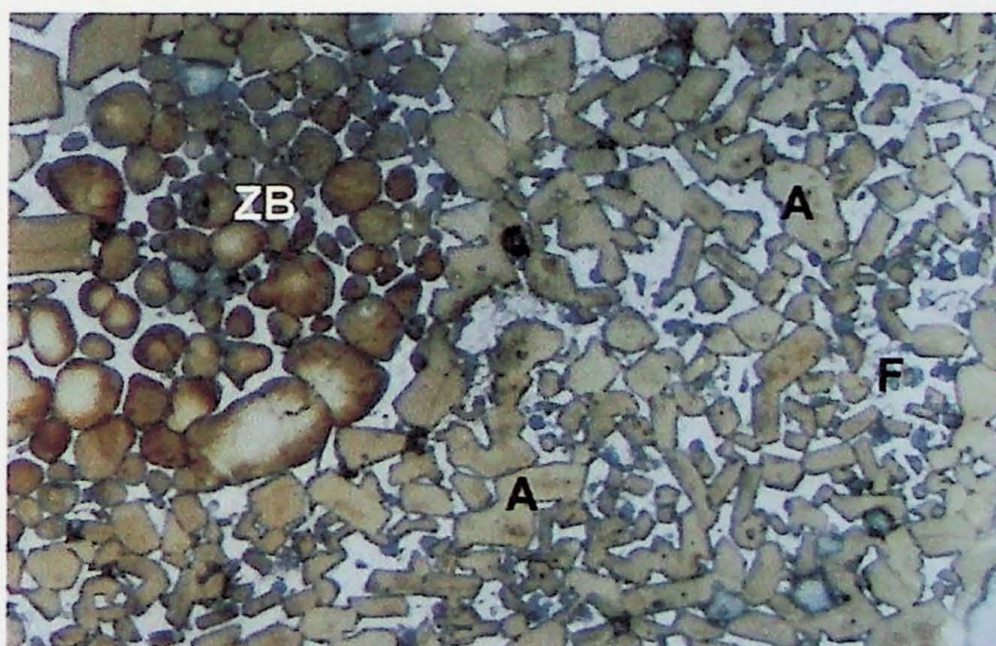
FOTOMICROGRAFIA 5: Correta formação dos constituintes minerais do clínquer ARC 10. Notar as formas das alitas predominantemente subidiomórficas e rara nesta porcentagem de substituição, encontrando-se associada a zona de cal livre. Na parte superior verifica-se a presença de zona de periclásio. Diminuição na quantidade de poros.



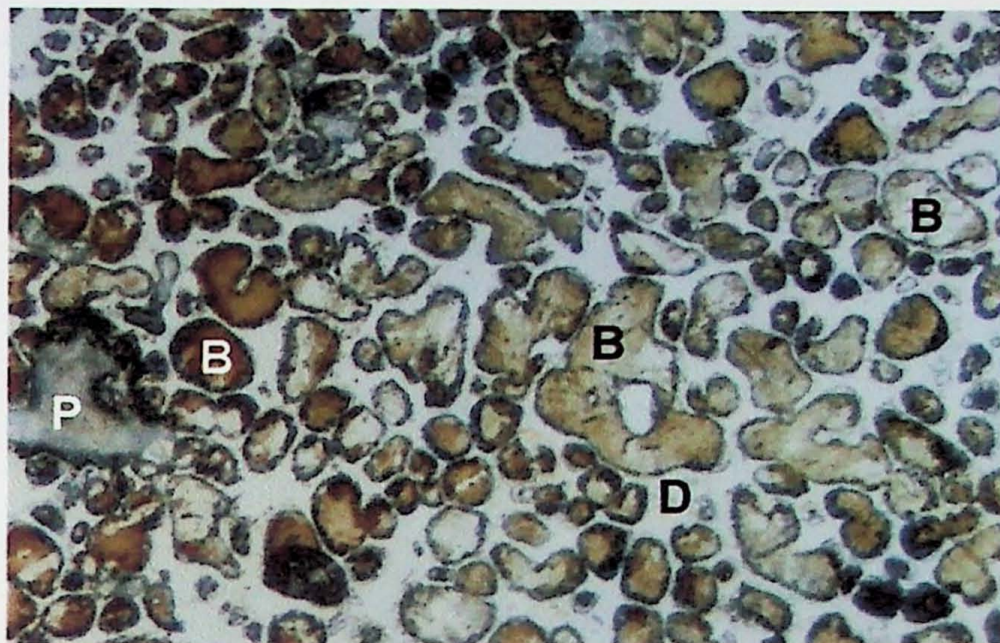
FOTOMICROGRAFIA 6: Constituintes minerais do clínquer ARC 20, principalmente belita, C3A e silicato de cálcio, com diminuição das quantidades de periclásio e cal livre.



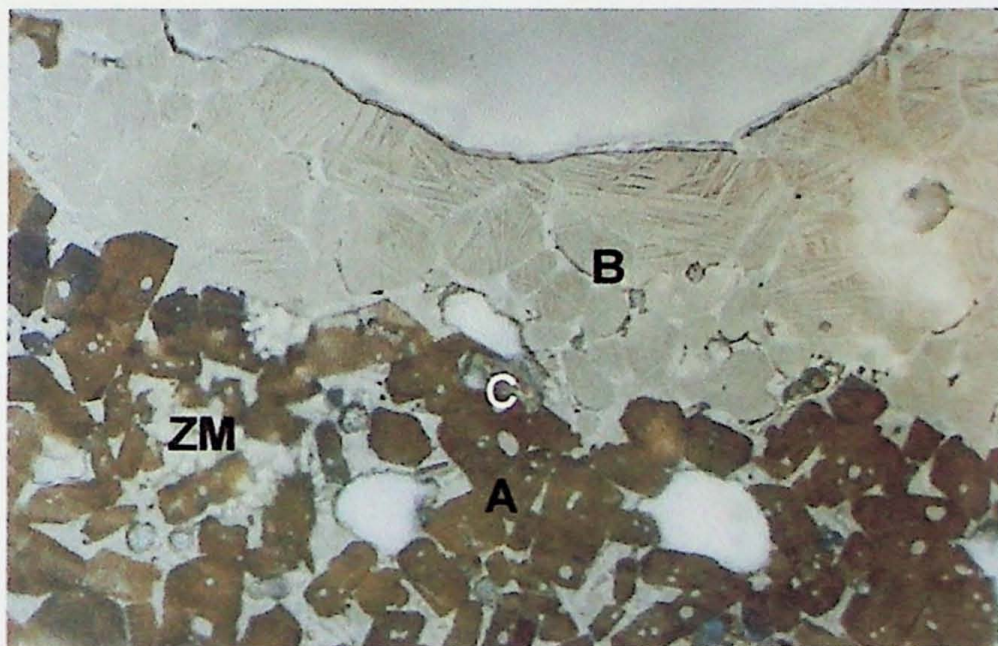
FOTOMICROGRAFIA 7: Detalhe do clínquer ARC 20, possivelmente apresentando a belita sendo substituída pelo silicato de cálcio. Nota-se o início de digitação dos cristais de belita. A fase é predominantemente composta por C3A.



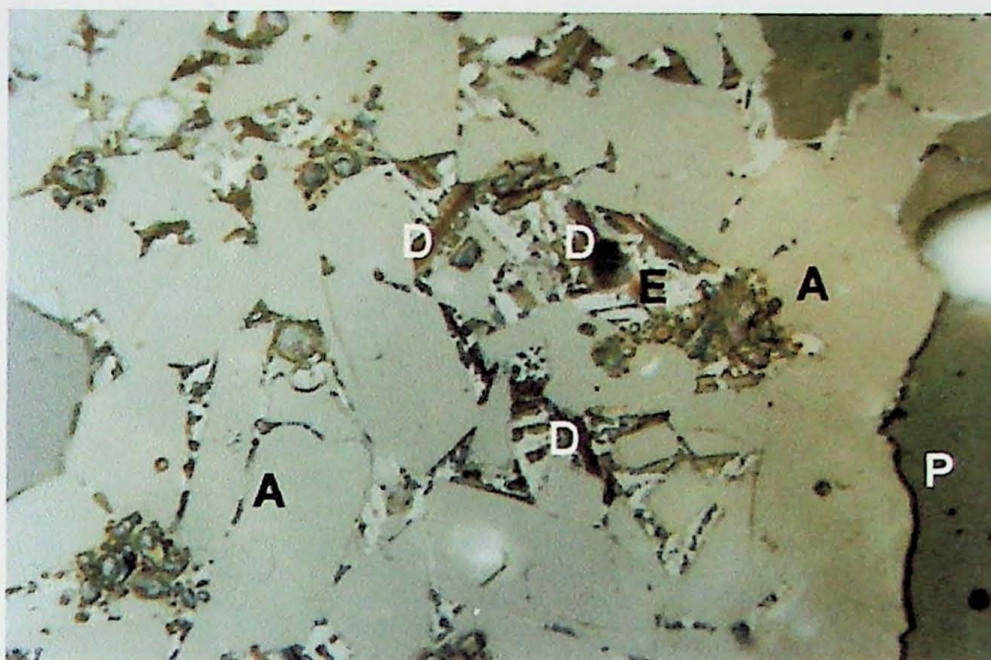
FOTOMICROGRAFIA 8: Formas idiomórficas a subidiomórficas das alitas nos clínqueres até 5% de substituição. As belitas possuem formas arredondadas geralmente, com alguma em início de digitação.



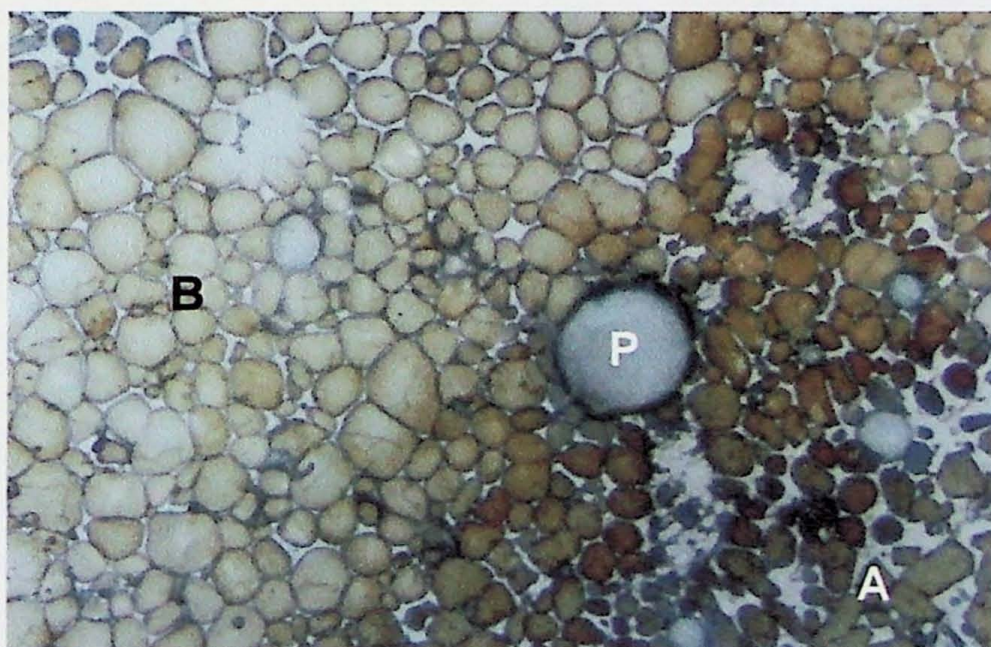
FOTOMICROGRAFIA 9: Digitação dos cristais de belita no clínquer ARC 20, muitas com bordas corroídas ou sendo substituídas pelo silicato de cálcio.



FOTOMICROGRAFIA 10: Reação entre a cal livre e a belita formando a alita.



FOTOMICROGRAFIA 11: Fase intersticial cristalizada nos clínqueres até 5% de substituição. Neste local nota-se o maior alongamento dos cristais de C3A, sendo na principalmente de média elongação.



FOTOMICROGRAFIA 12: No clínquer ARC 10 a quantidade de fase intersticial é menor, predominando o C3A

G – Gráficos.



Gráfico 1. Distribuição das respostas para as questões de múltipla escolha em função da categoria.



Gráfico 2. Distribuição das respostas para as questões de múltipla escolha em função da categoria.

Gráfico 3. Distribuição das respostas para as questões de múltipla escolha em função da categoria.

GRÁFICO 1: Porcentagens em peso dos principais óxidos obtidos no solo e clínqueres.

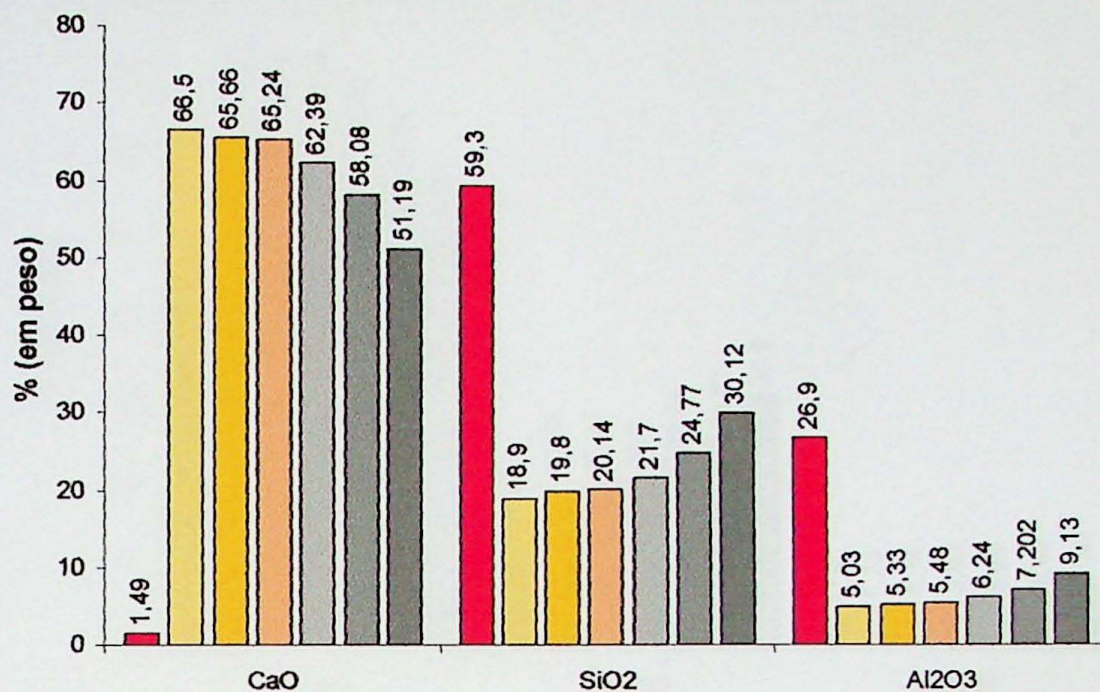


GRÁFICO 2: Porcentagens em peso dos principais óxidos obtidos no solo e clínqueres.

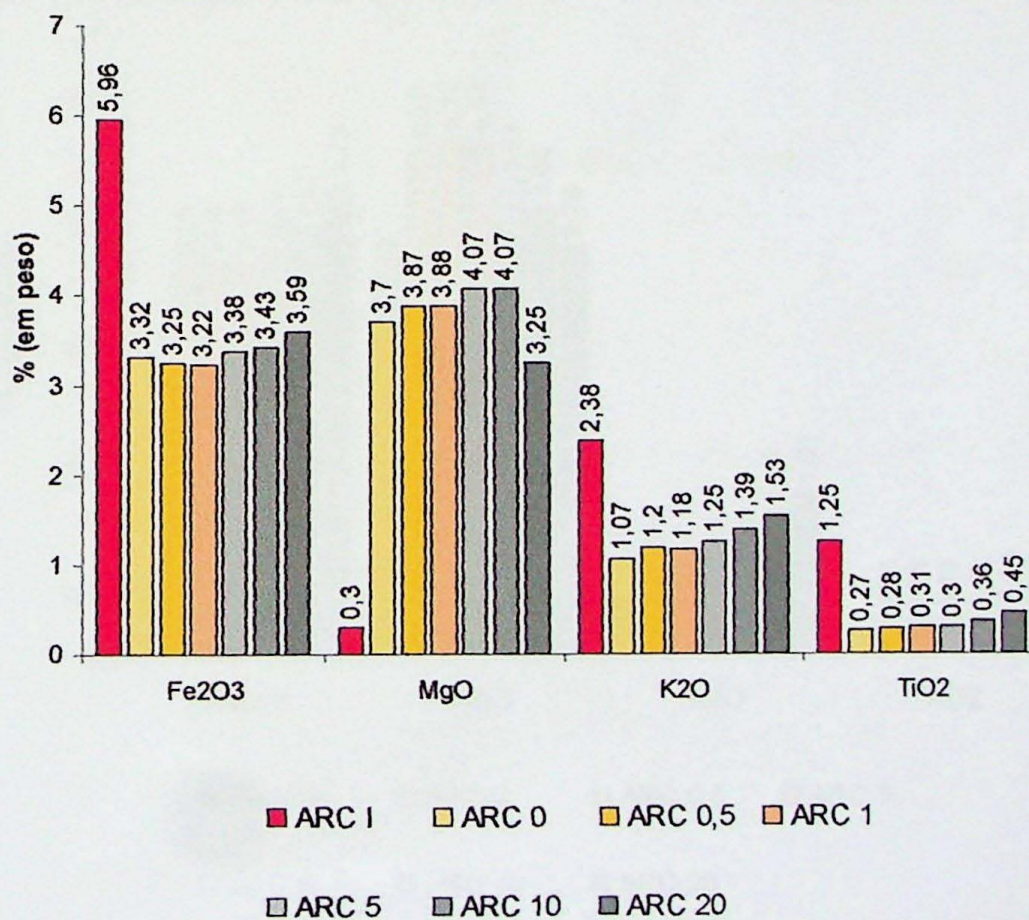


GRÁFICO 3: Porcentagens em peso dos principais óxidos obtidos na farinha e clínques.

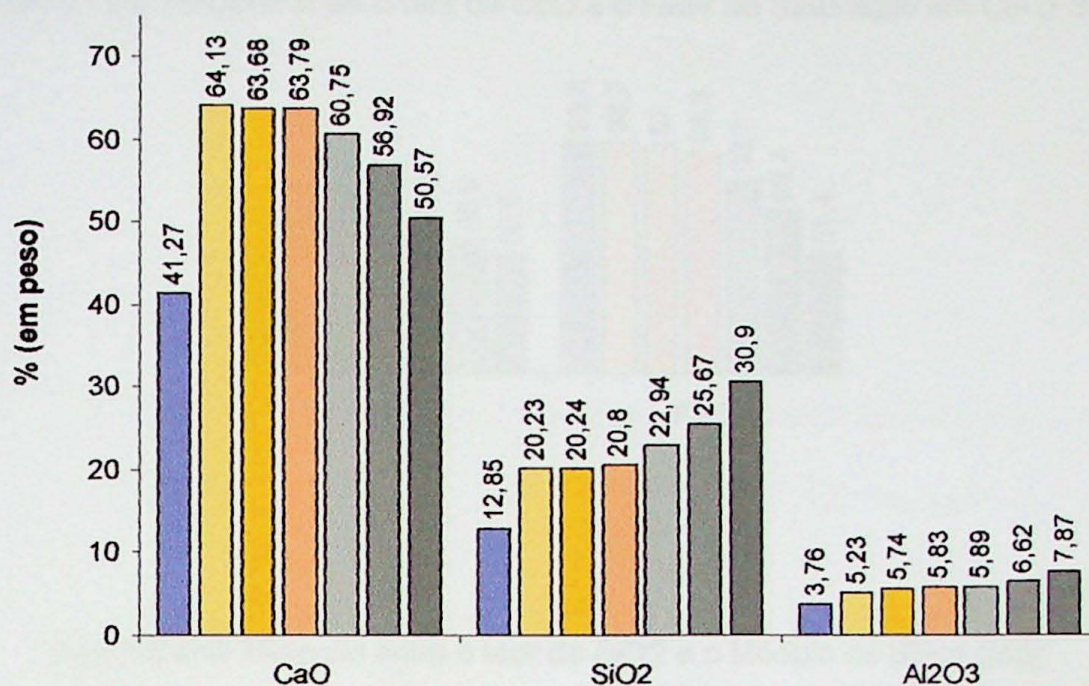


GRÁFICO 4: Porcentagens em peso dos principais óxidos obtidos na farinha e clínques.

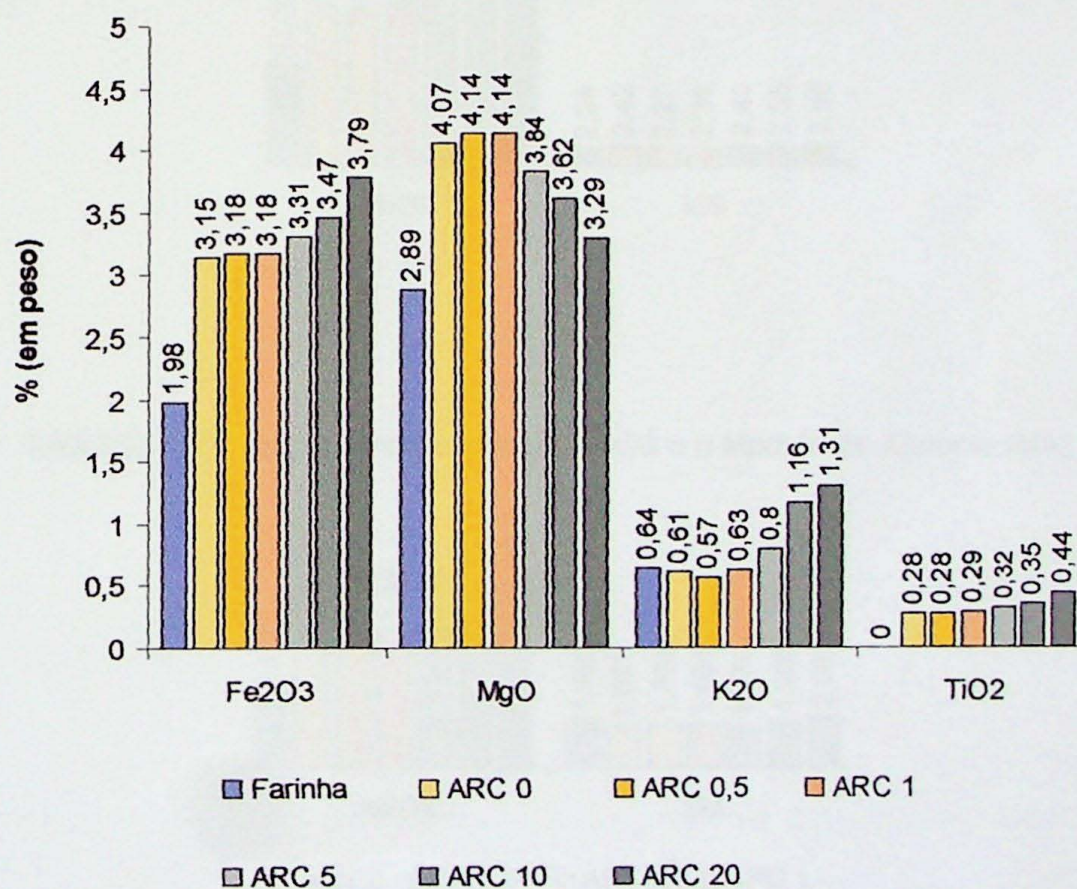


GRÁFICO 5: Relação entre o teor de CaO e o Fator de Saturação em Cal (FSC)

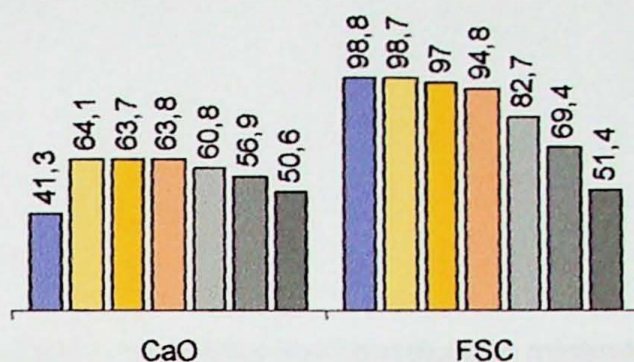


GRÁFICO 6: Relação entre o teor de SiO₂ e o Módulo de Sílica (MS)

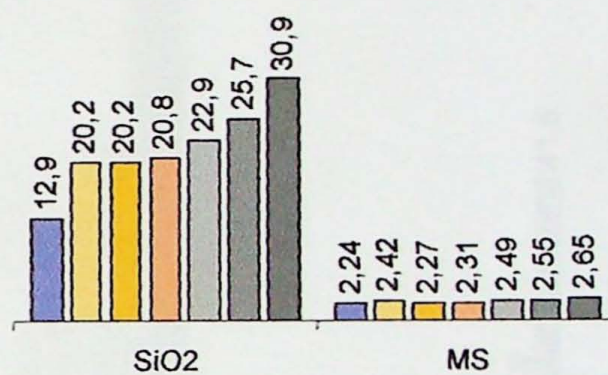


GRÁFICO 7: Relação entre o teor de Al₂O₃ e o Módulo de Alumina (MA)

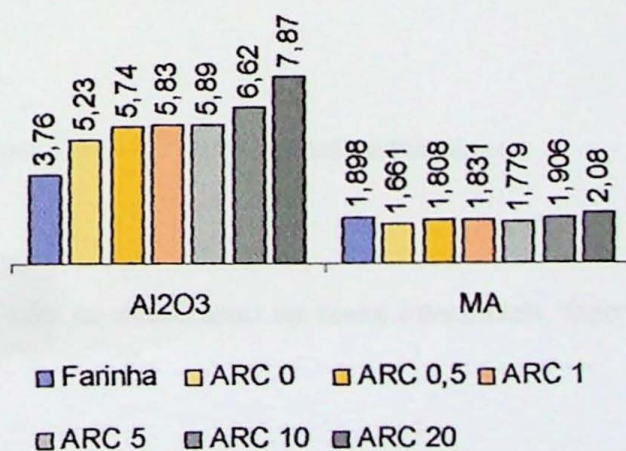
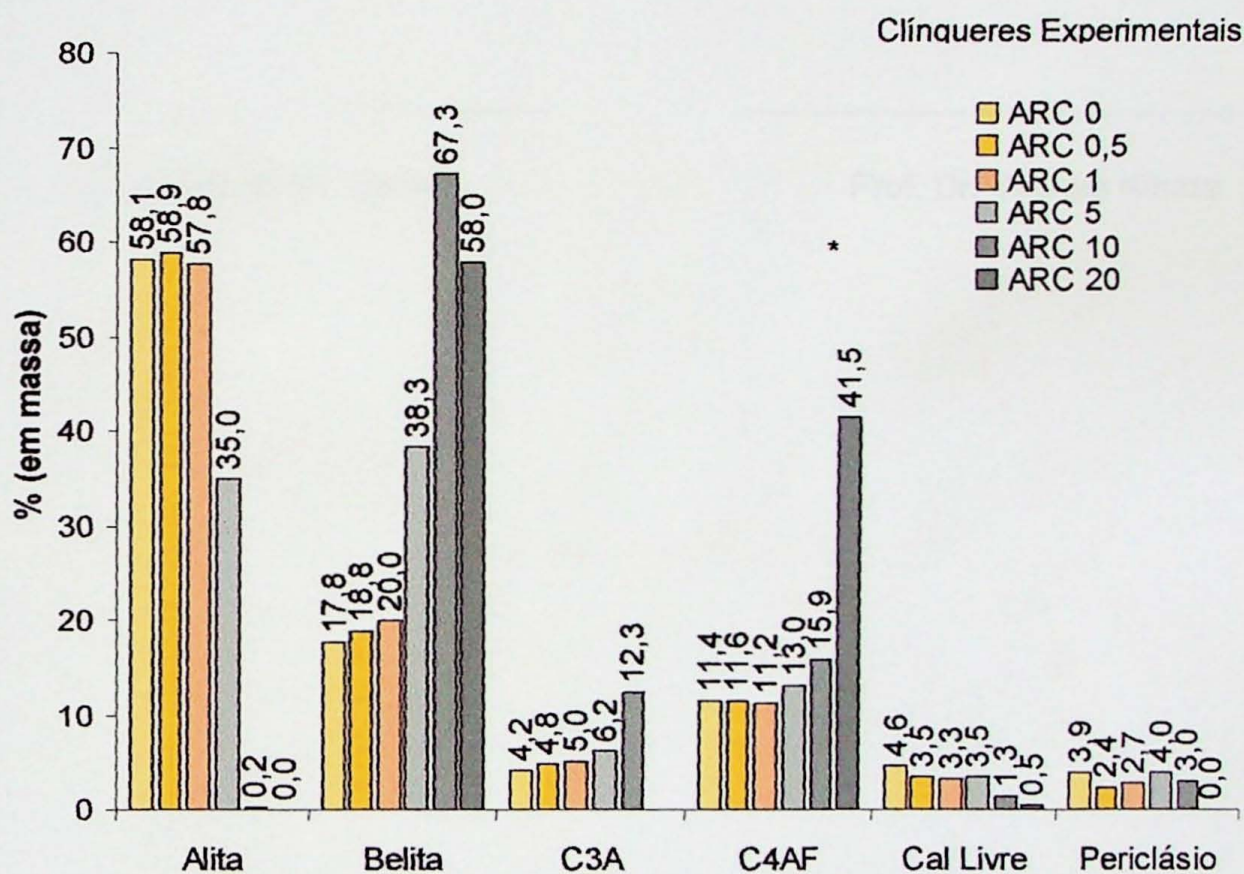


GRÁFICO 8: Porcentagem em massa dos constituintes mineralógicos dos clínques.



Notas:

C3A – Aluminatos tricálcicos; C4AF – Ferroaluminato tetracálcico

* – na amostra ARC 20 não se diferenciou as fases intersticiais, fazendo parte desta o C3A e o silicato de cálcio.

São Paulo, 12 de novembro de 2003

André Renato do Carmo

Prof. Dr. Yushiro Kihara
