

Alexandre Martins Barros

INFLUÊNCIA DO CdO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO,  
PbO E ZnO SOBRE O PROCESSO DE  
PRODUÇÃO DE CLÍNQUER DE  
CIMENTO PORTLAND

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para a  
obtenção do título de Doutor em  
Engenharia.

São Paulo

1999

Alexandre Martins Barros

INFLUÊNCIA DO CdO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO,  
PbO E ZnO SOBRE O PROCESSO DE  
PRODUÇÃO DE CLÍNQUER DE  
CIMENTO PORTLAND

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para a obtenção  
do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração:  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:  
Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

São Paulo  
1999

Dedico este trabalho ao meu pai **José Hélio de Barros** (Zim) e minha mãe **Ordaisa Martins** (Ita). Desta vez vocês não foram a fonte de financiamento desta pesquisa, mas com certeza foram a principal fonte de amor, carinho, segurança, incentivo e dedicação dispensados a mim, principalmente durante todo o período de realização e redação desta tese de doutorado.

Possuem as sereias arma mais fatal que seu canto:  
o silêncio...

É concebível que alguém possa ter escapado às  
suas canções; mas de seu silêncio, decerto  
jamais.

**Franz Kafka**

## AGRADECIMENTO

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, pela orientação, incentivo e profissionalismo.

Aos pioneiros do grupo de co-processamento: Denise C. R. Espinosa e Jefferson Caponero, cuja soma dos trabalhos possibilitou a criação de uma sólida estrutura de uma produtiva equipe de trabalho.

Aos técnicos e estagiários do Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP: Cecília Korber Gonçalves, César L. Calabrio, Claudia C. Scordamaglia, Fernanda Potomati, Mara e Sérgio S. R. Pereira, pela valorosa ajuda e brincadeiras, sem as quais a conclusão deste trabalho não seria possível.

Ao Celso Cláudio Perego, pelo bom humor e valorosas sugestões na realização do projeto da bancada experimental.

A todos os colegas da pós-graduação, em especial a Cleusa, Izabel, Kátia, Marcelo Martorano, e Rizomá .

Aos técnicos Danilo, Lívio, Marcia Ribeiro, e Paulão, pelo valoroso empenho em ajudar sempre que necessário.

Aos amigos Juan, Ângela e Maria Isabel, por tratarem meus pais como se fossem seus próprios pais.

Aos amigos Júlio César, Manuel, Marcela, José Roberto "Galinha" de Oliveira, Jean (Chefinho adorado), Paula, Antonio (Totico), Tatiana, Jacó (várias caronas), Alexandre (CD), Peri, Yoyo, Wilson Paulino, Alejandro, Erica, Adonias, Estefano, Wanderson, Macerlo (Carioca), Humberto (Paiakam), Manoel Enrique,

Teruo (Gueixo), Humberto, Cedric, Gustavo. Por terem sido companheiros em todos os instantes e por rirem de algumas de minhas piadas.

Ao amigo Milton Sérgio, e à Aninha, por não terem deixado virar "picolé" num obscuro banheiro suíço.

Aos colegas Alexandre Frugoli, Carlão, Casa Grande, Florisberto, Robertinho, Walter e Zezinho, por colaborar no dia a dia com valorosas dicas que moldaram minha didática atual.

À **FAPESP** pelo projeto de apoio à pesquisa, processo 97/4859-1.

# ÍNDICE

<b>RESUMO</b>	<b>X</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>XI</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2 INCINERAÇÃO</b>	<b>7</b>
2.1 INCINERADORES DO TIPO FORNOS ROTATIVOS	9
2.2 CO-PROCESSAMENTO	14
<b>3 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND</b>	<b>16</b>
3.1 HISTÓRICO	16
3.2 PRINCIPAIS FASES CONSTITUINTES DO CLÍNQUER DE CIMENTO PORTLAND	18
3.2.1 ALITA - SILICATO TRICÁLCICO ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 - 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{C}_3\text{S}$ )	20
3.2.2 BELITA - SILICATO DICÁLCICO ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{C}_2\text{S}$ )	22
3.2.3 ALUMINATO TRICÁLCICO ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}_3\text{A}$ )	24
3.2.4 FASE FERRITA - FERROALUMINATO DE CÁLCIO ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10} - 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{C}_4\text{AF}$ )	25
3.3 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DO CLÍNQUER	26
3.3.1 CÁLCULO DA MISTURA DA FARINHA	31
3.3.2 RELAÇÕES DE BOGUE	32
3.3.3 FORNO DE CIMENTO	33
3.3.4 INFLUÊNCIA DE ELEMENTOS MENORES NA FABRICAÇÃO DO CLÍNQUER DE CIMENTO PORTLAND	40
3.4 MATÉRIAS PRIMAS ALTERNATIVAS NA FABRICAÇÃO DO CLÍNQUER DE CIMENTO PORTLAND	41
3.4.1 ESCÓRIA DE ALTO-FORNO	41
3.4.2 CINZAS VOLANTES	42
3.4.3 LAMA VERMELHA	44
3.4.4 LAMA GALVÂNICA	45
<b>4 OBJETIVOS</b>	<b>47</b>
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>48</b>
5.1 MONTAGEM DO EQUIPAMENTO DE SIMULAÇÃO	49
5.2 PREPARAÇÃO DA CARGA	54
5.2.1 FARINHA	54
5.2.2 MISTURAS DE FARINHA E ÓXIDOS DE METAIS	55
5.2.3 MISTURAS DE FARINHA, ÓXIDOS DE METAIS E CLORETOS	56

<b>5.3</b>	<b>PREPARAÇÃO DOS BRIQUETES</b>	<b>57</b>
<b>5.4</b>	<b>ENSAIOS NO FORNO DE SIMULAÇÃO</b>	<b>58</b>
<b>5.5</b>	<b>ANÁLISE TÉRMICA</b>	<b>62</b>
5.5.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	63
5.5.2	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)	63
<b>5.6</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DO CLÍQUER</b>	<b>67</b>
5.6.1	ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO	69
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>70</b>
<b>6.1</b>	<b>FARINHA</b>	<b>70</b>
<b>6.2</b>	<b>EFEITO DAS ADIÇÕES DE Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>77</b>
<b>6.3</b>	<b>EFEITO DAS ADIÇÕES DE NiO</b>	<b>88</b>
<b>6.4</b>	<b>EFEITO DAS ADIÇÕES DE ZnO</b>	<b>96</b>
<b>6.5</b>	<b>EFEITO DAS ADIÇÕES DE PbO</b>	<b>107</b>
<b>6.6</b>	<b>EFEITO DAS ADIÇÕES DE CdO</b>	<b>119</b>
<b>6.7</b>	<b>EFEITO DAS ADIÇÕES DE CLORETOS</b>	<b>132</b>
	EFEITO DOS CLORETOS SOBRE O COMPORTAMENTO DO Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	134
	EFEITO DOS CLORETOS SOBRE O NiO	137
	EFEITO DOS CLORETOS SOBRE O ZnO	139
<b>6.8</b>	<b>ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO</b>	<b>143</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>144</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>147</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma dos materiais e resíduos gerados numa sociedade industrial [1].	2
Figura 2. Condições necessárias para a destruição completa de resíduos pelo processo de incineração.	9
Figura 3 Esquema demonstrando o incinerador do tipo forno rotativo com câmara de pós-combustão e locais de alimentação do forno. 1) Alimentação do resíduo sólido; 2) Alimentação de tonéis; 3) Sistema de injeção de ar primário; 4) Queimador de resíduos líquidos; 5) Lanças para injeção de resíduos líquidos e pastosos; 6) Câmara de combustão; 7) Motor para a rotação do forno; 8) Câmara de pós-combustão; 9) Injeção de resíduo aquoso; 10) Descarregamento das cinzas [].	10
Figura 4 Esquema de transporte da carga e dos gases dentro do incinerador. a) Carregamento com-corrente: O fluxo de gases (azul tracejado) apresenta o mesmo sentido do transporte dos resíduos (preto contínuo). b) Carregamento a contra corrente: O fluxo de apresenta sentido oposto ao do transporte dos resíduos [].	12
Figura 5. Esquema das reações que ocorrem em processos de fabricação de clínquer de cimento portland [15].	19
Figura 6 Estrutura do silicato tricálcico à temperatura ambiente: (a) plano basal, e (b) seção vertical ao longo da diagonal da célula hexágonal [20].	21
Figura 7. Transformações polimórficas observadas no $C_3S$ [12].	22
Figura 8. Transformações polimórficas observadas no $C_2S$ [12].	23
Figura 9. Estruturas cristalinas do $C_2S$ . Os átomos de cálcio são representados pelos círculos abertos, os pontos negros são átomos de silício e os triângulos são os tetraedros de $SiO_4^{4-}$ [12].	23
Figura 10. Estrutura cristalina do $C_4AF$ . Os átomos de cálcio são representados pelos círculos abertos, os tetraedros de $(Al,Fe)O_4$ pelos triângulos e os octaedros de $(Fe,Al)O_6$ pelos quadrados haxurados [12].	25
Figura 11. Esquema das reações que ocorrem na carga durante o processamento no forno de cimento [12] adaptada de [23].	26
Figura 12. Curva DTA obtida por Chromy de uma farinha. São representados as proporções de cada fase e composto durante as reações de clinquerização. Adaptado de [24].	28
Figura 13. Curva TTT para a decomposição do $C_3S$ puro [25].	29
Figura 14. Curvas de resfriamento contínuo da decomposição do $C_3S$ [27].	30
Figura 15. Fluxograma simplificado de uma fábrica de cimento.	34
Figura 16. Perfil térmico de um forno de cimento de via seca. A temperatura dos gases está representada pela linha tracejada e a da farinha pela linha contínua [13].	36
Figura 17. Temperaturas da carga e das paredes do forno na zona de clinquerização [13].	38
Figura 18. Visão geral do equipamento montado, No centro encontra-se o forno tubular (branco), à esquerda o sistema de condensação e à direita o sistema de injeção de gases e de retirada de amostras, Na prateleira inferior está o controlador do forno (azul).	51

Figura 19. Sistema de retirada de amostras e painel do controlador de fluxo de massa. Na parte superior nota-se a haste para retirada de amostras, as flanges, os dutos para entrada de gases na câmara e, também, os dutos para refrigeração da flange adjacente ao forno. Na parte inferior tem-se o painel e o controlador de fluxo de massa com as mangueiras para a entrada de gases.	52
Figura 20. Montagem do cadinho, amostrador e "dedo frio" durante o ensaio.	54
Figura 21. Figura esquemática do sistema de medida de um DTA [43].	64
Figura 22. Curva DTA típica onde são exemplificadas as reações de transformação de segunda ordem (I), reação endotérmica de fusão (II), reação endotérmica de decomposição (III) e reação exotérmica (IV) [43].	65
Figura 23. Desenho esquemático do STA marca NETZSCH modelo STA 409C [].	66
Figura 24. Curvas de DTA da carga pura (10°C/min). Observa-se a reação endotérmica de decomposição do carbonato de cálcio com início à 652,8°C e o início das reações de clinquerização à 1280°C.	71
Figura 25. Curvas de TGA e DTG da carga pura (10°C/min). A 652,8°C tem-se a decomposição do CaCO <sub>3</sub> com uma perda de massa de 35,5%.	71
Figura 26. Detalhe da curva de DTA mostrando as reações de clinquerização observadas na farinha (10°C/min).	72
Figura 27. Detalhe da curva DTA para a farinha com a segunda derivada da curva DTA. Destaca-se a inflexão em 1354,2°C durante o evento endotérmico iniciado à 1344,9°C.	73
Figura 28. Detalhe da curva DTA da farinha mostrando a deconvolução dos picos das reações de clinquerização.	74
Figura 29. Curva DTA do resfriamento da farinha (10°C/min). Nota-se um evento exotérmico associado à solidificação da fase líquida pela reação peritética formadora da fase C <sub>3</sub> A e C <sub>4</sub> AF.	75
Figura 30. Curvas TGA/DTG das misturas com adições de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10°C/min).	79
Figura 31. Curva DTA da amostra com 1,00% de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10°C/min).	80
Figura 32. Curvas de DTA (10°C/min.) obtidas para as misturas de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Pode-se observar que com o aumento do teor de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ocorre a inibição da reação de formação do C <sub>2</sub> S.	81
Figura 33. Entalpias de formação do C <sub>2</sub> S em função do teor de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	82
Figura 34. Efeito da adição de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sobre a entalpia na transformação polimórfica α <sub>H</sub> →α no C <sub>2</sub> S.	82
Figura 35. Influência do teor de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na entalpia de formação da fase líquida.	83
Figura 36. Efeito do teor de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sobre a temperatura de formação do C <sub>2</sub> S.	84
Figura 37. Detalhe da curva DTA referente ao ciclo de resfriamento à 10°C/min das amostras contendo adições de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	85
Figura 38. Curvas de TGA mostrando em detalhe a faixa de temperaturas após a decomposição do CaCO <sub>3</sub> .	86
Figura 39. Análise por EDS do material condensado no dedo frio para as amostras de misturas de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Pode-se observar que não houve condensação de compostos de cromo.	87

Figura 40. Curva DTA para a amostra com 1,00% de NiO. Foram localizadas apenas as reações normais de decomposição do $\text{CaCO}_3$ e as de clinquerização. _____	89
Figura 41. Curvas de DTA das amostras com NiO. Pode-se observar que o NiO afeta muito pouco as reações de clinquerização. _____	89
Figura 42. Influência do teor de NiO sobre as temperaturas de formação do $\text{C}_2\text{S}$ . _____	91
Figura 43. Influência do teor de NiO sobre as temperaturas de formação da fase líquida. _____	91
Figura 44. Influência do NiO sobre as temperaturas da transformação polimórfica do $\text{C}_2\text{S}$ . _____	92
Figura 45. Detalhe da curva DTA referente ao ciclo de resfriamento ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) das misturas com adições de NiO. _____	93
Figura 46. Influência das adições de NiO na temperatura de solidificação da fase líquida. _____	93
Figura 47. Curvas de TGA das misturas de NiO. A única perda de massa identificada é a relativa à decomposição do $\text{CaCO}_3$ . _____	94
Figura 48. Análise por EDS do material condensado no dedo frio para as amostras de misturas de NiO. _____	95
Figura 49. Curva DTA do ciclo de aquecimento ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) da amostra com 1,00%ZnO. _____	97
Figura 50. Curvas de DTA ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) para as misturas de ZnO. _____	98
Figura 51. Curva DTA ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) da mistura com 0,5% de ZnO onde foi aplicada a deconvolução dos picos das reações de clinquerização. _____	99
Figura 52. Comportamento da temperatura de fusão do $\text{C}_4\text{AF}$ em função do teor de ZnO. _____	100
Figura 53. Temperatura de fusão do $\text{C}_3\text{A}$ em função do teor de ZnO. _____	101
Figura 54. Temperatura de formação do $\text{C}_2\text{S}$ em função do teor de ZnO. _____	102
Figura 55. Temperatura da transformação polimórfica $\alpha_{\text{H}'} \rightarrow \alpha$ do $\text{C}_2\text{S}$ em função do teor de ZnO. _____	102
Figura 56. Curva DTA ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) do ciclo de resfriamento das misturas de ZnO. _____	103
Figura 57. Influência do teor de ZnO sobre as temperaturas de solidificação da fase líquida, $\text{C}_3\text{A}$ e do $\text{C}_4\text{AF}$ . _____	104
Figura 58. Curvas de TGA ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) para as adições de ZnO na faixa de temperaturas após a decomposição do $\text{CaCO}_3$ . _____	105
Figura 59. Análise por EDS do material condensado no dedo frio para as amostras de misturas com adições de ZnO. _____	106
Figura 60. Curva DTA ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) da mistura contendo 1,00% de PbO. _____	108
Figura 61. Curvas de DTA das misturas com adições de PbO ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ). _____	108
Figura 62. Influência das adições de PbO sobre a temperatura de formação do $\text{C}_2\text{S}$ . _____	109
Figura 63. Efeito do PbO sobre a temperatura de formação da fase líquida. _____	110
Figura 64. Influência do PbO sobre a temperatura da transformação polimórfica $\alpha_{\text{H}'} \rightarrow \alpha$ do $\text{C}_2\text{S}$ . _____	110
Figura 65. Curva DTA para o ciclo de resfriamento ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) para as amostras com adições de PbO. Observou-se que as adições de PbO não afetaram as reações de solidificação do $\text{C}_3\text{A}$ e da $\text{C}_4\text{AF}$ . _____	111

Figura 66. Curva de TGA do PbO puro. Pode-se observar a ocorrência de duas perdas de massa, uma à 260°C associada à perda de água de cristalização e outra à 930°C devido à evaporação do PbO. _____	112
Figura 67. Curvas de TGA das amostras com adições de PbO (10°C/min). _____	113
Figura 68. (A) Curvas de termogravimetria (10 °C/min) para as misturas contendo PbO, na região de evaporação do PbO. (B) Curva DTG da mistura com 1,00% de PbO. _____	114
Figura 69. Análise por EDS do material condensado no dedo frio para as misturas com adições de PbO. _____	115
Figura 70. Índice de retenção de PbO em função da porcentagem de PbO adicionado. _____	116
Figura 71. Curva DTA da mistura com 1,00% de CdO. _____	120
Figura 72. Curvas de DTA (10°C/min) das misturas com adições de CdO. _____	121
Figura 73. Efeito de adições de CdO na temperatura de formação do C <sub>2</sub> S. _____	121
Figura 74. Efeito de adições de CdO na temperatura de formação da fase líquida. _____	122
Figura 75. Efeito de adições de CdO na temperatura da transformação polimórfica $\alpha_{H'} \rightarrow \alpha$ do C <sub>2</sub> S. _____	122
Figura 76. Influência de adições de CdO na entalpia de formação da fase C <sub>2</sub> S. _____	123
Figura 77. Influência de adições de CdO na entalpia de formação da fase líquida. _____	124
Figura 78. Influência de adições de CdO na entalpia da transformação polimórfica $\alpha_{H'} \rightarrow \alpha$ do C <sub>2</sub> S. _____	124
Figura 79. Curvas de DTA do ciclo de resfriamento (10°C/min). O CdO não afetou as reações de cristalização do C <sub>3</sub> A e da ferrita. _____	125
Figura 80. Curva de TGA do CdO puro (10°C/min, patamar isotérmico à 1450°C por 10 minutos). _____	126
Figura 81. Curvas de TGA das amostras contendo CdO (10°C/min). _____	127
Figura 82. Curvas submetidas à suavização de termogravimetria (10°C/min) das misturas com adições de CdO. _____	127
Figura 83. Curva da primeira derivada das curvas de termogravimetria mostradas na Figura 82. _____	128
Figura 84. Índice de retenção do CdO no clínquer nos briquetes e nas curvas de termogravimetria. _____	129
Figura 85. Análise por EDS do material condensado no dedo frio. _____	130
Figura 86. Curva de termogravimetria da mistura contendo 0,60%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,10%NaCl. _____	134
Figura 87. Curva de termogravimetria da mistura contendo 0,70%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,10%KCl. _____	135
Figura 88. Espectro por EDS das amostras condensadas no "dedo frio" para os briquetes com adições de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com KCl (A) e adições de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com NaCl (B). _____	136
Figura 89. Curva de termogravimetria da mistura de 0,80%NiO + 0,10%NaCl. _____	137
Figura 90. Curva de termogravimetria da mistura de 0,80%NiO + 0,10%KCl. _____	138

- Figura 91. Espectro por EDS das amostras condensadas no "dedo frio" para os briquetes com NiO com KCl (A) e NaCl (B). \_\_\_\_\_ 139
- Figura 92. Curva de termogravimetria da mistura de 0,80%ZnO + 0,10%NaCl. 140
- Figura 93. Curva de termogravimetria da mistura de 0,80%ZnO + 0,10%KCl. 140
- Figura 94. Curva DTA da faixa de temperaturas de clinquerização da mistura de 0,80%ZnO + 0,10%KCl. \_\_\_\_\_ 141
- Figura 95. Espectro por EDS das amostras condensadas no "dedo frio" para os briquetes com ZnO com KCl (A) e NaCl (B). \_\_\_\_\_ 143

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Notação padrão adotada nos textos sobre química de cimento portland, onde os óxidos apresentam as seguintes abreviações [6 ; 12 ; 13 ; 15 ; ; ].	20
Tabela 2. Reações que ocorrem na farinha durante o aquecimento no forno de cimento [12 ; 13 ; 18 ; 21 ; 22 ; 23].	27
Tabela 3. Calor necessário para os processos por via seca e úmida [12].	35
Tabela 4. Zonas térmicas nos fornos de cimento [13].	37
Tabela 5. Parâmetros normais de operação de incineradores de resíduos perigosos e de fornos de cimento [31].	39
Tabela 6. Composição química (% em peso) de algumas cinzas volantes encontradas na indústria nacional [36].	43
Tabela 7. A composição da carga calculada pelas relações de Bogue foi: __	55
Tabela 8. Cargas utilizadas nos ensaios de simulação do processo de clinquerização com misturas de farinha e óxidos.	59
Tabela 9. Cargas utilizadas nos ensaios de simulação do processo de clinquerização com misturas de farinha, óxidos e cloretos.	60
Tabela 10. Amostras que foram submetidas aos ensaios de fluorescência de raios-X (FRX) e lixiviação.	68
Tabela 11. Temperaturas das reações do processo de clinquerização da farinha.	74
Tabela 12. Entalpias das reações determinadas pelas áreas dos picos das curvas de DTA da farinha.	76
Tabela 13. Concentração do cromo num clínquer que sofreu a adição de 0,55% de $Cr_2O_3$ [46].	77
Tabela 14. Efeito da adição de $Cr_2O_3$ na entalpia das reações de clinquerização.	81
Tabela 15. Temperaturas das reações de clinquerização em função do teor de $CrO_3$ .	84
Tabela 16. Entalpias e temperaturas de solidificação da fase líquida em função do teor de $Cr_2O_3$ .	85
Tabela 17. Resultados das análises químicas das amostras após ciclos térmicos no forno de simulação para as amostras com adições de $Cr_2O_3$ .	87
Tabela 18. Entalpia das reações de clinquerização para as misturas de $NiO$ .	90
Tabela 19. Análises químicas das amostras de clínquer contaminado com $NiO$ .	95
Tabela 20. Temperaturas das reações de clinquerização em função do teor de $ZnO$ .	100
Tabela 21. Análises químicas das amostras com adição de $ZnO$ após ciclos térmicos no forno de simulação.	105
Tabela 22. Resultados das análises químicas das amostras contendo $PbO$ após ciclos térmicos no forno de simulação.	115
Tabela 23. Concentrações de $PbO$ retido nos briquetes e nas amostras por TGA.	117

Tabela 24. Resultado químicas das amostras com adições de CdO após ciclos térmicos no forno de simulação. _____	129
Tabela 25. Resultado das análises químicas dos briquetes das misturas com adições de 0,60 de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,10 %NaCl e 0,70%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,10% KCl após ciclos térmicos no forno de simulação. _____	136
Tabela 26. Análises químicas dos briquetes após ciclos térmicos no forno de simulação, onde estão assinalados os teores preparados para as amostras. _____	138
Tabela 27. Análises químicas dos briquetes após a queima no forno de simulação, onde estão assinalados os teores preparados para as amostras. _____	142
Tabela 28. Resultados das análises químicas para os testes de lixiviação (concentrações em mg/l). _____	143

## RESUMO

Esta tese tem por objetivos determinar o comportamento dos óxidos de CdO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, PbO e ZnO puros e na presença de cloretos no processo de produção do clínquer de cimento portland, com vistas ao co-processamento de resíduos contendo esses compostos e a avaliação do clínquer produzido do ponto de vista da sua interação com o meio ambiente. A composição da mistura usada nesse trabalho foi planejada de forma a que se assemelhasse à composição de uma farinha usada em um forno de cimento real. Assim, através das relações de Bogue foi planejada uma mistura que apresentasse a seguinte proporções das fases constituintes do clínquer: 65% C<sub>3</sub>S; 15% C<sub>2</sub>S; 10% C<sub>3</sub>A; 10% C<sub>4</sub>AF. À essa "farinha" produzida foram adicionados 0,05 ; 0,10 ; 0,30 ; 0,50 ; 0,80 e 1,00 % dos óxidos contaminantes, e para as amostras de 0,80% ainda foram preparadas adições de NaCl e KCl para avaliar o efeito de adições de cloretos. Foram fabricados briquetes com essas misturas que foram submetidos à ciclo de aquecimento de 15 °C/min até 1450°C em forno de simulação. Os processos de clinquerização foram caracterizados por técnicas de análise térmica como análise termogravimétrica (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA). A incorporação dos óxidos foi avaliada tanto pela curva TG, como pela quantidade de contaminante presente no clínquer produzido determinada por fluorescência de raios-X. A estabilidade da incorporação foi avaliada por ensaios de lixiviação conforme a norma NBR 10.005. Os resultados mostram que todas as adições de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO e ZnO apresentaram, durante o ciclo de aquecimento, índice de 100% de incorporação. As amostras de PbO e CdO apresentaram evaporação durante o ciclo de aquecimento. As amostras de PbO apresentaram 100% de incorporação para a adição de 0,05%PbO, acima desse teor a incorporação cai até 50% para amostras até 1,00%PbO. O CdO apresentou incorporação de 100% para adições de até 0,30%CdO, e para teores acima de 0,50%CdO a incorporação cai para 50% até adição de 1,00%CdO. A avaliação da toxicidade pelos ensaios de lixiviação mostram que o clínquer produzido efetivamente incorpora os óxidos adicionados, ficando os mesmos totalmente inertes.



## ABSTRACT

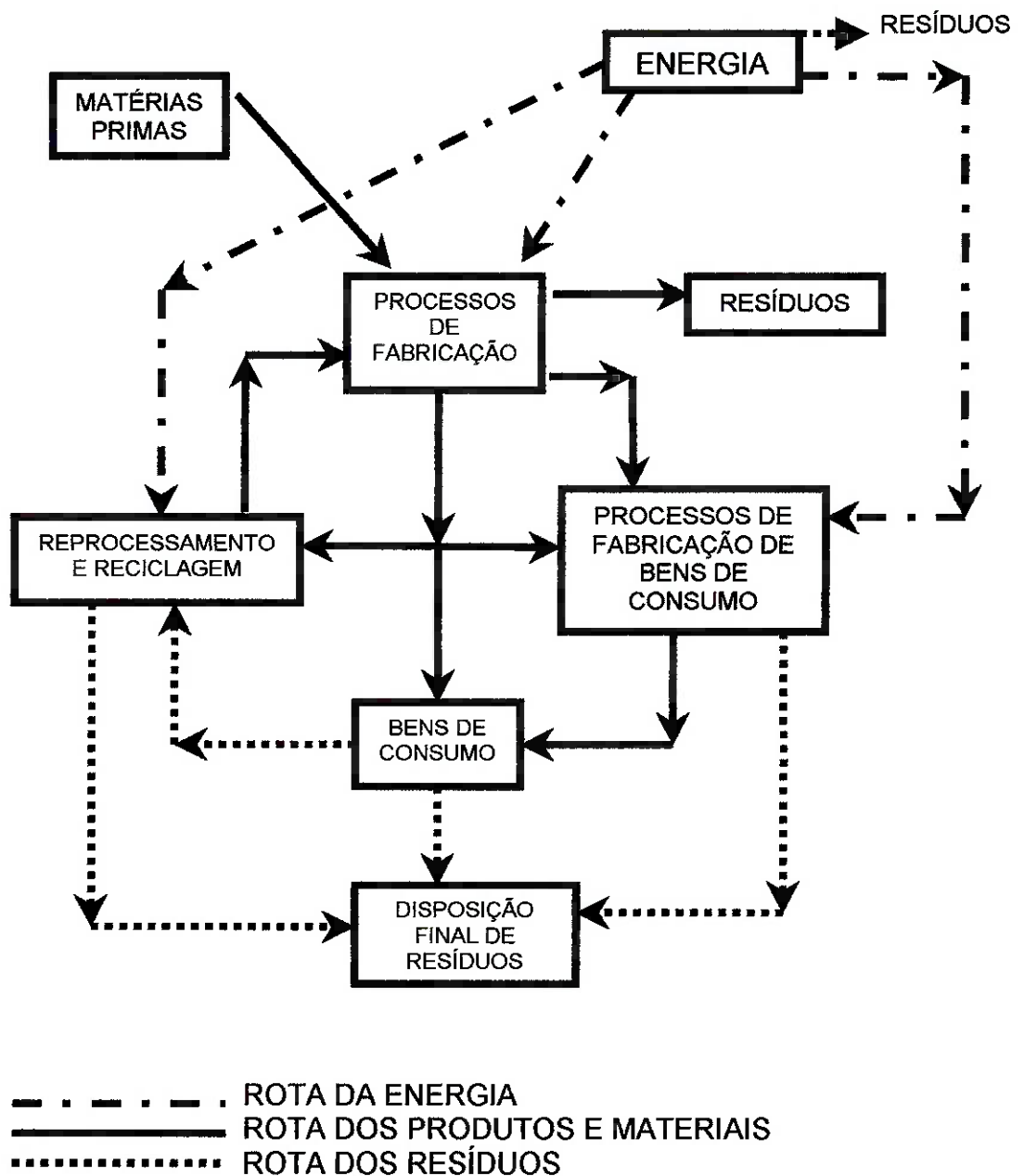
The objectives of this thesis were to determine the behavior of CdO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, PbO and ZnO, pure and in chloride presence, during Portland cement clinker production, focused on the co-processing of residues containing this compounds and the evaluation of the produced clinker by its interaction with the environment. The composition of the used mixture was planned to be similar to the composition of a raw meal used in real rotary cement kiln. In this way, using the Bogue equations, it was calculated a mixture that presented the follow proportions among the clinker phases: 65% C<sub>3</sub>S; 15% C<sub>2</sub>S; 10% C<sub>3</sub>A; 10% C<sub>4</sub>AF. To this produced "raw meal", it was added 0.05, 0.10, 0.30, 0.50, 0.80, 0.10% of the oxides. NaCl and KCl were added to the samples which contained 0.80% of oxides, to evaluated the chloride effect. Briquettes were produced with this mixtures and they were burned up to 1450°C with a heat rate of 15°C/min in the simulation furnace. The clinkerization processes were characterized by thermal analysis techniques, such as: thermogravimetric analyses (TG/DTG) and differential thermal analyses (DTA). The oxide incorporation was evaluated by TG curve and by the minor element content present in the clinker produced. The incorporation stability was evaluated by leaching tests performed concerning the NBR 10.005 standard. The results show that the samples with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO and ZnO additions presented, during the heating process, 100% of incorporation. The samples with PbO and CdO additions presented some evaporation during the heating process. The samples with PbO additions showed 100% of incorporation for the 0.05% addition, for increasing contents the incorporation decrease up to 50% for the sample with 1.00% addition. The samples with CdO additions showed 100% of incorporation for the samples up to 0.50% addition, for increasing contents the incorporation decrease to 50% for the samples with 1.00% addition. The toxicity evaluation done by the leaching tests showed that the clinker produced effectively incorporate the added oxides, being, the clinker produced, totally inert.

## 1 INTRODUÇÃO

A geração de resíduos está intimamente ligada a toda atividade humana mas com o início da industrialização o volume de resíduos sofreu um aumento vertiginoso. Historicamente, a geração de resíduos era relatada como indicação de evolução tecnológica da sociedade, sendo que a presença de altas chaminés emitindo fumaça negra era observada como o indício de grande desenvolvimento.

Na Figura 1 é mostrado um fluxograma esquemático das rotas dos materiais em uma sociedade industrial com a conseqüente geração de resíduos [1]. Esse esquema mostra que os resíduos são produzidos primeiramente pelos processos de fabricação, e em seguida pelo uso dos bens de consumo com o seu natural desgaste. Nas últimas décadas esse fluxograma ganhou a rota em que os resíduos são destinados ao reprocessamento e a reciclagem, rota essa não encontrada antes da consciência do desenvolvimento de políticas ambientais.

Apesar de resíduos industriais perigosos serem produzidos em larga escala desde o início da revolução industrial, somente após a década de 1970 iniciaram-se os estudos mais profundos a respeito dos efeitos nocivos dessas substâncias, com a conseqüente geração de leis que regulamentam sua disposição final [2]. Muito embora, inicialmente, cada nação adotasse critérios próprios para designar resíduos perigosos, em 1976, com o primeiro tratado internacional de resíduos tóxicos, foi padronizado o conceito de resíduos tóxicos perigosos [2].



**Figura 1.** Fluxograma dos materiais e resíduos gerados numa sociedade industrial [1].

Mesmo assim, o termo resíduos tóxicos perigosos apresenta variações conforme a região onde é gerado. Para certos países, esse termo é designado para resíduos que apresentam características especiais de dificuldade de eliminação ou toxicidade. Nos EUA e na Alemanha, este termo designa resíduos que

simplesmente não podem ser dispostos em aterros sanitários municipais [2]. Na Dinamarca, a definição é para resíduos que necessitam de tratamento específico para sua eliminação [2].

No Brasil, resíduos industriais são definidos como produtos indesejáveis produzidos por processos de manufatura, de tratamento superficial ou por equipamentos de controle de poluição, que não podem ser descartados diretamente na rede pública de esgoto, e que exigem soluções economicamente inviáveis pela melhor tecnologia existente [3].

Assim, a política de disposição final e de trato de resíduo torna-se uma característica regional. No Brasil, o trato do resíduo, ou seja o seu manuseio, acondicionamento, armazenamento, coleta, transporte e disposição final são definidos pela classificação que esse recebe através de um conjunto de normas editadas pela ABNT [3]:

NBR 10004 – RESÍDUOS SÓLIDOS	– CLASSIFICAÇÃO
NBR 10005 – LIXIVIAÇÃO DE RESÍDUOS	– PROCEDIMENTO
NBR 10006 – SOLUBILIZAÇÃO DE RESÍDUOS	– PROCEDIMENTO
NBR 10007 – AMOSTRAGEM DE RESÍDUOS	– PROCEDIMENTO

A norma NBR 10004 classifica os resíduos em três classes [4]:

Classe I	– Perigosos
Classe II	– Não inertes
Classe III	– Inertes

A destinação final dos resíduos está diretamente ligada à sua respectiva classificação. O destino final apresenta atualmente as seguintes rotas principais: aterros sanitários, incineração, solidificação em cimento e, mais recentemente, a incineração em fornos industriais.

Durante muitos anos o descarte de resíduos em aterros sanitários foi a única rota adotada. Mesmo a incineração era vista como apenas um método de redução de volume do resíduo, com a única função de aumentar a capacidade desse aterros.

Assim, o descarte indiscriminado de resíduos tóxicos por anos seguidos provocou episódios lamentáveis do ponto de vista ambiental, como o caso de "Love Canal", que ficou conhecido como um símbolo de contaminação ambiental por resíduos tóxicos. A região de "Love Canal" foi usada durante o período entre 1940 e 1950, principalmente pela Hooker Chemical Co. [2], como local para o descarte indiscriminado de resíduos industriais perigosos. A partir da década de 1960, o local onde estava localizado o antigo aterro sanitário começou a ser urbanizado, com a construção de uma comunidade com centenas de casas [2].

Na década de 1970, um odor forte começou a assolar a região. Esse odor causava náuseas e ardência nos olhos aos moradores. Pesquisas nessa região mostraram que pelo menos uma centena de enfermidades atacavam os moradores daquela comunidade, principalmente as crianças. A dioxina foi identificada como sendo o principal contaminante. A agência ambiental americana (EPA) declarou a região como imprópria para ser habitada, e até hoje a região passa por um longo processo de descontaminação.

Isto fez com que a política de descarte de resíduos em aterros fosse totalmente revista, com um aumento rigoroso na classificação do tipo de resíduo que pode ser descartado diretamente em aterros.

Outra técnica adotada, é a de inertizar os resíduos. Essa metodologia consiste em transformar um resíduo classe I (perigoso) em um classe III (inerte). Para isto os resíduos são encapsulados em uma matriz de cimento, vidro ou cerâmica. Atualmente, a matriz mais usada é o cimento, pois além de ser a mais fácil de ser utilizada, é a que apresenta menores custos.

No encapsulamento, o resíduo e o cimento são misturados até formarem uma mistura homogênea e em seguida executa-se a hidratação. As reações de cura do cimento tratam de fixar os compostos do resíduo incorporando-os às fases hidratadas. A estabilidade dos compostos formados é verificada através de testes de lixiviação. Neste método, o resíduo não deixa de existir, sendo apenas transformado, portanto, ainda deve ser destinado a aterros sanitários [5].

A incineração também não apresenta uma solução definitiva, já que os resíduos tratados por este método sofrem principalmente uma redução de volume pela destruição da parte orgânica e evaporação da água. Além disso, há a geração de cinzas no processo, que representa a parte inorgânica do resíduo formada basicamente por metais. Esses são oxidados durante a combustão formando um resíduo que, de uma forma geral, deve ser descartado com cuidado, pois houve a concentração de elementos que estavam a princípio diluídos.

À partir da década de 1970, passou-se a executar a filosofia da co-incineração ou co-processamento, que consiste no uso de processos industriais que utilizem altas temperaturas para a eliminação de resíduos. A

grande vantagem é que neste caso a cinza gerada é incorporada ao produto final, onde as cinzas ficam encapsuladas ao produto não havendo mais a necessidade de descarte [6]. Os processos industriais que se enquadram nessas características são os alto fornos, fornos de produção de vidros, aciarias elétricas, fornos de produção de cal virgem e os fornos de produção de cimento [3].

Entretanto, o co-processamento de resíduos é aceito principalmente para a eliminação de resíduos que possam fornecer algum ganho energético ao processo, como forma de substituir combustíveis convencionais. Isto limita o uso deste método somente a resíduos orgânicos. Mas resíduos inorgânicos podem conter elementos que entrariam no processo como aditivos fornecendo propriedades não encontradas no produto final.

## 2 INCINERAÇÃO

A incineração, como técnica de eliminação de resíduos, é uma prática com aproximadamente 100 anos, quando o primeiro "destructor" foi instalado na cidade de Nottingham, Inglaterra [7]. Os incineradores sempre foram associados a instalações que emitiam forte odor e uma fumaça preta característica [7].

A princípio, a incineração visava unicamente a redução do volume dos resíduos, para aumentar a capacidade dos aterros industriais [1]. Atualmente, a incineração tem como meta principal a eliminação de resíduos tóxicos ou perigosos, provocando a sua combustão, gerando produtos inertes, resíduos minerais e gases [8]. Entretanto, conforme o tipo de resíduo a ser incinerado, há como parte dos produtos gerados na incineração gases indesejáveis como  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{SO}_2$ .

Incineradores são basicamente reatores com câmaras de alta temperatura e atmosferas extremamente oxidantes. Para que a completa oxidação/destruição dos resíduos possa ocorrer devem-se controlar de forma criteriosa as condições de combustão, os fatores que devem ser controlados são [2 ; 8]:

**Quantidade de oxigênio disponível na câmara de combustão.** Deve-se garantir que existe oxigênio suficiente para a total oxidação dos resíduos.

**Turbulência.** Tem-se que garantir a constante mistura entre os resíduos e o oxigênio.



**Temperatura de combustão.** É necessário manter o sistema numa temperatura tal que se possa garantir a total degradação dos compostos orgânicos.

**Tempo de residência dos compostos na temperatura de combustão.** Os resíduos devem permanecer na região de alta temperatura por tempo suficiente para a sua total destruição, para isso deve-se observar a cinética de oxidação dos compostos. A permanência dos compostos a altas temperaturas em tempos insuficientes provoca a formação de perigosos produtos de combustão incompleta, que devem ser controlados constantemente para a perfeita eliminação dos resíduos.

A Figura 2 mostra um esquema das condições, anteriormente mencionadas e explicadas, para a destruição completa dos resíduos durante o processo de incineração.

Assim, todos esses quatro elementos devem ser continuamente controlados, a não atenção a apenas um deles resulta na eliminação incompleta do resíduos, o que pode acarretar a geração de perigosos produtos de combustão incompleta como dioxinas e furanos. Para que todas essas condições possam ser alcançadas, para os diferentes tipos e formas físicas dos resíduos, foram desenvolvidos incineradores de diferentes configurações. São quatro os tipos mais comuns de incineradores: de injeção líquida, fornos rotativos, leito fixo e de leito fluidizado [7].

Nesse estudo iremos nos concentrar nos incineradores do tipo forno rotativo por serem os que mais se assemelham aos fornos de cimento, por sinal, esses incineradores foram inspirados nos fornos de calcinação para a produção de cal virgem [8].

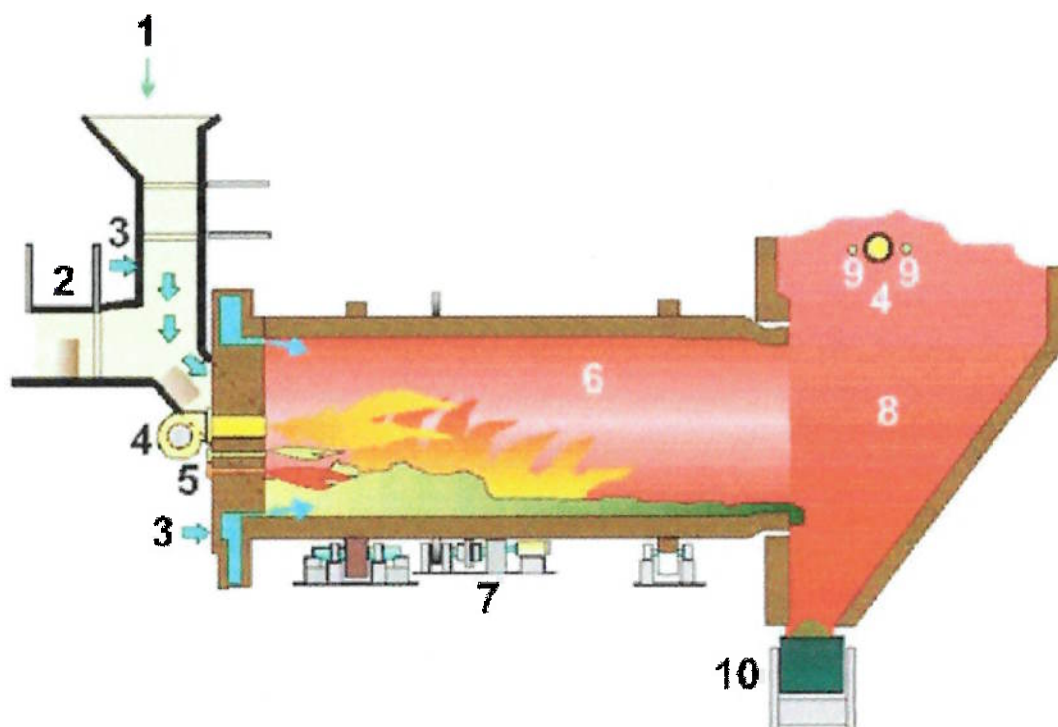


**Figura 2.** Condições necessárias para a destruição completa de resíduos pelo processo de incineração.

### **2.1 INCINERADORES DO TIPO FORNOS ROTATIVOS**

Incineradores do tipo forno rotativo foram inspirados nos fornos de fabricação de cal virgem [8]. Devido à versatilidade deste tipo de incinerador, atualmente ele corresponde a 70% dos equipamentos de incineração instalados nos EUA [2].

O esquema de funcionamento desse equipamento é mostrado na Figura 3 [9], ele consiste em um cilindro de aço revestido de material refratário e isolante montado sobre um sistema de rolamentos que impõe uma rotação de 0,5 até 2 rotações por minuto, com inclinação de 1° a 2° [8]. A carga é transportada pelo rolamento ao longo do comprimento do forno.

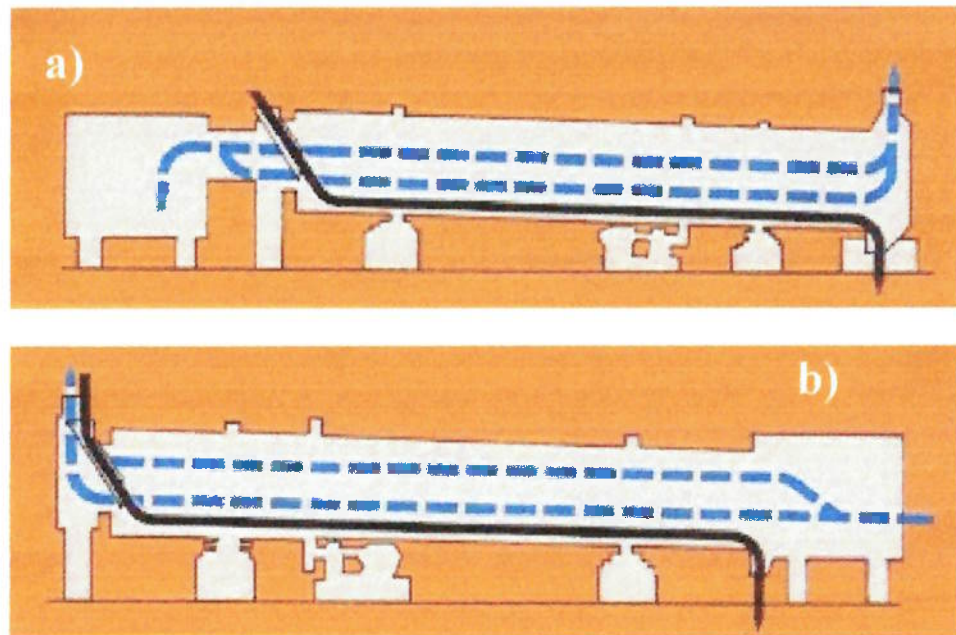


**Figura 3** Esquema demonstrando o incinerador do tipo forno rotativo com câmara de pós-combustão e locais de alimentação do forno. 1) Alimentação do resíduo sólido; 2) Alimentação de tonéis; 3) Sistema de injeção de ar primário; 4) Queimador de resíduos líquidos; 5) Lanças para injeção de resíduos líquidos e pastosos; 6) Câmara de combustão; 7) Motor para a rotação do forno; 8) Câmara de pós-combustão; 9) Injeção de resíduo aquoso; 10) Descarregamento das cinzas [9].

Neste tipo de incinerador pode-se tratar resíduos líquidos, sólidos e pastosos com poder calorífico superior a 2.300 kJ/kg. Esse equipamento opera em temperaturas de 815°C a 1.650°C [2 ; 7 ; 8]. Em conjunto com a carga é introduzido geralmente óxido de cálcio para a neutralização de eventuais vapores ácidos gerados durante a queima [7 ; 8].

Os resíduos sólidos podem ser introduzidos em com-corrente, com a carga introduzida junto à zona quente, ao lado da fonte de energia. Assim a carga é submetida a uma velocidade de aquecimento extremamente elevada e segue

em paralelo aos gases resultantes da combustão no queimador. Outra forma é a introdução dos resíduos na zona fria, com a carga caminhando em direção à zona quente. Nesse caso os resíduos caminham num fluxo contrário aos dos gases gerados na combustão do queimador, sofrendo um ciclo térmico de aquecimento que depende do perfil térmico do forno. Essa configuração é chamada de carregamento a contra corrente. A Figura 4 mostra um esquema de carregamento e transporte com-corrente e contra-corrente da carga sólida em um incinerador do tipo forno rotativo. A configuração com-corrente é indicada para resíduos que apresentam poder calorífico entrando como fonte energética do forno. O carregamento em contra-corrente é indicado para resíduos que não apresentam poder calorífico e elevada umidade, pois com o aquecimento gradual o resíduo é secado garantindo o controle de temperatura da zona quente, o carregamento em contra corrente apresenta as melhores condições de turbulência mas apresenta também uma maior dificuldade de controle de emissão de particulados [8].



**Figura 4** Esquema de transporte da carga e dos gases dentro do incinerador. a) Carregamento com-corrente: O fluxo de gases (azul tracejado) apresenta o mesmo sentido do transporte dos resíduos (preto contínuo). b) Carregamento a contra corrente: O fluxo de gases apresenta sentido oposto ao do transporte dos resíduos [10].

O tempo de residência do resíduo no forno é diretamente proporcional ao comprimento do forno e à rotação. A geometria do forno impõe todas as características de processo ao equipamento [7 ; 8]. Geralmente, o forno rotativo é caracterizado pela relação comprimento/diâmetro (C/D) do cilindro, sendo que essa relação está entre 2 e 10. A relação C/D e a velocidade de rotação do forno são elementos fundamentais para determinar o tipo de resíduo que pode ser processado. Altos valores para a relação C/D resultam em baixas velocidades de rotação, fornos com essa característica podem ser usados para destruição de resíduos que exijam elevados tempos de residência para a completa combustão [8].

No forno rotativo, a turbulência da carga é garantida pela rotação do forno. Com o movimento de rotação a carga apresenta uma constante agitação pelo rolamento ao longo do percurso no forno. O volume que a carga ocupa é de cerca de 20% do volume total do forno [7].

O tempo de retenção do material sólido no forno é dado pela equação[8]:

**Equação 1**

$$\theta = \frac{0,19C}{NDS}$$

Onde:  $\theta \Rightarrow$  tempo de retenção da carga no forno (min).

$C \Rightarrow$  comprimento do forno (m).

$N \Rightarrow$  velocidade de rotação do forno (rpm).

$D \Rightarrow$  diâmetro do forno (m).

$S \Rightarrow$  inclinação do forno (m/m).

Muitas vezes o perfil térmico do forno rotativo não garante um tempo de residência suficientemente longo para a destruição dos compostos gasosos resultantes da queima. Neste caso, os incineradores são acrescidos de câmaras de pós-combustão [7] logo na saída dos gases e de sólidos, conforme mostrado na configuração do incinerador da Figura 3. Com estas câmaras garante-se que os componentes gasosos são completamente destruídos pelo aumento do tempo de residência dos compostos gasosos as altas temperaturas.

Esta configuração de forno permite a incineração de praticamente todos os tipos de resíduos existentes. Têm-se resíduos sólidos ou pastosos introduzidos

diretamente ao forno como carga sólida, queimadores específicos para os resíduos que apresentam poder calorífico. Para resíduos líquidos sem poder calorífico ou resíduos que apresentem reações endotérmicas (consumidoras de calor), colocam-se queimadores de combustível auxiliar para evitar a queda da temperatura do forno. Portanto, não é incomum a eliminação de resíduos clorados, como PVC, e de compostos usados antigamente em guerra química como o gás mostarda, em incineradores de fornos rotativos [7 ; 8].

## **2.2 CO-PROCESSAMENTO**

Co-incineração ou co-processamento consiste no uso de processos industriais que fazem uso de altas temperaturas, para a eliminação de resíduos, ou como fonte auxiliar de energia, ou para resíduos inorgânicos, como matéria-prima do processo. Os processos que se enquadram nessa categoria são [3]:

Fornos de cimento.

Fornos de cal.

Fornos de coqueria.

Alto fornos.

Fornos de fusão e refino de minérios.

A grande vantagem deste processo é a não geração de cinzas, já que estas são incorporadas ao produto final, além de não ser observado aumento na emissão de poluentes, uma vez que estes processos apresentam naturalmente equipamentos de controle de emissão de poluentes, que limitam a emissão a valores muito restritos.

A prática do co-processamento em fornos de cimento é aplicada desde a década de 1970 [6]. O processo de fabricação de cimento é provavelmente o processo que melhor se adaptou à prática do co-processamento, isto devido à grande semelhança entre o forno de cimento e o incinerador rotativo, que por sinal foi inspirado nos fornos de cimento e de cal [8].

Nos próximos capítulos serão tratados detalhadamente os processos de fabricação de cimento portland e o processo de incineração de resíduos em fornos de cimento.



### 3 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

#### 3.1 HISTÓRICO

Desde o início das obras de engenharia civil, houve a busca de um material que proporcionasse adesão e impermeabilidade aos elementos da construção. Os egípcios usavam a argila do rio Nilo para promover a ligação entre as pedras de suas construções [11], este material somente poderia ser usado devido à baixíssima quantidade de chuvas da região, já que ele não apresenta nenhuma resistência à umidade [11].

Gregos e romanos usavam depósitos de material vulcânico de granulação muito fina misturados com cal e areia. Esta mistura resultava num material que não suportava grandes esforços mecânicos, mas apresentava resistência à ação da água, tempos úmidos e ao sal [11]. Os gregos extraíam o material vulcânico da Ilha de Thera, enquanto os romanos de diferentes pontos próximos à Baía de Nápoles [11]. Dos pontos de extração, o material que apresentava a melhor qualidade era o extraído próximo à cidade de Pozzoli ou Pozzuoli (em latim Puteoli), surgindo assim o termo pozzolana [11]. A atual definição de material pozolânico é de materiais com elevados teores de  $\text{SiO}_2$  e freqüentemente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que apresentam grande reatividade com a água e com o  $\text{CaO}$  formando fases hidratadas que apresentam propriedades mecânicas e resistência à ação de agentes químicos [11 ; 12].

O termo cimento portland aparece oficialmente na patente inglesa número 5022 de 21 de outubro de 1824 de Joseph Aspdin [11]. Este termo foi

aplicado a esse material porque na época, a rocha extraída na ilha de Portland, era conhecida pela sua grande resistência e durabilidade. Ocorre que o aglomerante hidráulico obtido por Aspdin era visualmente muito semelhante a essa rocha, e para associar seu material à idéia de durabilidade e altas propriedades mecânicas ele o denominou de “cimento portland” [11].

Aspdin calcinava rocha calcária, geralmente usada na época para reparar estradas, misturava a cal com argila, moía até formar um pó fino e formava uma lama com a adição de água para promover a perfeita homogeneização [11]. Em seguida essa mistura era novamente submetida a queima em forno vertical e o produto moído até formar um pó fino [11].

Os primeiros fornos de cimento eram verticais [11 ; 13]. O moderno processo de fabricação de cimento teve início provavelmente em 1877, na Inglaterra, com o início de operação do primeiro forno rotativo. Muito embora, o primeiro forno rotativo bem sucedido teve sua patente requerida na Inglaterra em 1885 [13]. Este forno apresentava uma produtividade muito superior à dos fornos verticais, pois os fornos rotativos apresentam um processo de carregamento contínuo da carga, ao contrário dos fornos verticais que operam por batelada.

O cimento portland atual é um produto que pouco se assemelha com o cimento patenteado por Aspdin. A definição de cimento portland pela ABNT é de “um aglomerante hidráulico produzido pela moagem do clínquer , que consiste essencialmente de silicatos de cálcio hidráulicos, usualmente com uma ou mais formas de sulfato de cálcio como um produto de adição”[14].

O clínquer é um material obtido através da mistura de calcário, argila e se necessário, adições de minério de ferro e bauxita, fornecendo uma mistura de

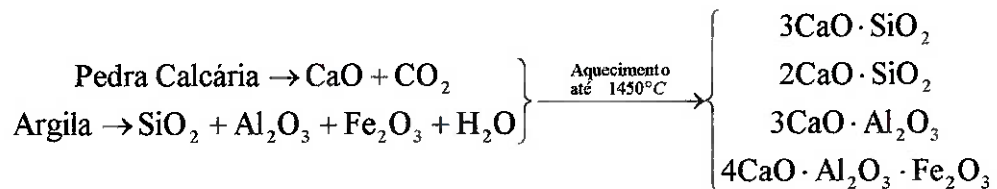
óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) denominada “farinha”. Esta mistura é aquecida até  $1450^\circ\text{C}$  formando um material sinterizado em nódulos de 5 a 25 mm de diâmetro composto de silicatos de cálcio que apresentam grande reatividade com a água [12 ; 15 ; 16]. O clínquer então é moído até obter-se partículas menores de  $75\ \mu\text{m}$  de diâmetro e sofre adições de até no máximo 6% de gipsita ou sulfato de cálcio para o controle das reações iniciais de hidratação gerando então o cimento portland comum [15 ; 16].

O cimento é o componente principal do concreto, que pode ser definido como sendo um compósito de areia e pedra britada em uma matriz de cimento [17 ; 15]. O concreto é o principal material de construção que existe, sendo que são produzidos 1 tonelada de concreto por ano para cada habitante da Terra, que torna esse material o segundo produto mais consumido pela raça humana, perdendo somente para a água [17 ; 15].

### **3.2 PRINCIPAIS FASES CONSTITUINTES DO CLÍNQUER DE CIMENTO PORTLAND**

A carga de um forno de cimento portland é formada essencialmente de uma mistura de pedra calcária (fonte de  $\text{CaO}$ ) e de argila (fonte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Essa mistura é submetida a um ciclo térmico em um forno rotativo no qual é aquecida até a temperatura de  $1450^\circ\text{C}$ . Durante este ciclo, a carga sofre fusão parcial e a formação de óxidos de cálcio complexos, as reações que ocorrem

durante o processo de clínquerização estão esquematizadas na Figura 5. O produto sinterizado recebe a denominação de clínquer, que após ser moído e receber adições de gipsita ou sulfato de cálcio gera o cimento portland.



**Figura 5. Esquema das reações que ocorrem em processos de fabricação de clínquer de cimento portland [15].**

O cimento portland apresenta quatro fases principais denominadas por: alita, belita, aluminato tricálcico (fase aluminato) e ferroaluminato de cálcio (ferrita), e em pequenas quantidades, óxido de cálcio livre e óxido de magnésio livre [12 ; 13 ; 15].

Um clínquer de cimento portland típico apresenta a seguinte composição [12 ; 16]:

CaO(%)	67,00	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	5,00
SiO <sub>2</sub> (%)	22,00	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3,00
Componentes menores(SO <sub>3</sub> , MgO, etc.)(%)			3,00

O estudo do cimento portland criou uma notação química própria com os óxidos recebendo as abreviações mostradas na Tabela 1.

**Tabela 1. Notação padrão adotada nos textos sobre química de cimento portland, onde os óxidos apresentam as seguintes abreviações [6 ; 12 ; 13 ; 15 ; 18 ; 19].**

Óxidos	Abreviação	Compostos	Abreviação
CaO	C	3CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S
SiO <sub>2</sub>	S	2CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF

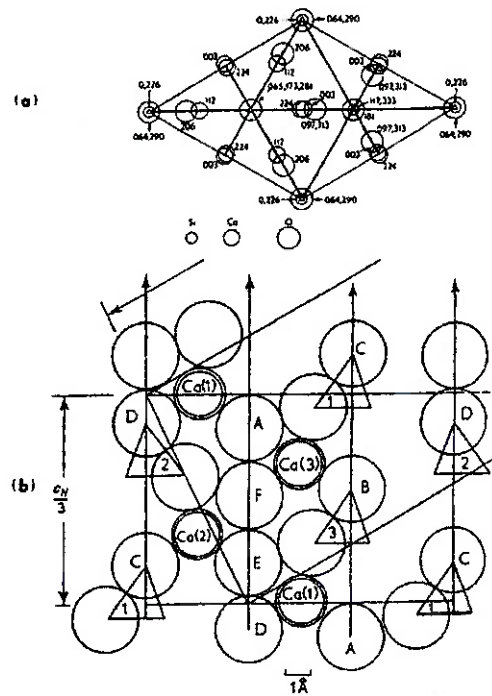
Assim, apesar de se adotar a notação abreviada é comum observar em textos o uso da notação química comum com a notação abreviada, dessa forma, os textos podem representar a fase alita ou silicato tricálcico como: 3CaO.SiO<sub>2</sub>, Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> ou C<sub>3</sub>S. E a reação de formação dessa fase como:



### 3.2.1 ALITA - SILICATO TRICÁLCICO (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> - 3CaO.SiO<sub>2</sub> - C<sub>3</sub>S)

O C<sub>3</sub>S puro apresenta uma composição de 73,70% de CaO e 26,30% de SiO<sub>2</sub>, onde alita é a denominação que o C<sub>3</sub>S recebe no clínquer, e geralmente contém de 3 a 4% de elementos em solução sólida [12]. A alita é a fase mais importante do cimento portland comum, constituindo de 50-70%, sendo a fase que apresenta as melhores propriedades mecânicas após 28 dias de hidratação [12].

À temperatura ambiente, o  $C_3S$  apresenta uma estrutura triclínica, Figura 6, com estrutura R3m [20]. Essa estrutura pode ser construída a partir dos íons  $Ca^{2+}$ , tetraedros de  $SiO_4^{4-}$  e  $O^{2-}$ .

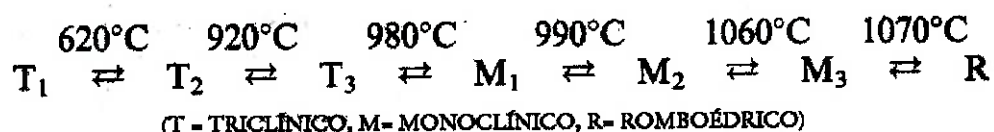


**Figura 6** Estrutura do silicato tricálcico à temperatura ambiente: (a) plano basal, e (b) seção vertical ao longo da diagonal da célula hexágono [20].

A estrutura triclínica do  $C_3S$  apresenta a particularidade de ter um arranjo planos de belita  $C_2S$  separados por planos de  $CaO$ . Esta conformação pode explicar a decomposição do  $C_3S$  em  $C_2S+CaO$  temperaturas inferiores a  $1250^{\circ}C$  [18].

Na estrutura, os íons de oxigênio têm a tendência a se concentrarem preferencialmente em um dos lados dos íons de cálcio. Isso provoca desordem na estrutura resultando em um reticulado cristalino com elevada energia de estrutura e, conseqüentemente, elevada reatividade [21].

A alita apresenta seis transformações polimórficas, que implicam em pequenas distorções da estrutura ideal do  $C_3S$ . Cada transformação polimórfica afeta os sítios de íons de  $Ca^{2+}$  alterando a coordenação entre esses íons e os átomos de oxigênio do tetraedro de  $SiO_4^{4-}$  [12].



**Figura 7.** Transformações polimórficas observadas no  $C_3S$  [12].

### 3.2.2 BELITA - SILICATO DICÁLCICO ( $Ca_2SiO_4 - 2CaO.SiO_2 - C_2S$ )

É a segunda fase mais importante do cimento portland, constituindo de 15 a 30% do clínquer [12]. Devido a solução sólida formada por outros componentes do clínquer, a forma cristalina  $\beta$  é a que prevalece. A reação de hidratação é lenta contribuindo muito pouco em termos de propriedades mecânicas nos primeiros 28 dias, mas experiências com alita e belita puras mostraram que, após um ano de hidratação, essas duas fases apresentam propriedades mecânicas similares [12].

O  $C_2S$  apresenta cinco formas cristalinas. Essas transformações polimórficas, Figura 8, foram determinadas tanto por DTA quanto por difração de raios-X. As estruturas podem ser esquematizadas com arranjos de íons  $Ca^{2+}$  e tetraedros de  $SiO_4^{4-}$ .

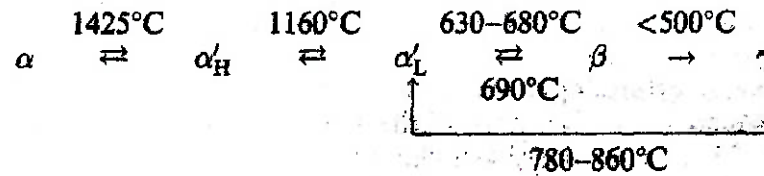


Figura 8. Transformações polimórficas observadas no  $\text{C}_2\text{S}$  [12].

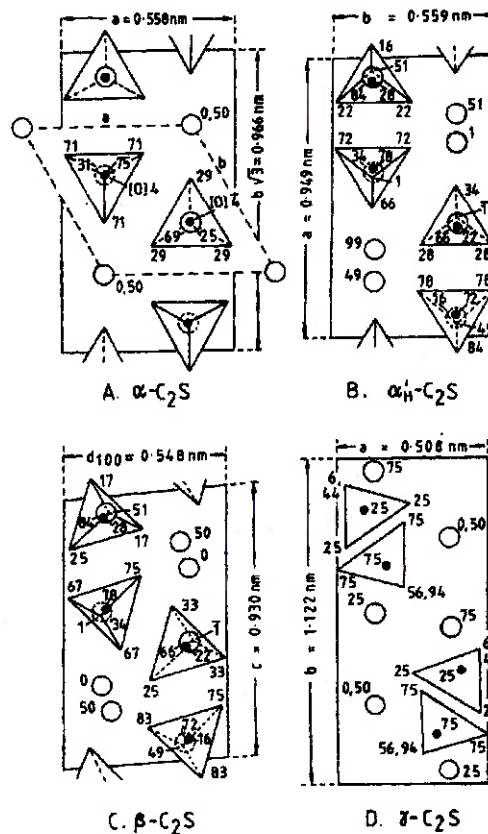


Figura 9. Estruturas cristalinas do  $\text{C}_2\text{S}$ . Os átomos de cálcio são representados pelos círculos abertos, os pontos negros são átomos de silício e os triângulos são os tetraedros de  $\text{SiO}_4^{4+}$  [12].

As transformações  $\beta \rightarrow \gamma$  e  $\gamma \rightarrow \alpha'_{\text{L}}$  são irreversíveis e implicam em rotação dos tetraedros de  $\text{SiO}_4^{4+}$ . Estas transformações ( $\beta \rightarrow \gamma$  e  $\gamma \rightarrow \alpha'_{\text{L}}$ ) promovem uma variação volumétrica de 13%, que pode provocar a quebra dos nódulos de clínquer formados com a geração de um pó muito fino [18].



A transformação  $\alpha'_H \leftrightarrow \alpha'_L$  é uma transformação de segunda ordem, ou seja, como não há calor envolvido em curvas de DTA/DSC esta transformação não gera picos, mas apenas uma mudança no patamar da linha base.

A transformação  $\alpha' \leftrightarrow \beta$  é uma transformação de primeira ordem caracterizada principalmente pela mudança nas ligações Ca-O, causando variação no número de coordenação dos átomos de Ca [18].

A transformação  $\alpha \leftrightarrow \alpha'_H$ , é caracterizada pela rotação de metade dos tetraedros de  $\text{SiO}_4^{4+}$ . Esta transformação é de primeira ordem, e por ocorrer à 1420°C pode ser usada em curvas de DTA/DSC para qualificar a quantidade de  $\text{C}_2\text{S}$  formado logo após as reações de clínquerização.

### 3.2.3 ALUMINATO TRICÁLCICO ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{C}_3\text{A}$ )

Esta fase constitui de 5 a 10% do cimento portland, apresenta rápida hidratação sendo responsável, junto com o  $\text{C}_3\text{S}$ , pelas propriedades mecânicas nos primeiros 28 dias após a hidratação [12]. Apresenta a reação que mais libera calor durante a hidratação, sendo também um catalisador da hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$ , promovendo o aumento das propriedades mecânicas desta fase nas primeiras etapas da hidratação do cimento [12].

O  $\text{C}_3\text{A}$  puro não apresenta modificações polimórficas [12 ; 20]. Apresenta uma estrutura cúbica do tipo Pa3, Z=24, onde anéis de  $\text{Al}_6\text{O}_{18}^{18+}$ , formados por seis tetraedros de  $\text{AlO}_4$ , formam o reticulado pelas ligações com ions de  $\text{Ca}^{2+}$  [12 ; 20 ; 22].

### 3.2.4 FASE FERRITA - FERROALUMINATO DE CÁLCIO ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ - $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{C}_4\text{AF}$ )

As ferritas de cálcio constituem de 5 a 15% do cimento portland comum. A velocidade de hidratação depende da relação Al/Fe da fase, mas em geral apresenta inicialmente uma elevada velocidade de hidratação, que cai até ser extremamente lenta em idades mais elevadas do cimento [12].

O ferroaluminato de cálcio apresenta-se, no cimento, como uma solução sólida do tipo  $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$ , onde  $0 < x < 0,7$  [12]. O composto mais comum corresponde à composição  $x=0,5$  que representa a composição  $\text{C}_4\text{AF}$  [12] [15].

A fase  $\text{C}_4\text{AF}$  apresenta estrutura ortorrômbica [20]. Esta estrutura pode ser escrita pela relação  $\text{Ca}_2\text{M}_2\text{T}_2\text{O}_5$ , Figura 10, onde M representa cátions octaédricos e T cátions tetraédricos. Nesta estrutura, íons  $\text{Ca}^{2+}$  apresentam 7 átomos de oxigênio como vizinhos [12]. Os átomos de alumínio e de ferro estão distribuídos entre os sítios octaédricos e tetraédricos, onde de 75-76% dos átomos de alumínio ocupam os sítios tetraédricos [12].

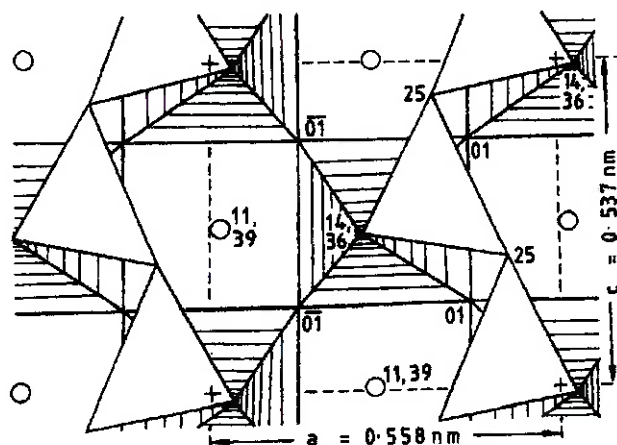


Figura 10. Estrutura cristalina do  $\text{C}_4\text{AF}$ . Os átomos de cálcio são representados pelos círculos abertos, os tetraedros de  $(\text{Al,Fe})\text{O}_4$  pelos triângulos e os octaedros de  $(\text{Fe,Al})\text{O}_6$  pelos quadrados haxurados [12].

### 3.3 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DO CLÍNQUER

O processo de fabricação do clínquer de cimento portland consiste basicamente em moer e homogeneizar misturas das matérias primas calcário e argila, formando a carga do forno que é denominada de "farinha", e aquece-la até 1450°C. O material formado após o aquecimento sofre um rápido resfriamento para manter os óxidos complexos formados.

A Tabela 2 mostra as reações que ocorrem durante o ciclo de aquecimento da farinha, nela estão esquematizadas as reações de formação dos minerais do clínquer [12 ; 13 ; 18 ; 21 ; 22 ; 23].

A Figura 11 mostra esquematicamente as reações que ocorrem na farinha durante o ciclo de aquecimento [23]. Até 1200°C, as reações que ocorrem são de estado sólido apresentando uma lenta cinética de formação das fases, após 1300°C, com a formação da fase líquida, a cinética de formação das fases apresenta um grande incremento havendo formação das fases do clínquer [16].

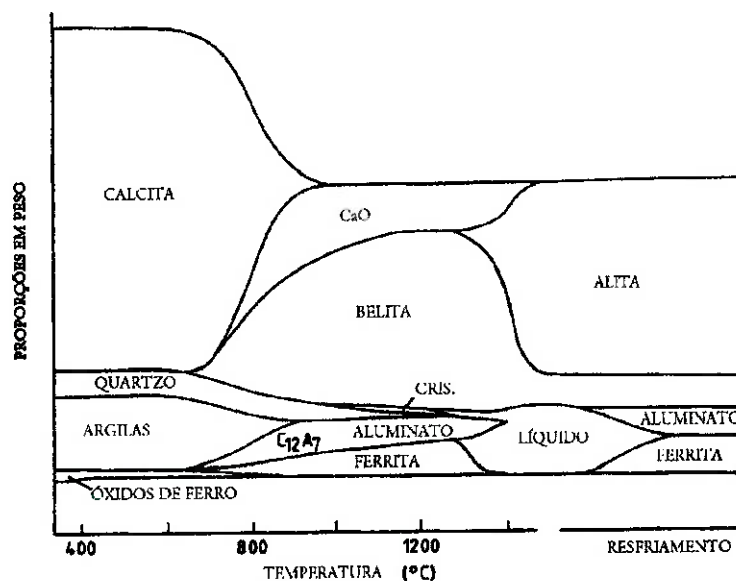
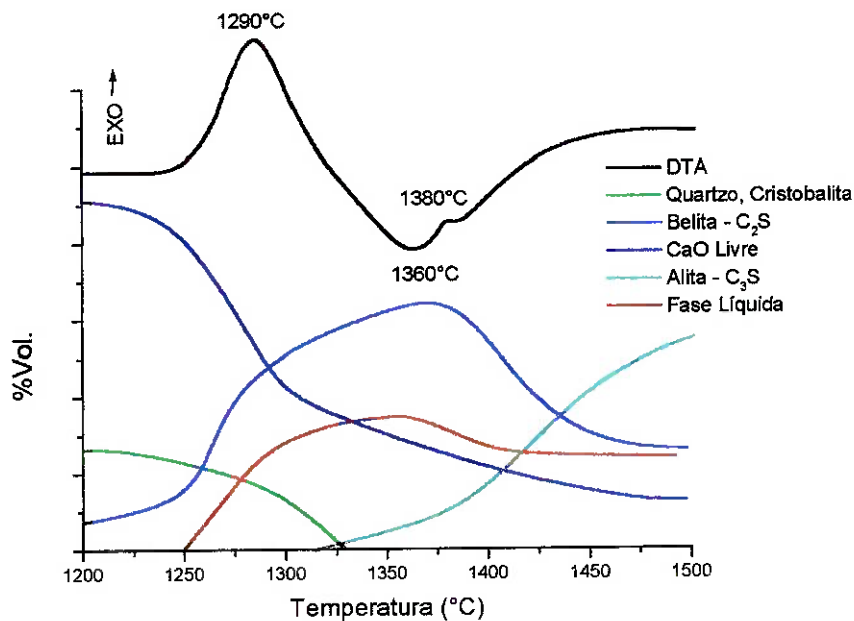


Figura 11. Esquema das reações que ocorrem na carga durante o processamento no forno de cimento [12] adaptada de [23].

**Tabela 2. Reações que ocorrem na farinha durante o aquecimento no forno de cimento [12 ; 13 ; 18 ; 21 ; 22 ; 23].**

	TEMPERATURA	REAÇÃO	TIPO
Aquecimento	100°C	Evaporação da água livre.	ENDOTÉRMICA
	500°C	Perda da água de cristalização dos minerais argilosos.	ENDOTÉRMICA
	700-900°C	Formação das primeiras ferritas.	EXOTÉRMICA
	800°C	Decomposição dos calcários.	ENDOTÉRMICA
	900-1200°C	Reação do CaO restante e conversão dos aluminatos e das ferritas formadas para C <sub>3</sub> A e C <sub>4</sub> AF.	EXOTÉRMICA
	1200-1280°C	Início da formação da fase líquida.	ENDOTÉRMICA
	1280°C	Início da formação do C <sub>2</sub> S.	EXOTÉRMICA
	1280-1330°C	Formação principal da fase líquida, com a formação do C <sub>3</sub> S pela reação do líquido com o C <sub>2</sub> S e o CaO livre.	ENDOTÉRMICA
	1330-1450°C	Combinação do CaO livre restante e crescimento dos cristais de C <sub>3</sub> S e C <sub>2</sub> S.	
Resfriamento	1450-1000°C	Transformações Polimórficas das fases C <sub>3</sub> S e C <sub>2</sub> S.	ENDOTÉRMICA E EXOTÉRMICA
	1200°C	Solidificação da fase líquida.	EXOTÉRMICA

Chromy [24] caracterizou as reações de clinquerização por DTA, Figura 12. O que foi observado é que a 1250°C ocorre uma reação exotérmica formadora do C<sub>2</sub>S, seguida de uma reação endotérmica a 1300°C formadora da fase líquida, e por fim a 1380°C uma reação endotérmica como uma pequena inflexão, ainda no pico endotérmico de formação da fase líquida, relativo à transformação polimórfica  $\alpha_{H'} \rightarrow \alpha$  no C<sub>2</sub>S, sendo que essa transformação teve sua temperatura baixada devido à formação de solução sólida no C<sub>2</sub>S.

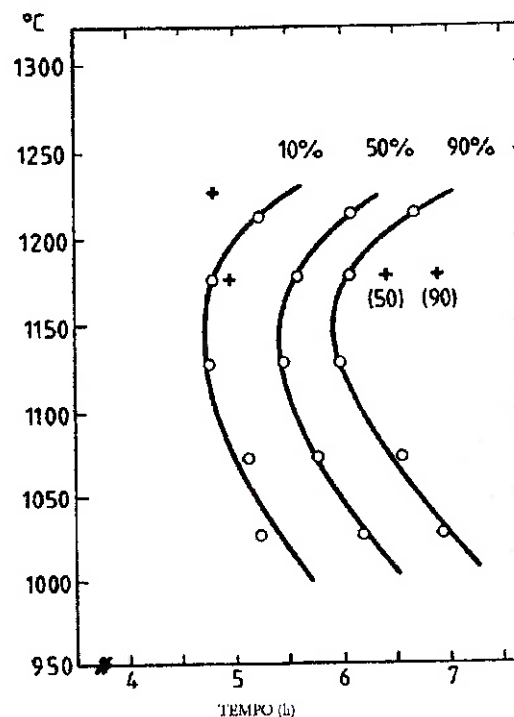


**Figura 12.** Curva DTA obtida por Chromy de uma farinha. São representados as proporções de cada fase e composto durante as reações de clinquerização. Adaptado de [24].

Durante o resfriamento da fase líquida podem ocorrer três situações [12]. Na primeira, o líquido resfria em equilíbrio com as fases sólidas existentes ( $C_3S$  e  $C_2S$ ), isto implica na troca de material e as fases formadas seguem as composições químicas de equilíbrio termodinâmico. No segundo caso, o líquido ao solidificar forma uma fase vítrea amorfa. No terceiro caso ocorre a solidificação das fases líquidas independentemente das fases sólidas.

Outro fator a ser observado durante o resfriamento é a decomposição do  $C_3S$  em  $C_2S$  e  $CaO$  em temperaturas abaixo de  $1250^\circ C$ . Este fator é de importância fundamental na fabricação do clínquer, já que a principal fase constituinte decompõe formando justamente a cal livre, que é um dos componentes mais nocivos do cimento, devido à grande expansão sofrida durante a hidratação.

Foram construídas curvas TTT (Tempo-Temperatura-Transformação) da decomposição dessa fase [25]. Foi observado que, em 1175°C ocorre a máxima velocidade de decomposição do  $C_3S$ , e que as transformações polimórficas não interferem na cinética de decomposição [25]. Observa-se que a decomposição levantada pelas curvas TTT apresenta uma velocidade bem menor do que as normais de resfriamento do clínquer.



**Figura 13.** Curva TTT para a decomposição do  $C_3S$  puro [25].

A adição de  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$ , e  $Na_2O$  ao  $C_3S$  não alteraram a temperatura de máxima velocidade de reação [26]. O  $Al_2O_3$  afeta muito pouco a velocidade de decomposição do  $C_3S$ . O  $MgO$  tem um efeito de estabilizar o  $C_3S$ , retardando a decomposição, o  $Fe_2O_3$  nitidamente acelera-a e o  $Na_2O$  tem um pequeno efeito retardador [26].

O levantamento das curvas TTT implica no resfriamento de amostras de  $C_3S$  e na aplicação de tratamentos isotérmicos. As curvas TTT podem ser utilizadas como base para determinar a cinética de decomposição, mas essa não é a situação real. Para uma melhor aproximação, o ideal é a construção diagramas de resfriamento contínuo (CCT), onde o  $C_3S$  é submetido a diferentes velocidades de resfriamento com as amostras colhidas em diferentes temperaturas. Barros et al. [27], mostraram em curvas de resfriamento contínuo, Figura 14, que a velocidade de decomposição do  $C_3S$  é cerca de três vezes maior do que se acreditava nos diagramas TTT, mas mesmo assim as velocidades de resfriamento no processo industrial são muito superiores que a de decomposição do  $C_3S$ .

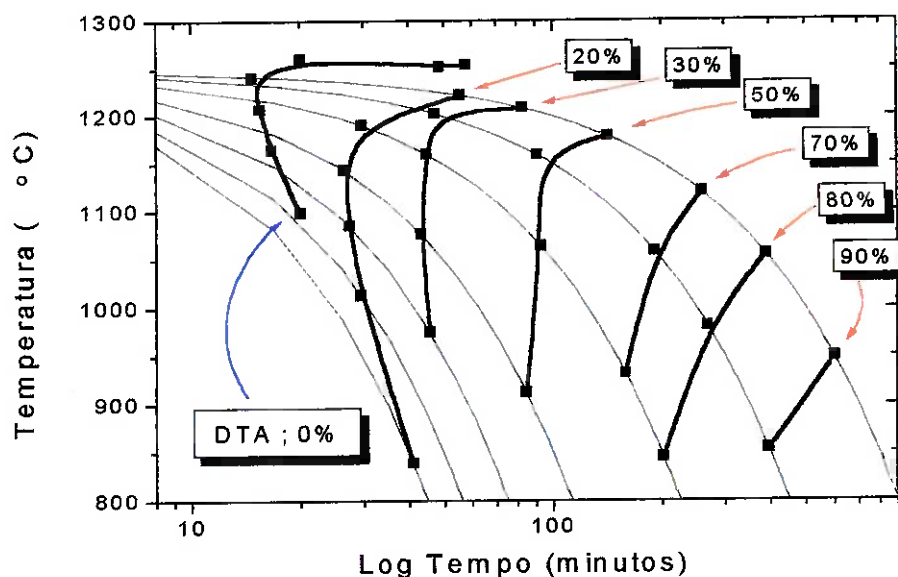


Figura 14. Curvas de resfriamento contínuo da decomposição do  $C_3S$  [27].

### 3.3.1 CÁLCULO DA MISTURA DA FARINHA

Para o cálculo da composição da farinha de um forno de cimento, a indústria adota relações para atestar a qualidade do clínquer fabricado. A indústria britânica foi a primeira a adotar as seguintes equações (com os elementos expressos em porcentagem em massa) para o controle químico do cimento [12 ; 28]:

**Fator de saturação de cal (FSC)**, é o parâmetro mais utilizado pelas indústrias para o cálculo da carga, apresenta a relação entre o CaO com os demais óxidos da carga. Para que não haja cal livre no clínquer o FSC deve estar entre 0,92 e 0,98 com o valor 0,94 sendo considerado ideal [12 ; 13 ; 28] :

**Equação 2.**

$$FSC = \frac{CaO}{(2,8SiO_2 + 1,2Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3)}$$

**Módulo de hidraulicidade (MH)**, é a mais antiga relação para o cálculo da farinha sendo usada há mais de 100 anos [13], relaciona o CaO com os componentes ácidos do cimento. Deve apresentar valores entre 1,7 e 2,2 com o valor 2 sendo considerado o ideal [28]:

**Equação 3.**

$$MH = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$



**Módulo de sílica (MS)**, o MS relaciona o  $\text{SiO}_2$  com os fundentes, indicando também a quantidade de silicatos formada, apresenta valores entre 2 e 3, sendo que altos valores de MS provocam a queda da quantidade de fase líquida dificultando a formação do clínquer [12 ; 13 ; 28]:

**Equação 4.**

$$MS = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

**Módulo de alumina-ferro ou de fundentes (MA)**, relaciona a alumina com o óxido de ferro, é diretamente proporcional à quantidade de fase líquida formada a baixa temperatura, além de caracterizar o tipo de cimento produzido. Apresenta valores entre 1 e 4, sendo que os valores ideais estão entre 1,4 e 1,6 [12 ; 13 ; 28]:

**Equação 5.**

$$MA = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

### 3.3.2 RELAÇÕES DE BOGUE

Na Europa, a indústria adota as relações de Bogue para o cálculo das proporções das fases no clínquer. Para estas relações serem validas deve-se assumir as seguintes condições [12]:

- As únicas fases presentes no clínquer são:  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ .
- Todo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  está na forma de  $\text{C}_4\text{AF}$ .

➤ Todo  $Al_2O_3$  restante está na forma de  $C_3A$ .

Com isso têm-se as seguintes relações para  $A/F \geq 0,64$  (elementos em porcentagem em massa):

$$\%C_3S = (4,0710 \times \%CaO) - (7,6024 \times \%SiO_2) - (6,7187 \times \%Al_2O_3) - (1,4297 \times \%Fe_2O_3)$$

$$\%C_2S = -(3,0710 \times \%CaO) + (8,6024 \times \%SiO_2) + (5,0683\%Al_2O_3) + (1,0785Fe_2O_3)$$

$$\%C_2S = (2,8675\%SiO_2) - (0,7544\%C_3S)$$

$$C_3A = (2,6504 \times Al_2O_3) - (1,6920 \times Fe_2O_3)$$

$$C_4AF = (3,0432 \times Fe_2O_3)$$

### 3.3.3 FORNO DE CIMENTO

Os fornos de cimento são do tipo rotativo. São constituídos de cilindros de aço revestidos internamente com material refratário e isolante. Apresentam inclinação de 3 a 4 % com a horizontal [12], ou uma relação queda/comprimento de 1/20 até 1/30 [16]. A velocidade de rotação de 1 até 4 rpm [12 ; 13 ; 16 ; 29], sendo o tempo de residência da carga no forno é controlado pela rotação, da mesma forma que nos incineradores de fornos rotativos. A visão geral de uma fábrica de cimento é mostrada na Figura 15.

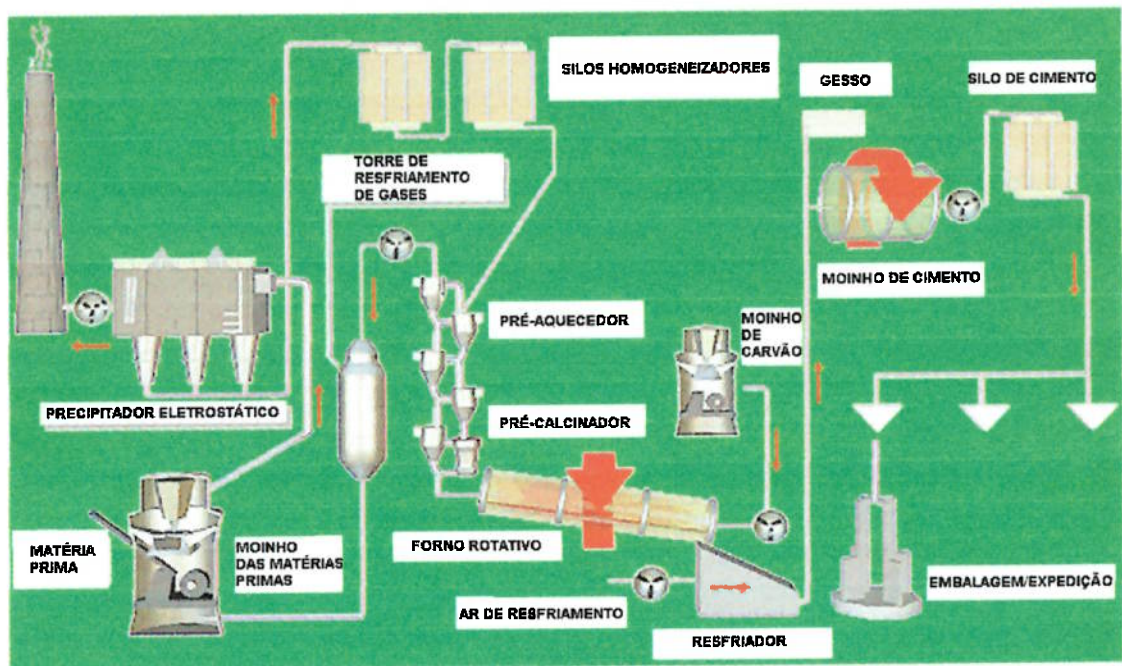


Figura 15. Fluxograma simplificado de uma fábrica de cimento.

Os fornos de cimento são classificados em [13]:

- Processos por via úmida.
- Processos por via seca.
- Processos por via semi-seca.
- Fornos com pré aquecimento.
- Fornos com pré calcinadores.

Esta classificação é essencialmente ligada à quantidade de água adicionada na farinha. No processo por via úmida a carga era homogeneizada na forma de uma lama pela adição de 30-40% de água [12 ; 13]. Como maior consequência, o forno tinha que ter grandes comprimentos para garantir a total evaporação da água antes do processo de clinkerização, sendo registrados

fornos de até 263m de comprimento [13]. Com a crise energética do início da década de 1980, os fornos de via úmida foram abandonados, passando a operar somente os fornos por via seca nos quais o aproveitamento energético é mais eficiente, e conseqüentemente pode-se trabalhar com um comprimento menor de forno [13 ; 15 ; 30].

**Tabela 3. Calor necessário para os processos por via seca e úmida [12].**

	VIA SECA (kJ/kg de clínquer)	VIA ÚMIDA (kJ/kg de clínquer)
Calor teórico para as reações químicas	1807	1741
Evaporação da água	13	2364
Calor perdido na saída dos gases e dos pós	623	753
Calor perdido no clínquer	88	59
Calor perdido no ar de resfriamento	427	100
Calor perdido por radiação e convecção	348	682
Total	3306	5699

Pré-aquecedores e pré-calcinadores são complementos ao forno nos quais a farinha é alimentada nos ciclones de saída dos gases com a carga sofrendo aquecimento antes da entrada no forno.

No pré-aquecedor a farinha entra em contra-corrente aos gases de saída do forno, sendo aquecida até 340°C. Neste caso a carga perde totalmente a umidade, sendo sua principal função um melhor aproveitamento energético do forno [13].

Os pré-calcinadores são basicamente pré-aquecedores, onde no último estágio a carga sofre uma pré queima, atingindo temperaturas de 800°C. Esse tipo de forno apresenta um rendimento de 50-70% maior do que os fornos convencionais [13].

Com a rotação do forno em conjunto com a inclinação, a carga sofre rolamento em direção à fonte quente. Assim, o rolamento da farinha no forno de cimento ocorre em contra-corrente com os gases de combustão sofrendo um ciclo térmico dependente do perfil térmico do forno, Figura 16 [13].

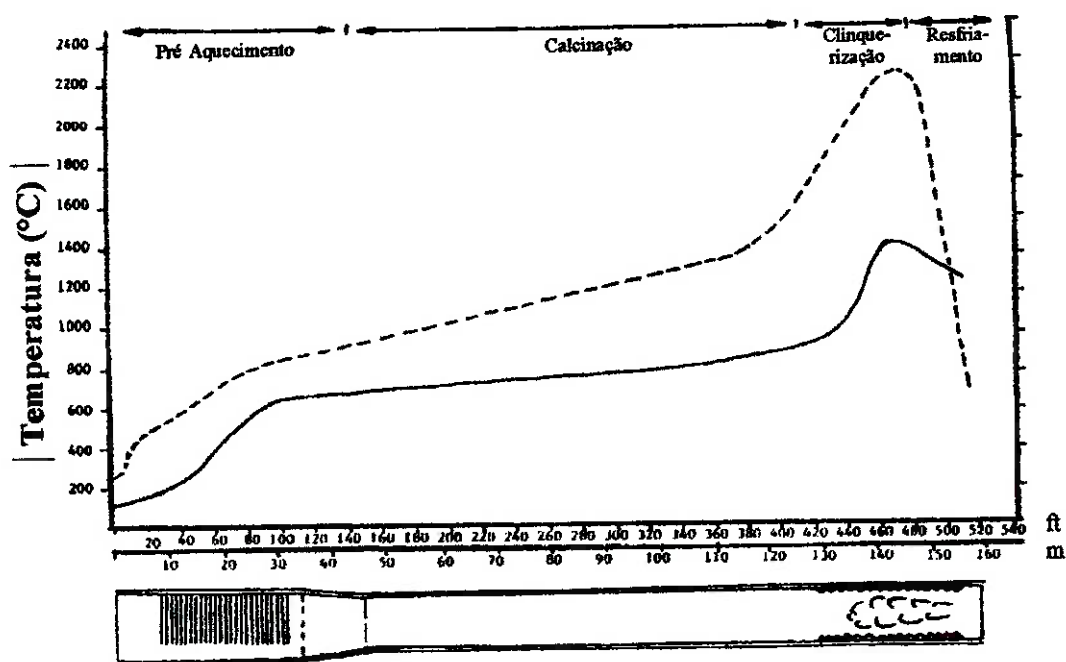


Figura 16. Perfil térmico de um forno de cimento de via seca. A temperatura dos gases está representada pela linha tracejada e a da farinha pela linha contínua [13].

Pela faixa de temperaturas e pelas reações que ocorrem na carga pode-se definir cinco zonas térmicas no forno de cimento [13] conforme mostrado na

Tabela 4. O tempo de residência da farinha nas zonas térmicas determina a condução das reações de formação do clínquer.

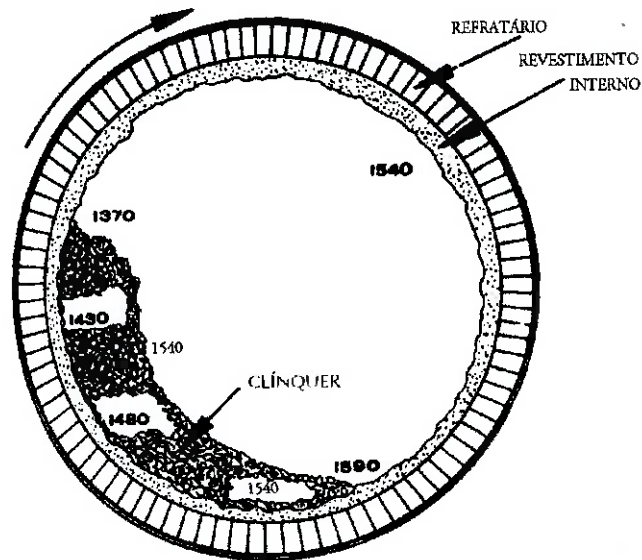
**Tabela 4. Zonas térmicas nos fornos de cimento [13].**

	<b>FAIXA DE TEMPERATURAS DA CARGA (°C)</b>
ZONA DE SECAGEM E PRÉ-AQUECIMENTO	150-805
ZONA DE CALCINAÇÃO	805-1200
ZONA DE TRANSIÇÃO SUPERIOR	1200-1400
ZONA DE SINTERIZAÇÃO/CLINQUERIZAÇÃO	1400-1510
ZONA DE RESFRIAMENTO (OU TRANSIÇÃO INFERIOR)	1510-1290

Em termos de operação do forno as zonas de transição superior, sinterização e de resfriamento são denominadas de “zona de queima” [13]. Nessa região o clínquer é efetivamente formado com a geração dos nódulos de 5 a 25 mm de diâmetro.

Na zona de sinterização há a formação de uma camada de clínquer junto ao refratário. Esta camada apresenta a vantagem de que o clínquer em formação não entra em contato direto com o refratário, diminuindo a erosão das paredes internas do forno [13].

As condições de rolagem da carga na zona de sinterização devem conduzir a uma perfeita condição de transferência de calor para a carga do forno. Na Figura 17, são mostradas as temperaturas encontradas no forno na região de clinquerização [13].



**Figura 17. Temperaturas da carga e das paredes do forno na zona de clínquerização [13].**

Por último, após o clínquer passar pelo queimador este cai no resfriador. A temperatura decresce rapidamente para 50°C, assim são mantidas as proporções das fases formadas e é evitada a decomposição do  $C_3S$  [12 ; 13 ; 15].

A semelhança operacional que os fornos de cimento apresentam com relação aos incineradores rotativos faz com que esses equipamentos sejam os mais adaptados para a destruição de resíduos perigosos na prática de co-processamento.

A Tabela 5 mostra as condições operacionais normalmente encontradas em fornos de cimento e em incineradores rotativos de resíduos perigosos [31]. Em todas as condições requeridas para a destruição de resíduos orgânicos os fornos de cimento superam os incineradores, com a vantagem que no co-processamento não há a geração de cinzas, já que estas são incorporadas ao clínquer.

**Tabela 5. Parâmetros normais de operação de incineradores de resíduos perigosos e de fornos de cimento [31].**

	<b>FORNO DE CIMENTO</b>	<b>INCINERADOR</b>
Tem. máx. do gás	> 2.000°C	≤ 1.500°C
Temp. máx. dos sólidos	1.450 – 1.500°C	≤ 1.300°C
Tempo de retenção do gás a mais de ≥ 1.100°C	6- 10 segundos	0 – 3 segundos
Turbulência (nº Reynolds)	> 100.000	> 10.000
Taxa de alimentação do gás	100.000 – 130.000 Nm <sup>3</sup> /h (média)	25.000 – 30.000 Nm <sup>3</sup> /h (média)
Processamento de matéria-prima	100 t/h	Nenhuma
Dimensões	50 – 230m de comprimento 3 – 8m de diâmetro 1 – 3 rpm	5 – 18m de comprimento 3 – 6m de diâmetro 0,5 – 2 rpm
Carga de resíduos	Tipicamente menos de 5%. Combustível de resíduos: 5 t/h	100%
Produto	Cimento	Nenhum

A prática do co-processamento exige que o processo industrial seja adaptado para que a queima de resíduos não provoque nem o aumento da emissão, nem a deterioração da qualidade do cimento.

Incineradores quando usados para queima de resíduos clorados, como o PVC, exigem a adição de CaO e NaOH para a neutralização do HCl formado [8]. Como o ambiente do forno de cimento é naturalmente alcalino, os gases ácidos formados são eliminados no processo. O problema é que a introdução de cloretos provoca o comprometimento dos parâmetros operacionais do forno, podendo causar o aumento da emissão de particulados pela geração de elementos voláteis [12 ; 13].

A introdução de resíduos implica em adaptações do processo. Estas alterações são específicas para cada resíduo. Resíduos com alto poder calorífico



exigem que a introdução no forno seja na zona de queima. Para resíduos líquidos a introdução pode ser feito pelo queimador como fonte de energia [6 ; 8]. Resíduos pastosos ou sólidos podem ser acondicionados em tambores, ou introduzidos diretamente, como no caso de pneus, que a introdução é feita através de alçapões que com o rotação do forno provoca a queda desses na região de alta temperatura do forno [32].

O forno apresenta uma atmosfera enriquecida de 0,8 até 1,5% de oxigênio [13]. O aumento das condições oxidantes da atmosfera do forno, devido à melhora das condições de destruição de resíduos, não causam problemas ao processo, já que enriquecimentos de oxigênio de 10 a 40%, além de aumentar em 12% a produção também obtiveram clínquers de qualidade superior [33].

### **3.3.4 INFLUÊNCIA DE ELEMENTOS MENORES NA FABRICAÇÃO DO CLÍNQUER DE CIMENTO PORTLAND**

As matérias-primas e os combustíveis vêm acompanhados, não somente dos elementos ideais para a fabricação do cimento, mas dependendo também de sua origem de uma série de elementos que podem, mesmo em pequenas quantidades, alterar significativamente a qualidade do clínquer produzido.

Elementos menores são aqueles que apresentam concentração total no cimento de no máximo 1%, e que não apresentam constância na matéria-prima, ou seja, a presença desse elemento não é uma constante no processo [34]. Sprung [35] realizou um trabalho completo sobre a circulação e incorporação de elementos menores em fornos de cimento e verificou que elementos que

apresentam concentrações de até 100ppm não apresentam efeitos significantes na fabricação do clínquer.

Com certeza, o uso de matérias-primas não convencionais, como os resíduos inorgânicos, é atualmente a maior fonte de elementos menores no forno de cimento. A indústria de cimento tradicionalmente absorve resíduos industriais. O uso de escórias de alto forno implica na adição de quantidades consideráveis de MgO. A bauxita, como fonte de  $Al_2O_3$ , também implica na adição de óxido de titânio (já que a bauxita apresenta de 2-8% deste óxido), e  $Cr_2O_3$  (a bauxita apresenta de 0,04-0,4% deste óxido). E óxidos de ferro freqüentemente contêm cromo, arsênio, cádmio e tálio [34]. A seguir serão comentados alguns resíduos que são utilizados como matérias primas alternativas no forno de cimento assim como resíduos que podem ser adicionados à carga para ter sua destinação final no forno de cimento.

### **3.4 MATÉRIAS PRIMAS ALTERNATIVAS NA FABRICAÇÃO DO CLÍNQUER DE CIMENTO PORTLAND**

#### **3.4.1 ESCÓRIA DE ALTO-FORNO**

A utilização de escórias de alto-forno na indústria de cimento no Brasil iniciou-se em 1952. A escória de alto-forno é utilizada como substituição da argila na produção de clínquer. A composição do cimento obtido com esse procedimento é a de um cimento portland comum [21]. Uma escória de

alto-forno contém de 35-50% de cal, de 30-40% de sílica, de 10-18% de alumina, uma pequena quantidade de magnésia e óxidos de ferro e de manganês [21]. Uma composição similar a essa é aceita nos cimentos portland, podendo-se quando necessário, adicionar calcário à escória para que esta atinja a composição do cimento [21].

O método de preparo do material para a produção do clínquer é semelhante, tanto utilizando-se argila como escória de alto-forno. A escória e o calcário são finamente moídos, misturados e queimados em forno rotativo convencional [21]. O resultado é a produção de um clínquer muitas vezes de cor marrom devido à presença de óxido de manganês, mas que não difere em outras propriedades do clínquer obtido a partir de argila [21].

A utilização de escórias de alto-forno também possibilitou a criação de um tipo de cimento portland chamado cimento portland de alto-forno. A sua composição varia de acordo com o país e suas normas: por exemplo, são considerados cimentos portland de alto-forno nos Estados Unidos (ASTM C595-68) aqueles que contenham entre 25 e 65% de escória de alto-forno e, na Alemanha (DIN 1164) essa composição está entre 41 e 85% de escória.

### **3.4.2 CINZAS VOLANTES**

As cinzas volantes são resíduos provenientes da combustão de carvão mineral, são produzidas em termoelétricas e em indústrias que usam carvão mineral para geração de calor. Os rejeitos provenientes do beneficiamento do carvão mineral podem ser utilizados juntamente com as cinzas volantes na

produção de cimento [36]. As composições de algumas cinzas volantes produzidas no Brasil são dadas na Tabela 6.

**Tabela 6. Composição química (% em peso) de algumas cinzas volantes encontradas na indústria nacional [36].**

Ensaio	Indústria				
	Jorge Lacerda (SC)	Charqueadas (RS)	Presidente Médici (RS)	RIOCELL (RS)	COPEL (RS)
PF (*)	2,61	2,08	0,45	0,59	0,20
SiO <sub>2</sub>	55,62	63,80	69,01	60,85	64,68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,65	25,69	21,33	29,25	25,55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,15	4,10	6,30	3,15	5,02
CaO	1,36	1,66	0,54	2,32	2,12
MgO	0,94	0,75	0,54	0,48	0,40
SO <sub>3</sub>	0,35	0,11	0,23	0,20	0,23
Na <sub>2</sub> O	0,23	0,58	0,44	0,36	0,20
K <sub>2</sub> O	2,32	1,38	1,12	1,28	1,25

(\*) Perda ao fogo

A utilização de cinzas volantes como material pozolânico na indústria de cimento brasileira se iniciou em 1964, sendo que a partir de 1969 este procedimento se tornou mais extensivo.

Os cimentos pozolânicos são aqueles, segundo a norma brasileira EB-758, que admitem de 15 a 50% (em massa) de pozolanas em sua composição. Na fabricação de cimentos pozolânicos, geralmente as cinzas são moídas juntamente com o clínquer, o gesso e o calcário.

Por apresentar uma composição semelhante à da argila, as cinzas volantes também podem ser utilizadas como matéria-prima substituta da argila [36].

### 3.4.3 LAMA VERMELHA

A lama vermelha é um subproduto do processo Bayer para a produção de alumina a partir da bauxita. Este resíduo costuma ser disposto como lodo e ocupa uma grande área, o que acabou por se tornar um problema ambiental. Muitos estudos foram realizados para encontrar uma maneira economicamente viável de se reaproveitar esse resíduo, mas a maioria não chegou a resultados que propiciassem seu uso em escala comercial [37].

Em 1974, iniciaram, no Japão, ensaios em escala laboratorial para a utilização da lama vermelha como fonte de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na indústria de cimento. O cimento portland contém cerca de 3 % (em massa) de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , na forma de  $\text{C}_4\text{AF}$ . O  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  não aparece em valores baixos na matéria-prima para fabricação de cimento no Japão, assim a utilização da lama vermelha pode ser explicada. Em 1979 já era possível o uso comercial da lama vermelha nas indústrias de cimento [37].

A lama vermelha apresenta alguns inconvenientes para sua utilização como o difícil manuseio e a necessidade de ser filtrada, o que faz seu preço aumentar [37].

Algumas indústrias de cimento preferem a utilização da lama vermelha por causa de seu baixíssimo índice de Mn, mas de forma geral, os resultados de farinhas com adições de 8% de lama vermelha resultam na fabricação de um clínquer de boa qualidade [37].

#### 3.4.4 LAMA GALVÂNICA

A lama galvânica é um resíduo perigoso gerado no processo de revestimento eletrolítico de peças metálicas com camadas superficiais de metais nobres com a finalidade de proteção contra a corrosão ou acabamento. Este processo está presente normalmente em indústrias metalúrgicas, como a automobilística e a aeronáutica. Esta atividade gera um resíduo inorgânicos com alto poder poluidor [38].

A lama galvânica apresenta problemas em sua disposição, por conter em sua composição metais como Ni, Cu, Zn, Cr, Fe, Pb e Cd. Duas técnicas são indicadas para o tratamento de lodos, a solidificação e a incineração [38].

O processo de solidificação em matriz de cimento foi estudado como uma solução alternativa para a destinação da lama galvânica. Mas apesar do produto gerado dever ser mantido em aterros, este apresenta possibilidade de uso na construção civil, pois sua resistência mecânica está de acordo com a exigida. Os resíduos solidificados são usados, na Europa, na construção de estradas e pátios industriais. Por motivos de segurança ambiental é indispensável que a área em que o resíduo é colocado seja impermeabilizada com asfalto ou concreto [38].

Espinosa [39] estudou o efeito da adição de um lodo galvânico (contendo apenas Cr como metal de restrição) à farinha, para produção de clínquer de cimento portland, e chegou à conclusão que adições até 2% em peso não afetam o processo de produção, pois não afetam as temperaturas de início de formação das principais fases do clínquer. Além disso, em seus experimentos constatou que

não houve liberação de Cr na forma de vapor durante o processamento, ficando este elemento incorporado ao clínquer. Foram feitos também ensaios de lixiviação do clínquer produzido (com adições de até 3% em peso de lodo galvânico), que mostraram que as concentrações de Cr total e Cr hexavalente na solução estão abaixo dos limites estabelecidos pelas normas brasileiras (NBR-10.005).

Caponero [40] estudou o comportamento de uma lama de fosfatização adicionada ao processo de produção de clínquer, chegando a conclusão que adições de até 7,0% em peso à farinha não comprometem o processo de clinquerização e adições de até 5,0% não propiciam o aparecimento de fases atípicas no clínquer. A adição desta lama aumentou a concentração de Zn no clínquer, ele obteve uma incorporação da ordem de 75% deste elemento, sem alcançar a saturação. Foram feitos ainda ensaios de lixiviação e ele constatou que, mesmo com o aumento do teor de Zn no clínquer, este não apresentou riscos ao meio ambiente.

## **4 OBJETIVOS**

Esta tese tem por objetivos determinar o comportamento dos óxidos de CdO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, PbO e ZnO puros e na presença de cloretos no processo de produção do clínquer de cimento portland, com vistas ao co-processamento de resíduos contendo esses compostos e a avaliação do clínquer produzido do ponto de vista da sua interação com o meio ambiente.



## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

Como se objetiva estudar o efeito das adições de metais no processo de co-processamento em fornos de cimento, foi montado um aparato que simula o ciclo térmico de um forno de fabricação de clínquer de cimento portland. Neste simulador foram tratadas misturas que continham a composição base do cimento portland com adições de óxidos de diversos metais.

Assim, para este estudo foram escolhidos óxidos de metais, uma vez que na maioria dos lodos ou lamas de estações de efluentes líquidos, a precipitação dos metais é normalmente feita na forma de hidróxidos. Durante o ciclo térmico, estes hidróxidos se decompõem em óxidos. Além disso, esses compostos são muitas vezes a parte principal de resíduos inorgânicos, ou os componentes das cinzas de resíduos orgânicos.

Como se queria isolar o efeito de impurezas naturalmente encontradas nas farinhas de um forno de cimento comercial, fez-se a opção por trabalhar com reagentes puros. Assim, foram usados compostos com pureza de 99,999%.

Além dos ensaios no equipamento que simula o processo de clínquerização, foram executados ensaios de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) para determinar as principais reações ocorridas durante o processo de fabricação do clínquer.

A metodologia deste trabalho seguiu as seguintes etapas:

- Montagem do equipamento de simulação;

- Preparação das cargas;
- Ensaio no simulador;
- Ensaio de análise térmica; e
- Ensaio de lixiviação.

### **5.1 MONTAGEM DO EQUIPAMENTO DE SIMULAÇÃO**

Nesta etapa foi realizada a concepção, projeto e montagem de um equipamento que pudesse simular, em escala laboratorial, o processo que ocorre dentro de um forno de produção de clínquer de cimento portland, uma vez que a execução deste tipo de ensaio em escala industrial seria inviável.

O equipamento deveria possuir condições de simular o ciclo térmico dentro do forno e a sua atmosfera. Além disso, deveria ter condições de captar os vapores gerados, permitindo avaliar e compreender plenamente a origem das emissões provocadas durante o processamento.

Assim, foi montado um equipamento que se consistiu basicamente de um forno tubular com um controlador que permitisse vários ciclos diferentes de aquecimento e resfriamento. Neste forno, a admissão da mistura de gases foi feita através de controladores de fluxo mássico e, na zona quente, foi colocada uma haste de cobre refrigerada a água. Esta haste permitiu a condensação dos vapores provenientes do processo de clínquerização.

Os principais itens deste simulador foram:

- Forno tubular de resistências de siliceto de molibdênio, marca Lindberg/Blue, com temperatura máxima de 1700°C, com controlador programável para velocidades de aquecimento de até 50°C/min podendo-se programar até 8 ciclos térmicos.
- Sistema de controle de fluxo e composição gasosa, composto de controlador digital e quatro controladores de fluxo mássico, marca MKS, com fluxo máximo de 5000 cm<sup>3</sup>/min.
- O dispositivo foi acondicionado em uma mesa ou plataforma sobre rodas, Nesta plataforma foram também fixados os sistema de injeção de gases e o controlador do forno.

Dentro do forno foi colocado um tubo de alta alumina com as seguintes dimensões:

diâmetro interno:	58 mm
diâmetro externo:	78 mm
comprimento total:	800 mm
extensão da zona aquecida central:	130 mm.

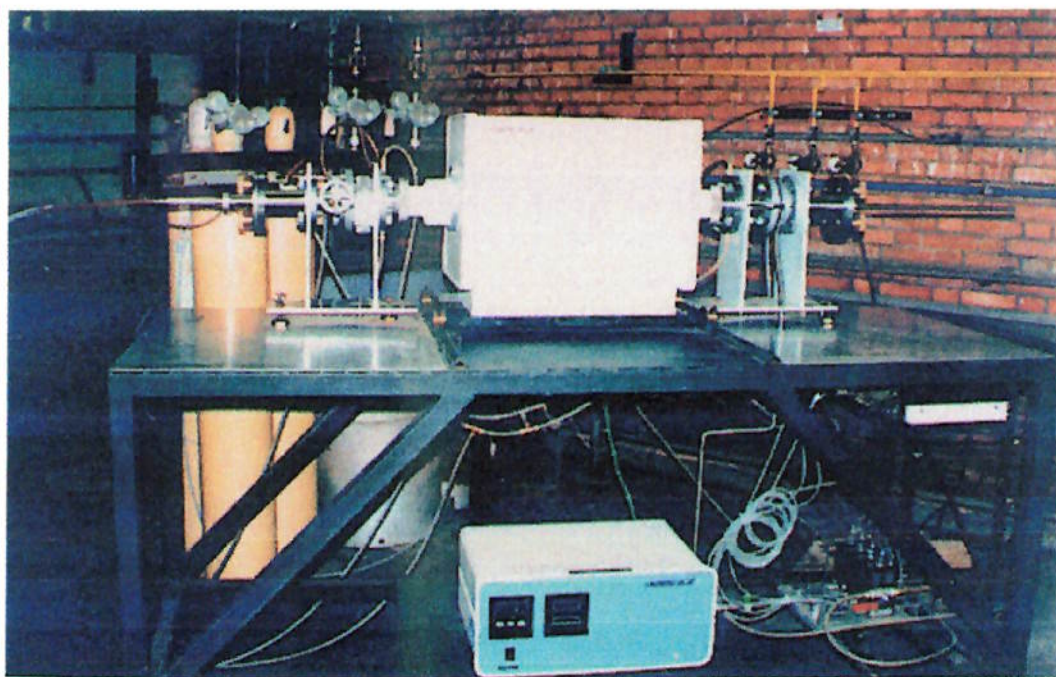
O sistema de injeção de gases foi acoplado ao tubo por uma das suas extremidades através de conexões e válvulas que permitiam a vedação do mesmo. Este aparato consiste de um controlador eletrônico que aciona quatro controladores de fluxo mássico, onde esse sistema apresenta tubulações de aço inoxidável de 63,5 mm de diâmetro. Os gases provenientes dos controladores de fluxo entram num misturador e, então, são encaminhados à câmara do forno.

A Figura 18 mostra uma visão geral do equipamento após a montagem.

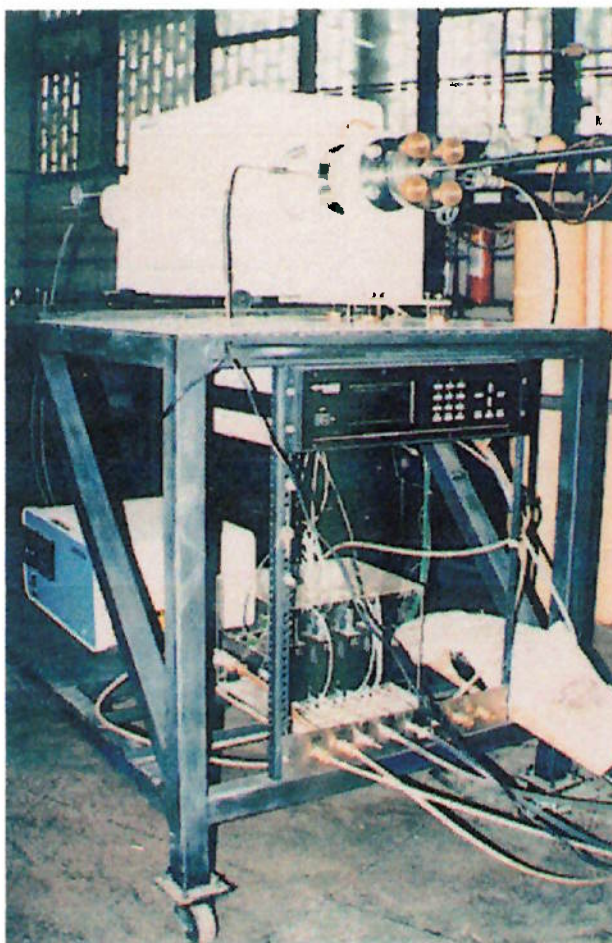
Em uma das extremidades do tubo está colocado o dispositivo para injeção de gases e na outra está colocado o sistema de captura de gases denominado “dedo frio”.

As extremidades do tubo foram acopladas em flanges refrigeradas com água. Estas flanges conectam-se ao tubo através de anéis de borracha, tipo “O-ring”. Esta montagem foi efetuada para se garantir a estanqueidade do sistema e evitar a eventual fuga de gases tóxicos do interior do aparato.

Em cada uma das flanges existe uma válvula tipo gaveta, para alto vácuo, que permite o fechamento ou abertura da câmara da retorta. Acopladas a estas válvulas existem os sistemas de retirada de amostras, Figura 19, e o “dedo frio”, um de cada lado da retorta.



**Figura 18.** Visão geral do equipamento montado, No centro encontra-se o forno tubular (branco), à esquerda o sistema de condensação e à direita o sistema de injeção de gases e de retirada de amostras, Na prateleira inferior está o controlador do forno (azul).



**Figura 19.** Sistema de retirada de amostras e painel do controlador de fluxo de massa. Na parte superior nota-se a haste para retirada de amostras, as flanges, os dutos para entrada de gases na câmara e, também, os dutos para refrigeração da flange adjacente ao forno. Na parte inferior tem-se o painel e o controlador de fluxo de massa com as mangueiras para a entrada de gases.

Para a eventual retirada de alguma amostra de clínquer durante o ciclo de aquecimento foi projetada uma haste de aço inoxidável com uma ponta com formato de espátula. Esta haste entra pela extremidade oposta ao dedo frio. A abertura da válvula gaveta permite a inserção da haste até o interior da zona aquecida do forno, onde fica o material estudado. O formato da espátula permite a retirada de uma pequena amostra da carga, que é então trazida para fora da retorta e resfriada em uma câmara, onde é purgado o gás inerte. Essa haste, além de retirar amostras, também tem a função de empurrar o cadinho para a extremidade refrigerada da retorta no final do ciclo.

Esta haste desliza para dentro da câmara apoiada em um flange que contém anéis de vedação de borracha, para evitar o escape dos gases durante a retirada de amostras. De forma análoga, na outra parte do tubo, é inserida a haste refrigerada ou dedo frio. O dedo frio através da abertura da válvula gaveta é inserido dentro do forno, até praticamente tocar o cadinho, permitindo a condensação imediata dos vapores gerados.

Na Figura 20 é mostrado o cadinho com a carga dentro do tubo e as pontas do amostrador e do "dedo frio".

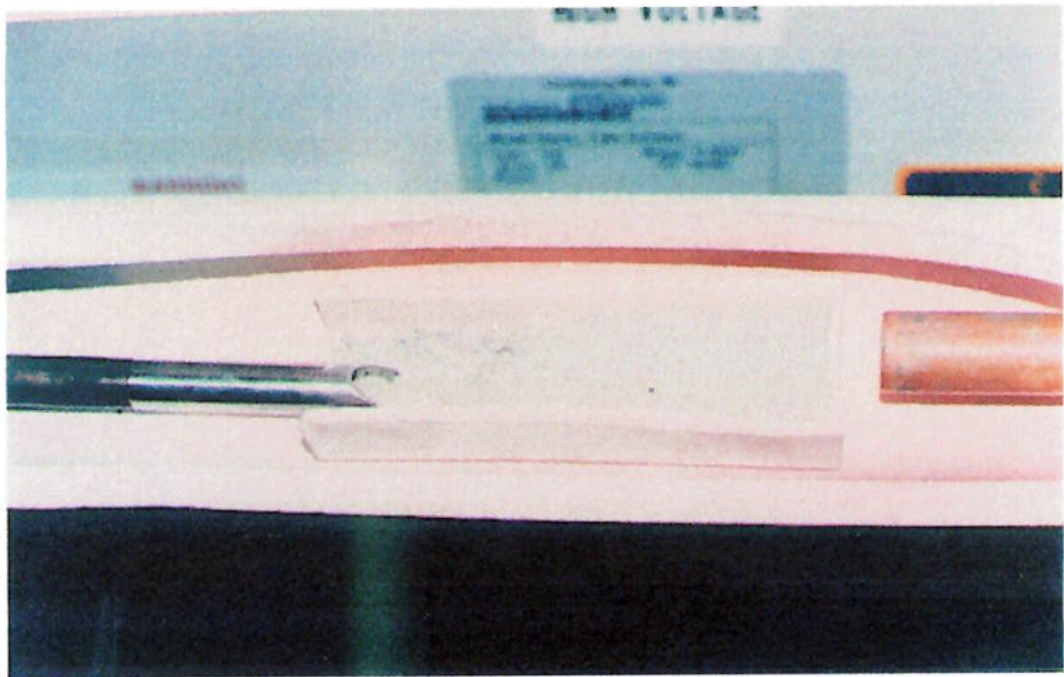


Figura 20. Montagem do cadinho, amostrador e “dedo frio” durante o ensaio,

## 5.2 PREPARAÇÃO DA CARGA

Neste capítulo será descrita a preparação dos componentes das cargas. As cargas foram compostas essencialmente da mistura base para produção de cimento ou farinha e de adições de compostos.

Com esta farinha foram preparados dois tipos de misturas: misturas contendo adições de óxidos e misturas com adições de óxidos e cloretos.

### 5.2.1 FARINHA

A composição da mistura usada nesse trabalho foi planejada de forma a que se assemelhasse à composição de uma farinha usada em um forno de

cimento real. Assim, através das relações de Bogue foi planejada uma mistura que apresentasse a seguinte quantidade das fases: 65%  $C_3S$ ; 15%  $C_2S$ ; 10%  $C_3A$ ; 10%  $C_4AF$ , Tabela 7.

**Tabela 7. A composição da carga calculada pelas relações de Bogue foi:**

CARGA NÃO CALCINADA		CARGA CALCINADA	
$CaCO_3$	79,52%	$CaO$	68,51%
$SiO_2$	14,52%	$SiO_2$	22,33%
$Al_2O_3$	3,82%	$Al_2O_3$	5,87%
$Fe_2O_3$	2,14%	$Fe_2O_3$	3,29%

Os reagentes foram inseridos, nas proporções citadas, em um misturador de porcelana com bolas de alumina e colocadas para a homogeneização por 4 horas.

### 5.2.2 MISTURAS DE FARINHA E ÓXIDOS DE METAIS

Neste estudo foram feitas adições dos seguintes óxidos à carga base descrita anteriormente:

- $Cr_2O_3$ ;
- $NiO$ ;
- $ZnO$ ;
- $PbO$ ; e
- $CdO$ .

As misturas foram preparadas de forma tal que as amostras após serem calcinadas apresentassem as seguintes quantidades de óxidos: 0,05%; 0,10%; 0,30%; 0,50%; 0,80% e 1,00%.



Assim, as misturas foram preparadas segundo a seguinte relação:

**Equação 6.** 
$$\%C = \frac{MC}{(MM \times (1 - PF)) + MC}$$

Onde:

*%C* Porcentagem do contaminante,

*MC* Massa do contaminante a ser adicionada,

*MM* Massa da carga base,

*PF* Perda ao fogo.

A decomposição do carbonato de cálcio corresponde a uma perda ao fogo de 35%. Estes comportamento foi confirmado nos ensaios de análise termogravimétrica.

Em seguida, a mistura foi acondicionada em potes plásticos de 500 ml com 5 bolas de alumina cada e submetidos à homogeneização por 4 horas. Após a homogeneização cada amostra teve dois destinos, a saber, dessas misturas foram separadas amostras para os ensaios de análise térmica, nos quais foram caracterizadas as reações de clínquerização por análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG), e para ensaios de lixiviação.

### 5.2.3 MISTURAS DE FARINHA, ÓXIDOS DE METAIS E CLORETOS

Além destes compostos também foram feitas misturas com adições de óxidos e de NaCl ou KCl. Estas misturas fora preparadas para verificar o efeito da presença de cloretos na carga.

A preparação destas misturas seguiu o mesmo procedimento descrito anteriormente. As misturas foram feitas usando os seguintes compostos:

- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;
- $\text{NiO}$ ;
- $\text{ZnO}$ .

Nas misturas dos óxidos foram feitas mais duas misturas com:

- $\text{NaCl}$ ; e
- $\text{KCl}$ .

Na realidade esta série foi projetada baseando-se em resultados da primeira série e em resultados alcançados por Espinosa et. al. [41], com o objetivo de verificar o efeito da presença de cloretos na carga. Estas adições de cloretos foram feitas para os óxidos que não apresentaram evaporação durante o processo de clinquerização.

Para as misturas contendo 0,8% dos óxidos citados foram feitas adições de 0,1% de cloreto. Assim, para cada óxido foram feitas duas misturas distintas, uma com  $\text{NaCl}$  e outra com  $\text{KCl}$ .

### **5.3 PREPARAÇÃO DOS BRIQUETES**

Foram preparados briquetes para os ensaios de simulação do processo de fabricação de clínquer.

No preparo dos briquetes utilizou-se uma prensa manual e uma matriz de 25 mm de diâmetro. A matriz foi limpa com acetona e utilizou-se ácido esteárico

como desmoldante. Colocou-se a mistura na matriz e aplicou-se uma carga de 7 Ton. Foram feitos briquetes com 25 mm de diâmetro e de 30-50 mm de altura.

#### **5.4 ENSAIOS NO FORNO DE SIMULAÇÃO**

No dispositivo montado objetivou-se submeter as misturas de farinha e óxidos de metais às condições do processo de co-processamento em fornos de cimento. Foram realizados ensaios com a carga previamente briquetada. As cargas utilizadas em cada ensaio estão apresentadas nas Tabela 8 e Tabela 9.

**Tabela 8. Cargas utilizadas nos ensaios de simulação do processo de clinquerização com misturas de farinha e óxidos.**

<b>Ensaio</b>	<b>Carga</b>
SCr05	Briquete da mistura com 0,05 %Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SCr10	Briquete da mistura com 0,10 %Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SCr30	Briquete da mistura com 0,30 %Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SCr50	Briquete da mistura com 0,50 %Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SCr80	Briquete da mistura com 0,80 %Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SCr100	Briquete da mistura com 1,00 %Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SN05	Briquete da mistura com 0,05 %NiO
SN10	Briquete da mistura com 0,05 % NiO
SN30	Briquete da mistura com 0,05 % NiO
SN50	Briquete da mistura com 0,05 % NiO
SN80	Briquete da mistura com 0,05 % NiO
SN100	Briquete da mistura com 0,05 % NiO
SZ05	Briquete da mistura com 0,05 % ZnO
SZ10	Briquete da mistura com 0,10 % ZnO
SZ30	Briquete da mistura com 0,30 % ZnO
SZ50	Briquete da mistura com 0,50 % ZnO
SZ80	Briquete da mistura com 0,80 % ZnO
SZ100	Briquete da mistura com 1,00 % ZnO
SP05	Briquete da mistura com 0,05 % PbO
SP10	Briquete da mistura com 0,10 % PbO
SP30	Briquete da mistura com 0,30 % PbO
SP50	Briquete da mistura com 0,50 % PbO
SP80	Briquete da mistura com 0,80 % PbO
SP100	Briquete da mistura com 1,00 % PbO
SCd05	Briquete da mistura com 0,05 % CdO
SCd10	Briquete da mistura com 0,10 % CdO
SCd30	Briquete da mistura com 0,30 % CdO
SCd50	Briquete da mistura com 0,50 % CdO
SCd80	Briquete da mistura com 0,80 % CdO
SCd100	Briquete da mistura com 1,00 % CdO

**Tabela 9. Cargas utilizadas nos ensaios de simulação do processo de clinquerização com misturas de farinha, óxidos e cloretos.**

Ensaio	Carga
SCrNa	Briquete da mistura com 0,80 %Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 0,1 %NaCl
SCrK	Briquete da mistura com 0,80 %Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 0,1 %KCl
SNNa	Briquete da mistura com 0,80 %NiO e 0,1 %NaCl
SNK	Briquete da mistura com 0,80 %NiO e 0,1 %KCl
SZNa	Briquete da mistura com 0,80 %ZnO e 0,1 %NaCl
SZK	Briquete da mistura com 0,80 %ZnO e 0,1 %KCl

A princípio o ciclo térmico imposto às misturas briquetadas foi tomado tendo-se por base os dados mostrados por Wolter [23], que mostrou todos os ciclos térmicos dos diferentes tipos de fornos de cimento, com os respectivos tempos de residência nas zonas do forno. Os ciclos térmicos indicavam uma velocidade de aquecimento média de 32°C/min. Ocorre que o corpo do forno usado era um tubo de alta alumina, e esse material não suporta tais velocidades de aquecimento. Assim, trabalhou-se com um ciclo com velocidade de aquecimento de 15°C/min até 1450°C, resultando num tempo de residência na zona de queima de 16 minutos.

Optou-se por utilizar uma atmosfera que contivesse um gás inerte e oxigênio, uma vez que no processo de combustão dentro do forno rotativo a atmosfera é enriquecida de 0,8 a 1,5% de oxigênio [13]. Portanto, a atmosfera empregada foi uma mistura de 8 cm<sup>3</sup>/min de nitrogênio e 2 cm<sup>3</sup>/min de oxigênio, durante todo o ensaio.

O material briquetado foi acondicionado em uma navícula de alumina, que tinha capacidade para cerca de 180 g de material briquetado. Esta navícula era colocada no centro da região aquecida do forno com o auxílio de uma haste

de aço inoxidável. O sistema era então fechado com auxílio das flanges, que eram acopladas ao tudo de alumina. Posicionava-se então o dedo frio a alguns milímetros de distância do cadinho e ligava-se a água de refrigeração, ligava-se o sistema de purga de gás, e então iniciava-se o ciclo de aquecimento previamente programado.

Ao final do ciclo térmico, abriam-se ambas as extremidades do dispositivo, retirava-se o dedo frio e empurrava-se a navícula, contendo o resto da amostra, com a haste até uma das extremidades do forno. A navícula com os briquetes era resfriada em álcool comum. Assim que a barquinha com a amostra era colocada no recipiente, o álcool incendiava-se, o qual era apagado com um extintor de incêndio de CO<sub>2</sub>.

O material condensado no dedo frio foi coletado com o auxílio de um raspador de aço inoxidável, e o material coletado foi depositado sobre um papel de filtro qualitativo.

Cada ensaio no dispositivo gerou uma amostra de clínquer e uma amostra coletada no dedo frio. As amostras de clínquer foram moídas em moinho de carboneto de tungstênio e o material resultante foi encaminhado para análises químicas por fluorescência de raios-X e para os ensaios de lixiviação.

No caso das amostras coletadas no dedo frio, a quantidade sempre foi muito pequena (inferior a 0,5 g) para se fazer análises químicas, assim optou-se por se realizar uma análise de micro-regiões por EDS (*Electron Dispersive Spectroscopy*) em microscópio eletrônico de varredura (MEV), para verificação qualitativa de sua composição.

#### 5.4.1.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRA PARA ANÁLISE POR EDS NO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO VARREDURA

O material condensado foi preparado para observação e análise no MEV fazendo-se o seguinte procedimento:

- Corte de regiões do papel de filtro com maior concentração de partículas aderidas;
- Colagem deste papel no porta amostra do MEV; e
- Recobrimento do conjunto com Au para permitir a visualização.

### 5.5 ANÁLISE TÉRMICA

DEFINIÇÃO: “Consiste num grupo de técnicas em que as propriedades físicas dos materiais são medidas em função da temperatura, sendo que o material é submetido a um ciclo térmico programado,” (ASTM 473-85) [42].

Os métodos de análise térmica foram os principais instrumentos desse trabalho. Através de análise térmica diferencial (DTA) foi possível determinar todas as reações de formação do clínquer fabricado e suas características. Por análise termogravimétrica foi possível determinar as perdas de massa durante o ciclo de aquecimento e, assim, determinar quais elementos sofrem evaporação durante o processo.

A seguir serão descritos os métodos e as condições dos experimentos.

### **5.5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA**

Esta técnica consiste na medição das variações de massa de uma determinada amostra, em função da temperatura. O equipamento é composto basicamente de uma balança eletrônica de alta precisão com a amostra permanecendo na câmara de um forno. Assim, estes equipamentos apresentam configurações tais que permitem a aplicação de altas temperaturas nas amostras sem afetar o sistema eletrônico da balança [43].

Os fornos são geralmente de resistência elétrica e de pequenas dimensões, assim tem-se as melhores condições de controle de temperatura e de transmissão de calor para a amostra [43].

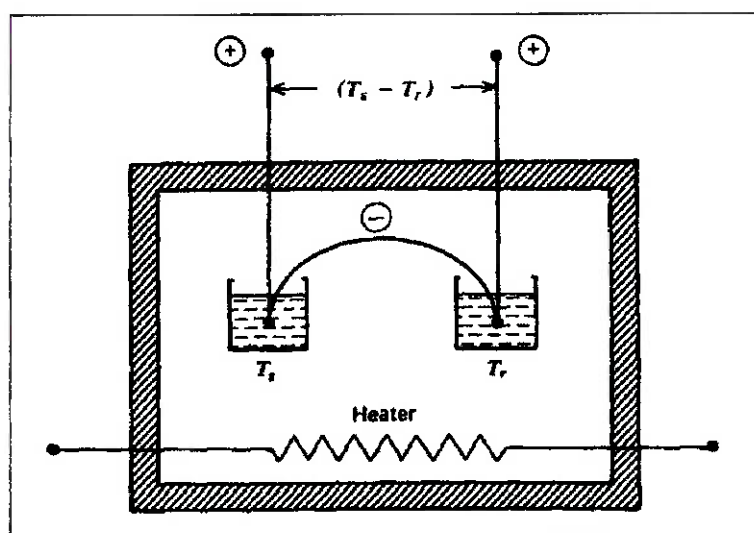
### **5.5.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)**

A definição de análise térmica diferencial adotada pela norma ASTM E 473-85 é a seguinte: “Consiste na técnica em que a diferença de temperatura entre uma amostra e um material de referência é medida em função da temperatura, com o sistema amostra-referência sendo submetido a um ciclo térmico programado” [42].

Assim, o DTA, consiste em uma das mais simples e utilizadas técnicas para a determinação de características dos mais diferentes tipos de reações que ocorrem nos materiais. O aparelho, Figura 21, consiste num forno no qual são



aconicionados a amostra e o material de referência e quando esse sistema é submetido a um ciclo térmico (aquecimento e ou resfriamento), termopares monitoram as temperaturas tanto da amostra com da referência registrando a diferença numa curva de variação de temperatura ( $\Delta T$ ) em função ou da temperatura do forno e do tempo.



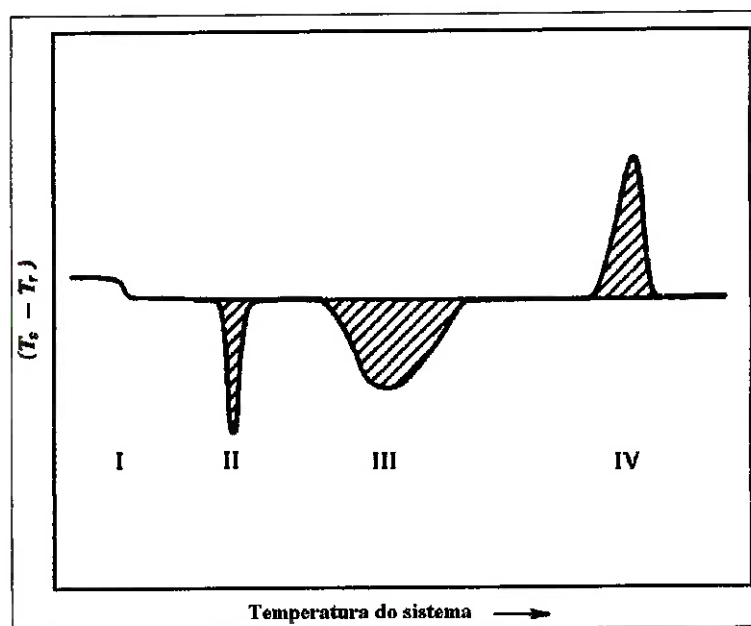
**Figura 21.** Figura esquemática do sistema de medição de um DTA [43].

Durante o ciclo térmico, se a amostra que está sendo estudada sofre uma reação endotérmica o termopar da amostra registra temperaturas menores que o termopar da referência e no caso da reação exotérmica o termopar da amostra registra temperaturas mais elevadas do que o da referência.

Como a curva é montada a partir do resultado da diferença do par de temperaturas referência/amostra, tem-se que enquanto não ocorre nenhuma reação a curva apresenta-se como uma linha base horizontal. Com a ocorrência de alguma reação com calor envolvido a diferença de temperaturas resulta na

formação de um pico, cuja área é proporcional à entalpia de reação e à massa da amostra [43].

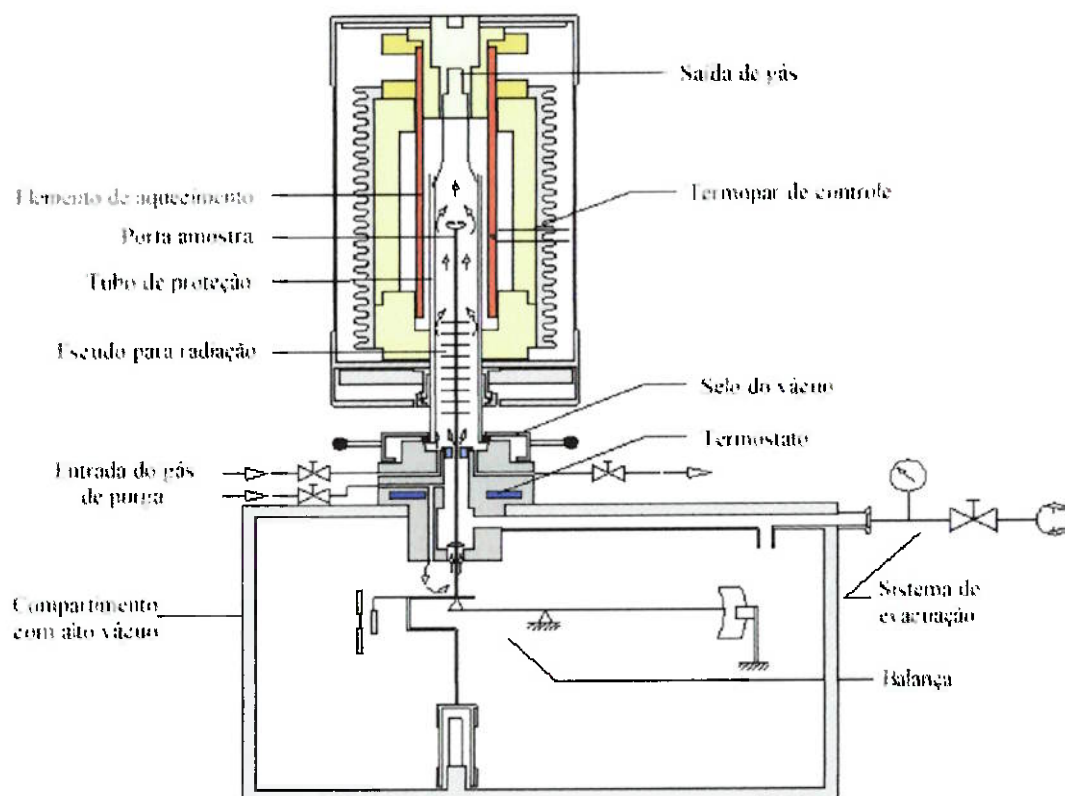
A Figura 22, mostra exemplos hipotéticos de curvas obtidas no DTA. Em (I) é exemplificado uma transformação de segunda ordem, nesta transformação não existe calor envolvido, dessa forma a curva implica somente na mudança do patamar da linha base. (II) Pico causado por uma reação endotérmica, quando a reação apresenta uma temperatura invariante a curva apresenta uma altura muito maior do que a largura do pico como o que ocorre em uma reação de fusão. (III) Reações que ocorrem ao longo de uma faixa de temperaturas apresentam picos com a largura maior que a altura, reações como a reação endotérmica de decomposição do  $\text{CaCO}_3$ . (IV) Reação invariante exotérmica, como a que ocorre na solidificação de metais puros.



**Figura 22.** Curva DTA típica onde são exemplificadas as reações de transformação de segunda ordem (I), reação endotérmica de fusão (II), reação endotérmica de decomposição (III) e reação exotérmica (IV) [43].

### 5.5.2.1 ENSAIOS

Em todos os ensaios de análise térmica deste estudo foi utilizado um equipamento Netzsch modelo STA 409C, Figura 23. Esse equipamento permite fazer medidas simultâneas de TG e DTA.



**Figura 23.** Desenho esquemático do STA marca NETZSCH modelo STA 409C [44].

As condições de ensaio foram:

- Taxa de aquecimento de 10°C/min até 1450°C.
- Patamar de 20 minutos a 1450 °C.
- Velocidade de resfriamento de 10 °C/min até 900 °C.
- Fluxo de ar sintético de 10 mL/min.
- Cadinho de platina.
- Alumina como referência.

As amostras ensaiadas correspondem às misturas utilizadas para fabricar os briquetes apontadas nas Tabela 10. Além dessas amostras foram feitos ensaios com o CdO e com o PbO puros, pois esses dois óxidos apresentaram perdas de massa nas misturas com as cargas.

## **5.6 CARACTERIZAÇÃO DO CLÍQUER**

As amostras de clínquer geradas nos ensaios de simulação do processo de clinquerização foram caracterizadas através de análises químicas por fluorescência de raios-X, e em ensaios de lixiviação.

Os ensaios de lixiviação foram realizados nas condições apontadas pela norma NBR 10.005. A Tabela 10 indica todas as amostras e seus respectivos ensaios de caracterização realizados.

**Tabela 10. Amostras que foram submetidas aos ensaios de fluorescência de raios-X (FRX) e lixiviação.**

Amostra	Lixiviação	FRX	Amostra	Lixiviação	FRX
SCr05		✓	SP05		✓
SCr10		✓	SP10	✓	✓
SCr30		✓	SP30		✓
SCr50		✓	SP50		✓
SCr80	✓	✓	SP80	✓	✓
SCr100		✓	SP100		✓
SN05		✓	SCd05		✓
SN10		✓	SCd10		✓
SN30		✓	SCd30		✓
SN50		✓	SCd50	✓	✓
SN80		✓	SCd80	✓	✓
SN100	✓	✓	SCd100		✓
SZ05		✓	SCrNa	✓	✓
SZ10		✓	SCrK		✓
SZ30		✓	SNNa	✓	✓
SZ50		✓	SNK		✓
SZ80		✓	SZNa		✓
SZ100	✓	✓	SZK		✓

### 5.6.1 ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO

Para este ensaio foram pesados 100g de cada amostra em balança analítica e colocados em recipientes contendo 1600 mL de água. O ácido acético 0,5 N utilizado foi feito completando-se 29 ml de ácido acético em 1000 ml de água. A quantidade máxima de ácido acético 5N é dada como 4 ml/g de amostra, assim a quantidade máxima nesses ensaios foi de 400 ml de ácido acético. As soluções de amostra e água foram agitadas em agitadores magnéticos e seu pH foi medido nos tempos mostrados. Nas soluções em que, após 24 h de ensaio, o pH foi diferente de  $5,0 \pm 0,2$  foi adicionado ácido acético até o pH atingir o valor de 5, ou até a quantidade máxima definida (400 ml/100 g amostra) de ácido acético. Mediu-se, então, o pH da solução de hora em hora até que se completaram 28 h. O cálculo da adição de água é feito pela equação:

**Equação 7.**  $M_{\text{Água}} = (4 \times \text{Massa da Amostra}) - \text{Vol}_{\text{Ácido Acético Adicionado}}$

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão mostrados e comentados os resultados obtidos no presente estudo. Para facilitar a compreensão, foi efetuada a divisão caracterizando os efeitos de cada contaminante separadamente e colocando todos os métodos utilizados.

### 6.1 FARINHA

Na Figura 24 é mostrada a curva de DTA e na Figura 25 as curvas de TGA e DTG da farinha. As reações observadas são: decomposição do carbonato de cálcio à 652,8°C e as reações de clinquerização a partir de 1280°C. A decomposição do carbonato é um evento endotérmico e apresenta uma perda de massa de 35,5%.

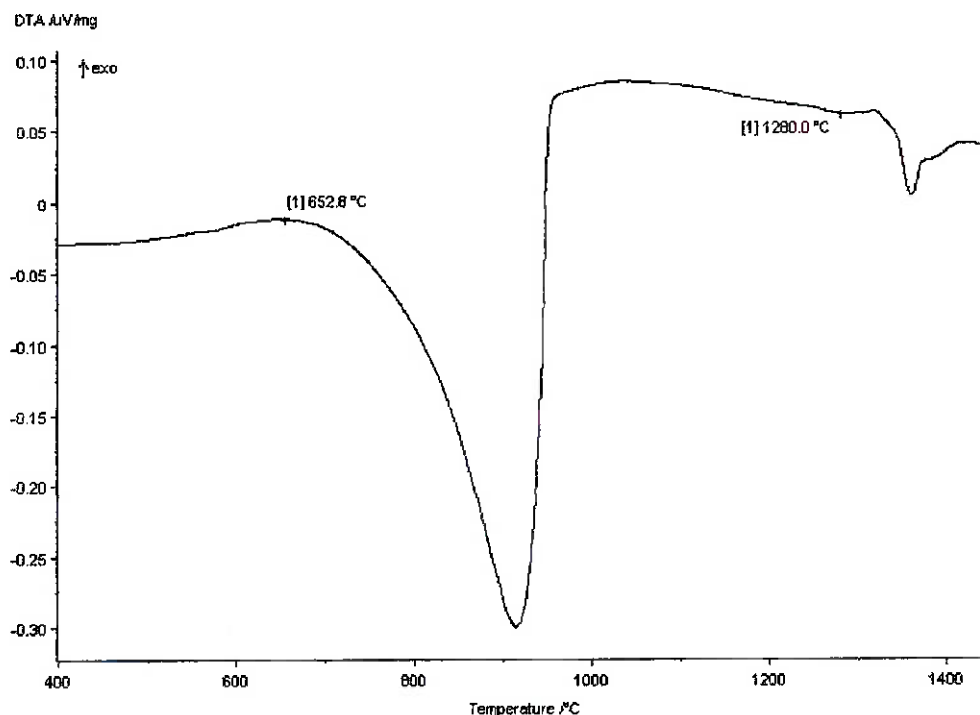


Figura 24. Curvas de DTA da carga pura (10°C/min). Observa-se a reação endotérmica de decomposição do carbonato de cálcio com início à 652,8°C e o início das reações de clinquerização à 1280°C.

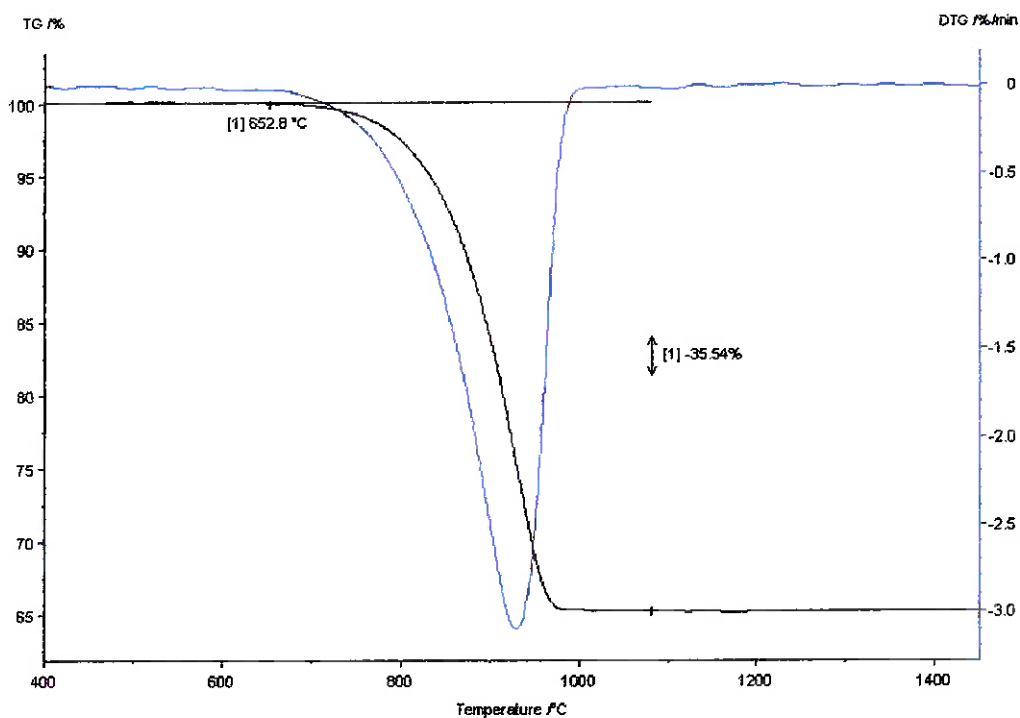
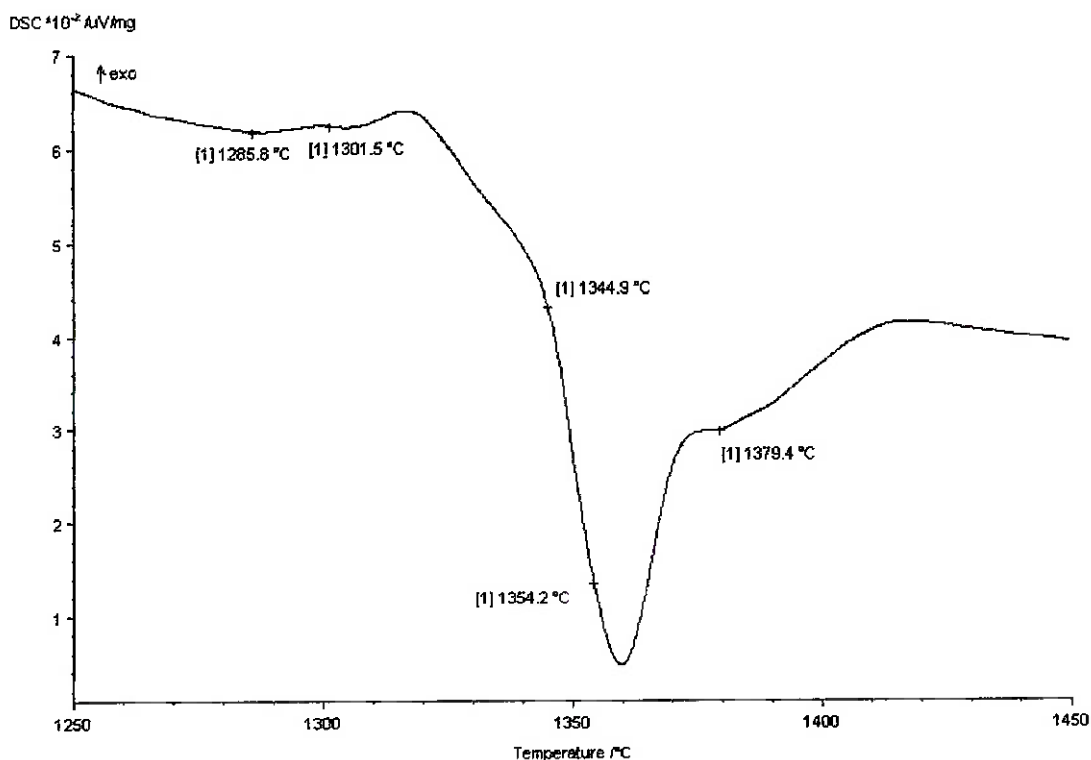


Figura 25. Curvas de TGA e DTG da carga pura (10°C/min). A 652,8°C tem-se a decomposição do  $\text{CaCO}_3$  com uma perda de massa de 35,5%.



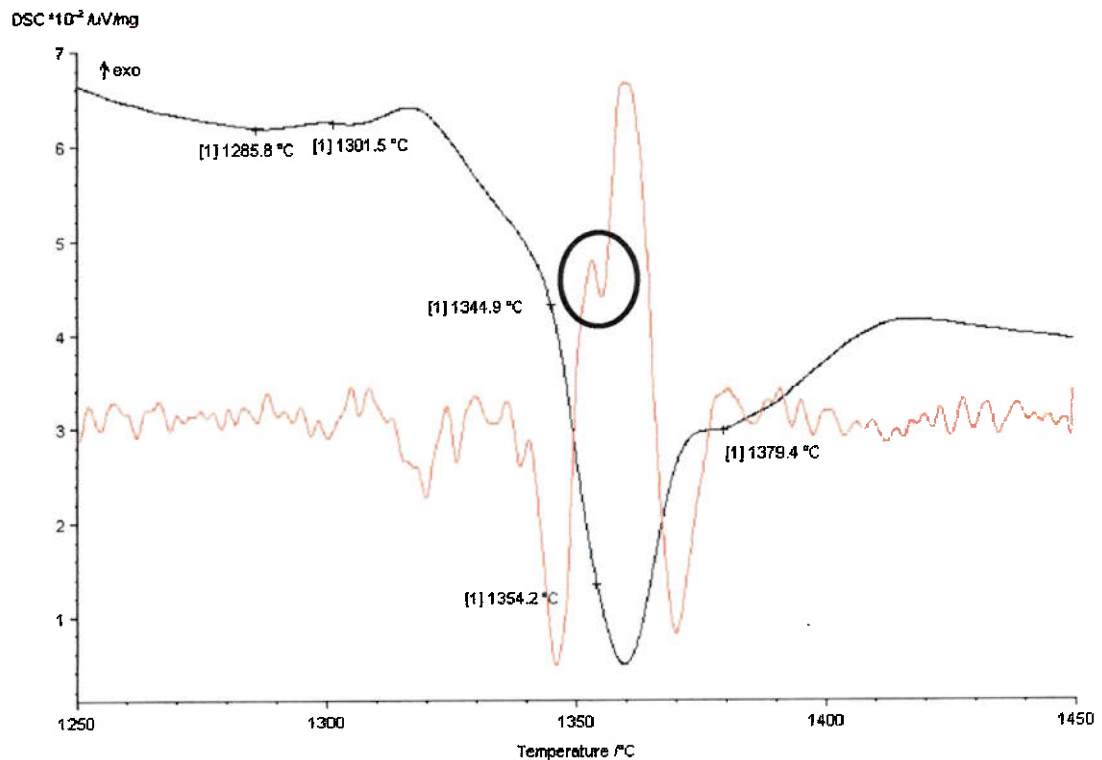
As reações de clinquerização são mostradas em detalhes na Figura 26. Foram observados quatro eventos térmicos, sendo um exotérmico à 1285,8°C, dois endotérmicos à 1344,9°C e 1379,4°C e um à 1354,2°C que devido à pequena quantidade de energia envolvida na reação não foi possível determinar seu caráter. Essa reação, encontrada à 1354,2°C, só pôde ser observada devido a uma inflexão na curva da segunda derivada, Figura 27.



**Figura 26.** Detalhe da curva de DTA mostrando as reações de clinquerização observadas na farinha (10°C/min).

Através da deconvolução dos picos, Figura 28, foi possível determinar as temperaturas de início de reação, Tabela 11. Esses resultados estão de acordo com os encontrados por Chromy [24], que caracterizou essas reações, em ordem crescente de temperaturas, como sendo: (A) reação em estado sólido de formação

do  $C_2S$ , (B) formação de fase líquida e (C) transformação polimórfica de  $\alpha'_H \rightarrow \alpha$  no  $C_2S$ .

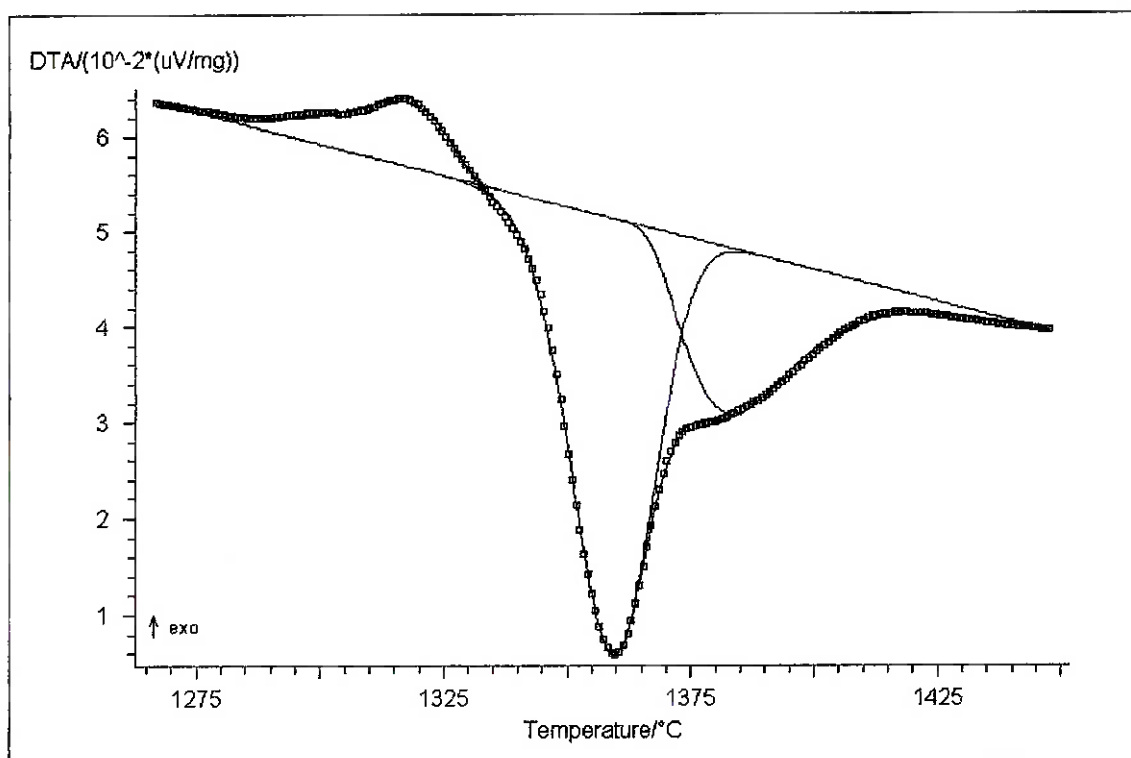


**Figura 27.** Detalhe da curva DTA para a farinha com a segunda derivada da curva DTA. Destaca-se a inflexão em 1354,2°C durante o evento endotérmico iniciado à 1344,9°C.

Mas a inflexão observada na segunda derivada da curva DTA, Figura 27, mostra que o processo de formação da fase líquida na realidade é composto por duas reações sobrepostas. A formação da fase líquida é mostrada como um processo único [12] [24], decorrente da fusão do  $C_4AF$  e do  $C_3A$ , mas a inflexão mostra que na realidade existe uma diferença de aproximadamente 10°C entre a fusão do  $C_4AF$  e o  $C_3A$ . Isso será novamente discutido no capítulo 6.4 no qual é mostrado que as adições de ZnO provocaram a separação dos picos de formação do  $C_4AF$  e do  $C_3A$ .

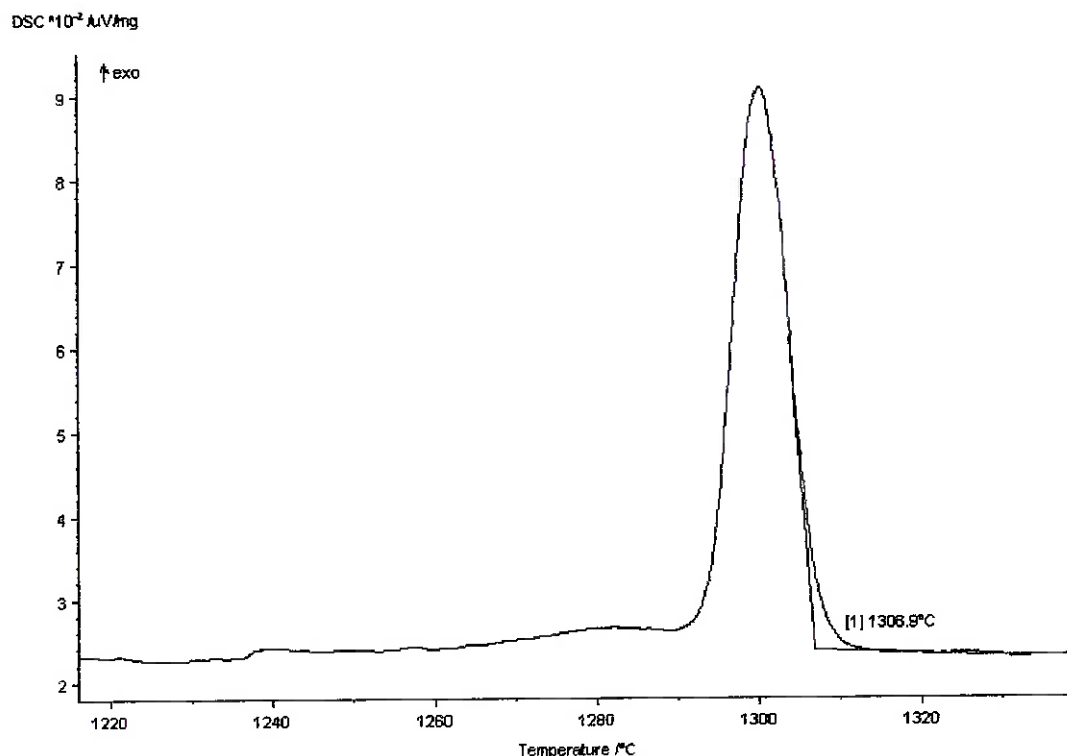
**Tabela 11. Temperaturas das reações do processo de clinquerização da farinha.**

<i>Reação</i>	<i>Temperatura de Início de Reação (°C)</i>	<i>Posição do Pico (Fim de Reação) (°C)</i>	<i>Temperatura de Fim do Pico (°C)</i>
Formação do C <sub>2</sub> S	1285	1318	1331
Formação de Fase Líquida	1342	1359	1375
Transformação Polimórfica do C <sub>2</sub> S ( $\alpha'_H \rightarrow \alpha$ )	1366	1382	1413



**Figura 28. Detalhe da curva DTA da farinha mostrando a deconvolução dos picos das reações de clinquerização.**

Durante o resfriamento foi identificado um evento exotérmico associado à solidificação do  $C_3A$  e do  $C_4AF$  a partir do líquido pela reação peritética:  $CaO+Liq.\rightarrow C_3A+C_4AF$ , Figura 29. Essa reação peritética à  $1306,9^\circ C$ , aparece como um evento exotérmico, mantendo em seguida um patamar na curva DTA.



**Figura 29.** Curva DTA do resfriamento da farinha ( $10^\circ C/min$ ). Nota-se um evento exotérmico associado à solidificação da fase líquida pela reação peritética formadora da fase  $C_3A$  e  $C_4AF$ .

As energias envolvidas nas reações foram calculadas pelas áreas dos picos das curvas de DTA, Tabela 12. As áreas definidas pelos picos podem determinar as energias envolvidas nas reações quando se está trabalhando com o DSC. Como se está trabalhando com o DTA, os calores envolvidos não servem como padrão, mas podem servir de parâmetro para se verificar o efeito dos elementos a serem adicionados no clínquer fabricado.

**Tabela 12. Entalpias das reações determinadas pelas áreas dos picos das curvas de DTA da farinha.**

CICLO	REAÇÃO	ENTALPIA (J/g)
AQUECIMENTO	Formação do $C_2S$	0,56
	Formação da Fase Líquida	1,92
	Transformação Polimórfica $\alpha_H \rightarrow \alpha C_2S$	0,89
RESFRIAMENTO	Solidificação da Fase Líquida	4,00

As reações identificadas e caracterizadas pelo DTA estão de acordo com a literatura [12 ; 13 ; 18 ; 21 ; 22 ; 23] conforme foi mostrado na Tabela 2. Deve-se levar em conta que técnicas como DTA não apresentam sensibilidade para detectar reações com um calor de reação muito discreto, principalmente se essas reações estiverem ocorrendo simultaneamente com outra que apresenta um calor envolvido muito maior.

Assim, a formação do  $C_2S$  à  $700^\circ C$ , a combinação do  $CaO$  com os alumino-silicatos acima de  $900^\circ C$ , a formação de fase líquida acima de  $1200^\circ C$  e o crescimento de cristais de  $C_3S$  a partir da fase líquida, aparecem apenas como pequenas inflexões na curva DTA e portanto, não apresentam uma caracterização precisa.

Com isso, a formação dos cristais de  $C_3S$ , que é a principal fase do clínquer, não pode ser feita de forma minuciosa, mas somente pode-se determinar a temperatura de máxima velocidade de formação dos cristais dessa fase.

A caracterização das reações de formação de  $C_2S$  e da fase líquida pode ser feita através da deconvolução dos picos dessas, pois o calor envolvido forma inflexões bem definidas na curva DTA.

## 6.2 EFEITO DAS ADIÇÕES DE $Cr_2O_3$

O cromo está presente nas matérias primas, sendo encontrado em média 16ppm no calcáreo e 100ppm na argila. Nos combustíveis, os carvões apresentam 80ppm e os óleos 50ppm [35]. Também pode-se ter um acréscimo no teor de cromo quando na preparação da farinha são usadas esferas de aço inox nos moinhos de bolas ou quando é usada bauxita para o controle da composição química da carga [34].

Durante o processo de fabricação cerca de 93% do cromo da carga e dos combustíveis são incorporados ao clínquer [35]. Todo cromo no cimento pode ser expresso como  $Cr_2O_3$  e durante o processo de formação do clínquer o cromo reduz a viscosidade da fase líquida [45].

O cromo se distribui preferencialmente na belita, ferrita, alita, e no aluminato de cálcio conforme pode ser visto na Tabela 13 [46].

**Tabela 13. Concentração do cromo num clínquer que sofreu a adição de 0,55% de  $Cr_2O_3$  [46].**

FASE	Cr%
Belita ( $C_2S$ )	0,87
Fase Ferrita ( $C_4AF$ )	0,55
Alita ( $C_2S$ )	0,39
Aluminato ( $C_3A$ )	0,04

A presença de 1% de cromo aumenta a aptidão à clinquerização no processo de fabricação [34]. Mas nitidamente o efeito mais proeminente do cromo durante a fabricação do clínquer é a inibição à formação da belita [16], sendo que para teores maiores que 0,5% de  $Cr_2O_3$  foi observado o aumento do CaO livre [16]. Como o cromo substitui o cálcio na estrutura cristalina, causando

a transformação da belita em alita [48], o CaO não reage pois seus sítios na estrutura cristalina estão ocupados pelo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Para teores superiores a 3% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  não foi observada presença de belita no clínquer [48].

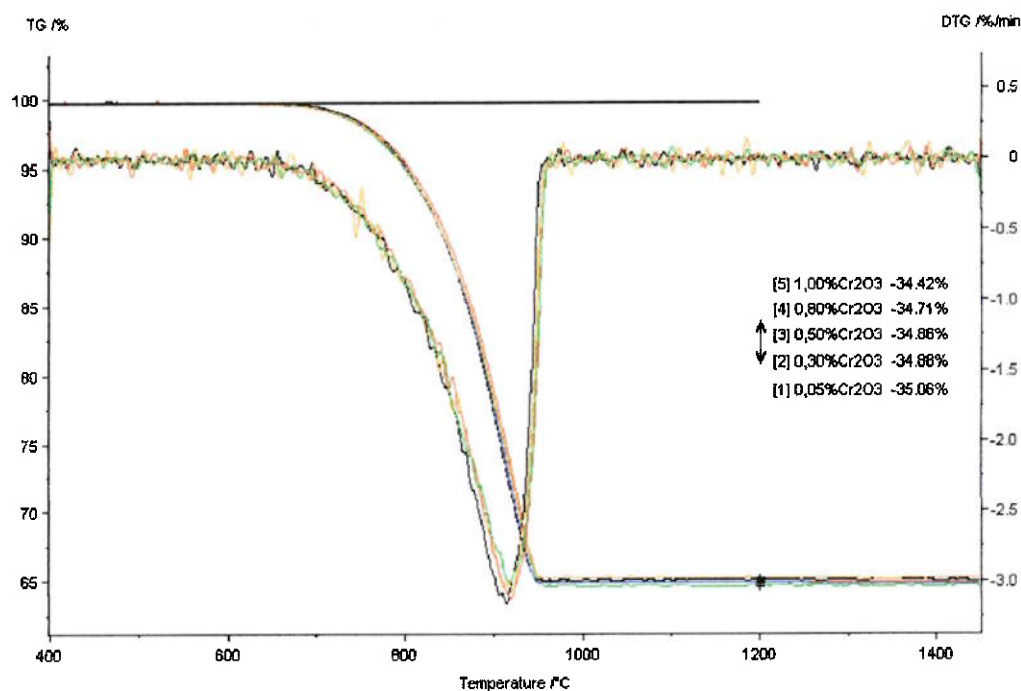
Na hidratação, o cromo diminui o tempo de pega aumentando o calor liberado e as propriedades mecânicas nas primeiras 24 horas, mas ocorre deterioração nas propriedades mecânicas nos primeiros 28 dias [47].

As características da hidratação dependem diretamente da concentração de defeitos cristalinos das fases. O cromo entra no reticulado distorcendo-o, além de as ligações Cr-O serem mais fracas que as ligações Ca-O, isso explica o aumento do calor de hidratação e a diminuição do tempo de pega [48].

Quanto à deterioração das propriedades mecânicas nos primeiros 28 dias, isso deveu-se à perda de material liberado nos testes de lixiviação[47].

Considera-se que o cromo existe no cimento como  $\text{Cr}^{3+}$ , mas sob atmosferas oxidantes pode existir sob a forma de  $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{4,6+}$  e  $\text{Cr}^{5+}$ . Nesta condição o cromo pode ocupar os sítios de  $\text{Si}^{4+}$  no reticulado cristalino de  $\text{C}_2\text{S}$  [34]. O  $\text{Cr}^{6+}$  pode existir tanto na belita como na alita, e estabiliza a forma  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  [34].

As amostras com adições de 0,05; 0,10; 0,30; 0,50; 0,80 e 1,00% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à mistura base foram submetidas a análise por DTA/TG. As curvas de TG/DTG podem ser vistas na Figura 30. As curvas de DTA podem ser vistas na Figura 31 e na Figura 32.



**Figura 30.** Curvas TGA/DTG das misturas com adições de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10°C/min).

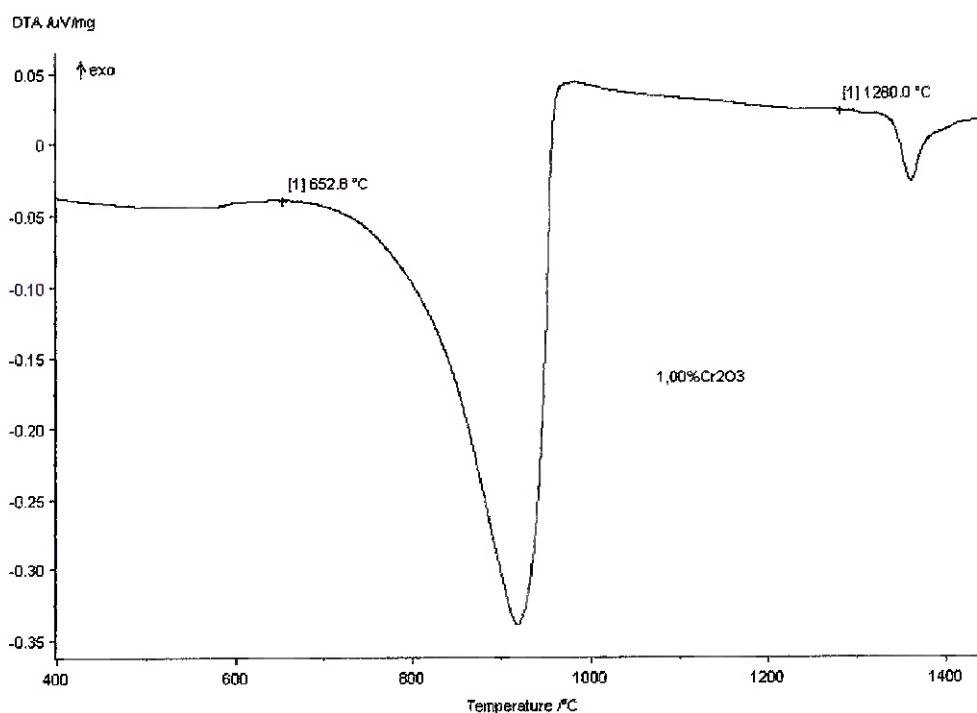
As curvas de TG/DTG, Figura 30, mostram que a única perda de massa que ocorre durante o aquecimento é a relativa à decomposição do CaCO<sub>3</sub>.

As curvas DTA, Figura 32, mostram a faixa de temperatura das reações de clinquerização. A curva DTA da amostra contendo 1,00% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Figura 31, apresentou somente as reações de decomposição do CaCO<sub>3</sub> e as de clinquerização.

O cromo age como inibidor da formação do C<sub>2</sub>S, isso pode ser observado pela diminuição da intensidade do pico exotérmico relativo à formação do C<sub>2</sub>S com o aumento do teor de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Além disso, a intensidade da última inflexão endotérmica, relativa à transformação polimórfica  $\alpha'_H \rightarrow \alpha$  no C<sub>2</sub>S, também diminui com o aumento do teor de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Pela deconvolução dos picos calculou-se as entalpias das reações, Tabela 14, e pôde-se visualizar a redução da entalpia envolvida na formação do  $C_2S$ , Figura 33, e também na redução da entalpia da transformação polimórfica  $\alpha'_H \rightarrow \alpha$  do  $C_2S$ , Figura 34.



**Figura 31.** Curva DTA da amostra com 1,00% de  $Cr_2O_3$  ( $10^\circ C/min$ ).

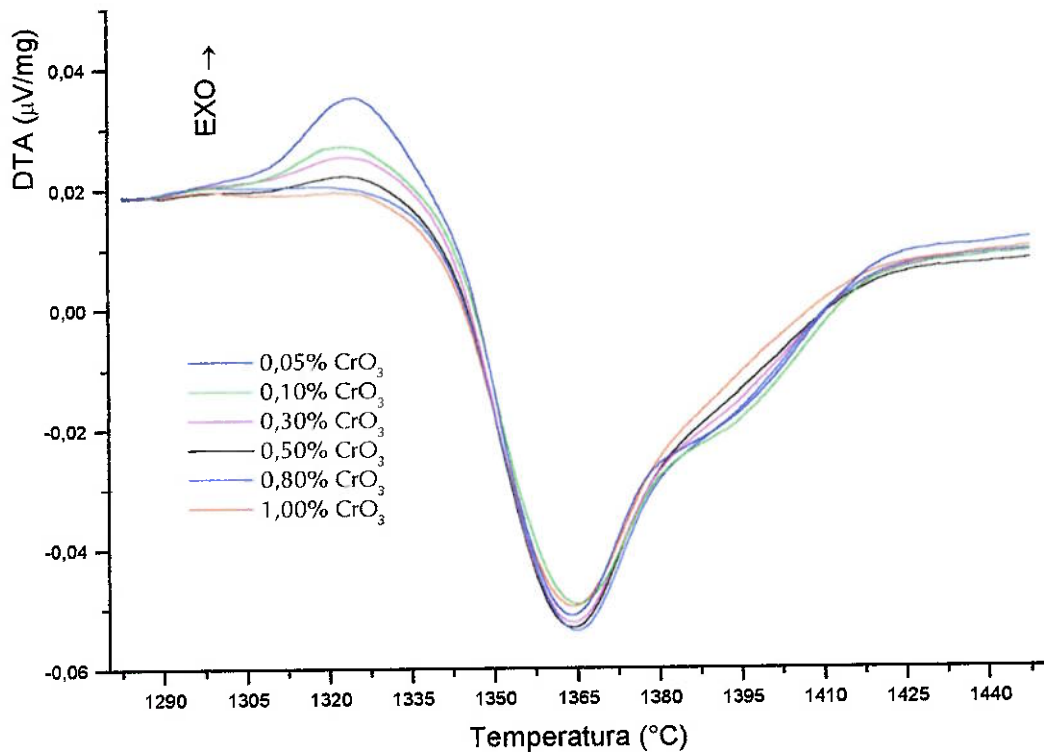


Figura 32. Curvas de DTA (10°C/min.) obtidas para as misturas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Pode-se observar que com o aumento do teor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ocorre a inibição da reação de formação do  $\text{C}_2\text{S}$ .

Tabela 14. Efeito da adição de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na entalpia das reações de clinquerização.

% DE $\text{Cr}_2\text{O}_3$	ENTALPIAS (J/g)		
	FORMAÇÃO DO $\text{C}_2\text{S}$	FORMAÇÃO DA FASE LÍQUIDA	TRANSFORMAÇÃO POLIMORFICA DO $\text{C}_2\text{S}$
0,00	0,56	1,92	0,89
0,05	0,42	1,37	1,03
0,10	0,32	1,50	0,88
0,30	0,26	1,71	0,78
0,50	0,15	1,94	0,70
0,80	0,11	2,08	0,58
1,00	0,09	2,11	0,43

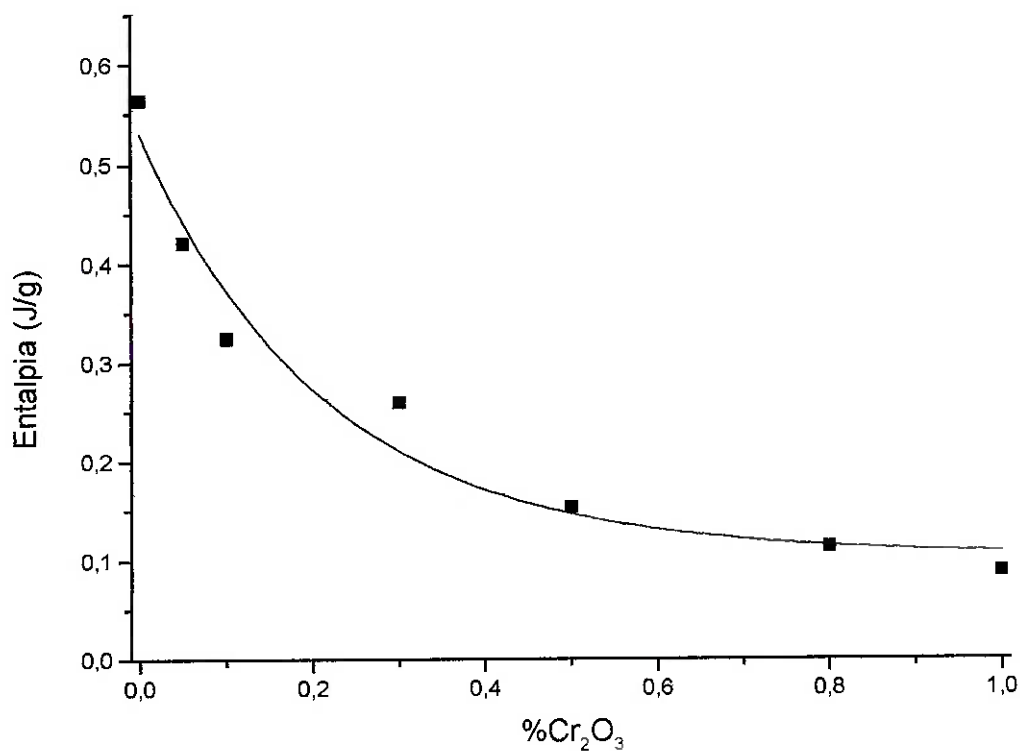


Figura 33. Entalpias de formação do C<sub>2</sub>S em função do teor de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

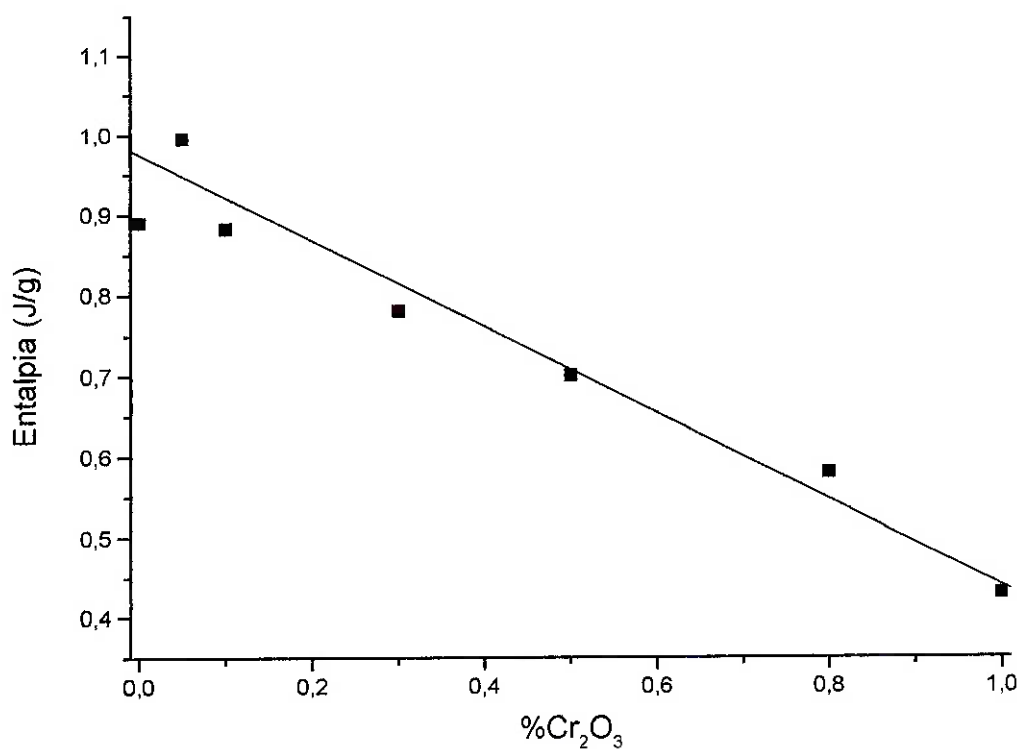
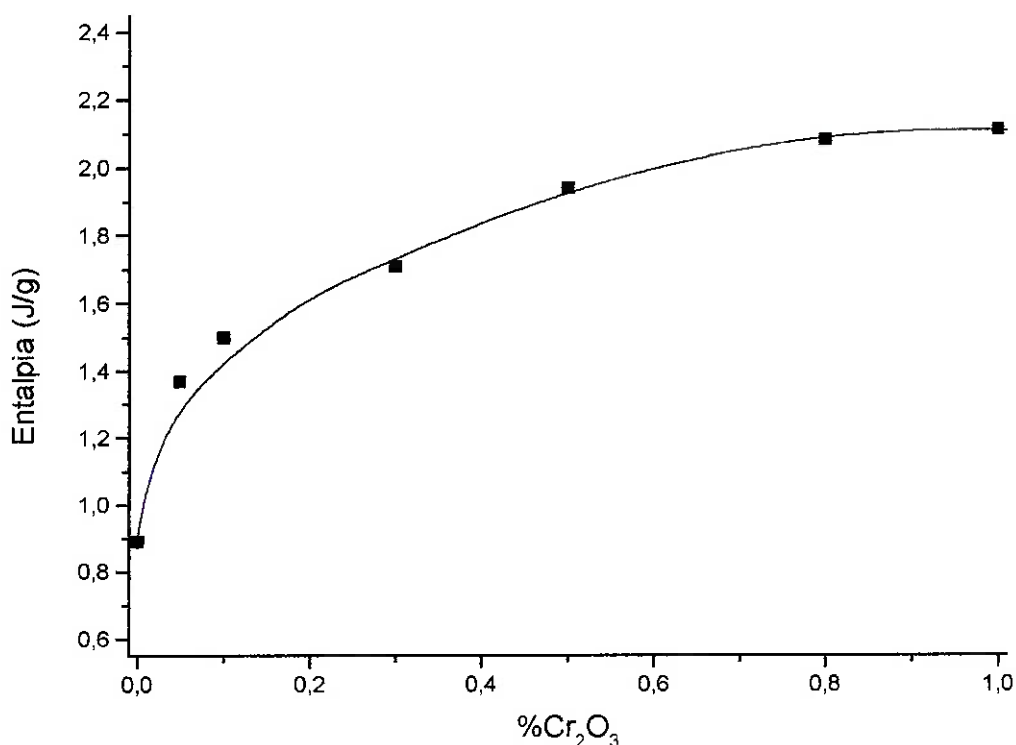


Figura 34. Efeito da adição de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a entalpia na transformação polimórfica α'<sub>H</sub>→α no C<sub>2</sub>S.

Como a formação do  $C_2S$  está sendo inibida pela presença do  $Cr_2O_3$ , houve no sistema mais  $CaO$  livre durante as reações de clinquerização. Isso provocou o aumento da entalpia envolvida na formação da fase líquida, pois há mais  $CaO$  disponível para a formação do  $C_3S$ , Figura 35.

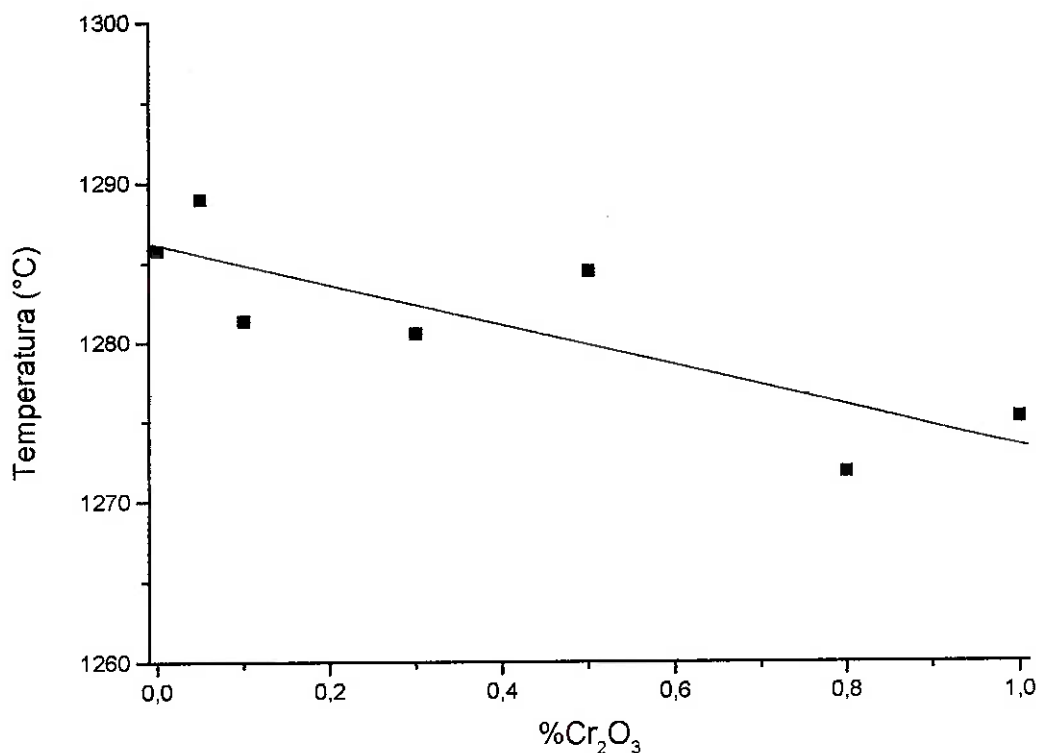


**Figura 35.** Influência do teor de  $Cr_2O_3$  na entalpia de formação da fase líquida.

Com o aumento do teor de  $Cr_2O_3$  as temperaturas das reações de formação da fase líquida e da transformação polimórfica  $\alpha'_H \rightarrow \alpha$  no  $C_2S$  não foram afetadas conforme pode ser visto na, Tabela 15. Com os dados da Tabela 15 foi construída a Figura 36, pode-se ver que a temperatura de formação do  $C_2S$  sofre uma redução de cerca de  $10^\circ C$ .

**Tabela 15. Temperaturas das reações de clínquerização em função do teor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .**

TEMPERATURAS DE REAÇÃO (°C)			
% DE $\text{Cr}_2\text{O}_3$	FORMAÇÃO DO $\text{C}_2\text{S}$	FORMAÇÃO DA FASE LÍQUIDA	TRANSFORMAÇÃO POLIMÓRFICA DO $\text{C}_2\text{S}$
0,00	1285	1342	1366
0,05	1288	1343	1365
0,10	1281	1343	1368
0,30	1280	1342	1366
0,50	1284	1342	1366
0,80	1272	1342	1364
1,00	1275	1341	1365

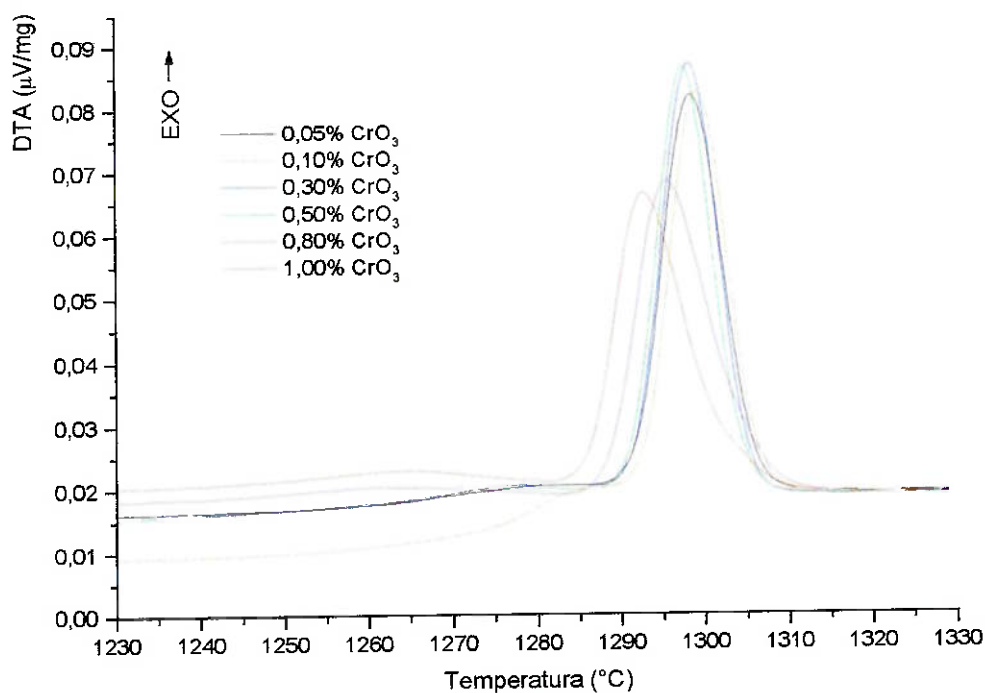
**Figura 36. Efeito do teor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sobre a temperatura de formação do  $\text{C}_2\text{S}$ .**

Na Figura 37, são mostradas as curvas DTA para o ciclo de resfriamento das amostras. Observa-se que, com o aumento do teor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , há um alargamento dos picos sem entretanto alterar a temperatura inicial da reação,

Tabela 16. Como há a diminuição da fração de  $C_2S$  formada, a oferta de cristais de  $C_3S$  aumenta favorecendo a reação peritética formadora do  $C_3A$  e da  $C_4AF$  prolongando a ocorrência dessa reação por um tempo maior. O alargamento do pico é compensado pela sua altura, portanto a área dos picos não são alteradas, não havendo assim, variação na entalpia da reação de fusão do  $C_3A$  e do  $C_4AF$ , Tabela 16.

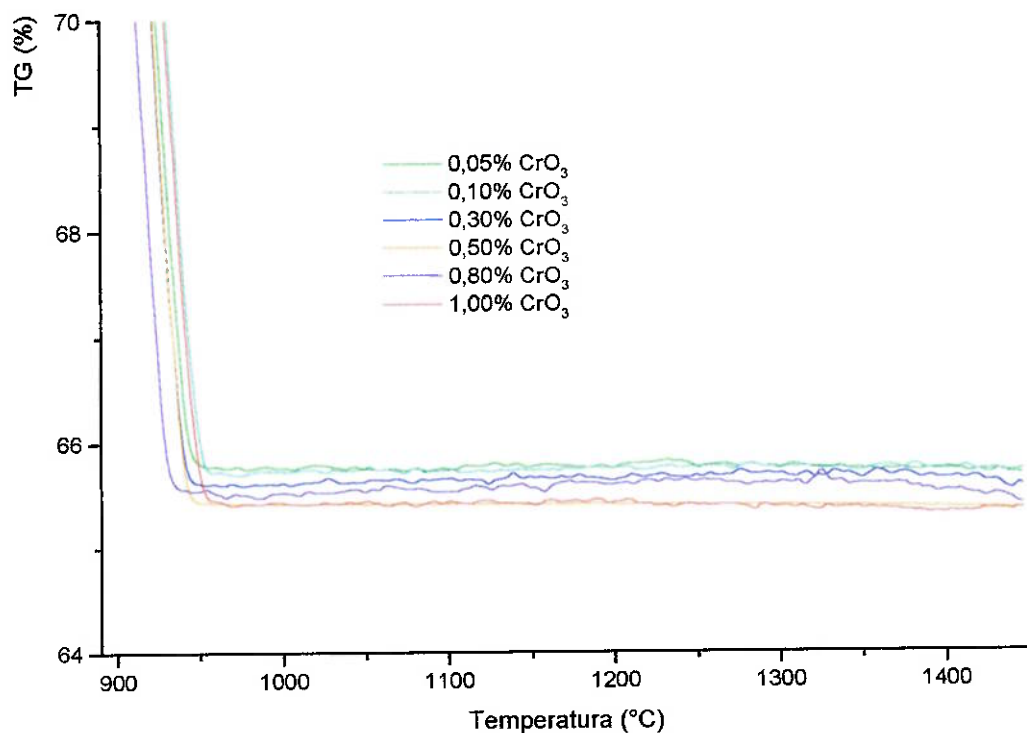
**Tabela 16. Entalpias e temperaturas de solidificação da fase líquida em função do teor de  $Cr_2O_3$ .**

$\%Cr_2O_3$	ENTALPIA (J/g)	TEMPERATURA DE SOLIDIFICAÇÃO ( $^{\circ}C$ )
0,05	2,87	1302
0,10	3,23	1304
0,30	3,26	1305
0,50	3,18	1306
0,80	3,16	1306
1,00	3,11	1306



**Figura 37. Detalhe da curva DTA referente ao ciclo de resfriamento à  $10^{\circ}C/min$  das amostras contendo adições de  $Cr_2O_3$ .**

As curvas de termogravimetria não mostraram perdas de massa após a decomposição do  $\text{CaCO}_3$ , isso indica que todo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  foi incorporado à mistura, Figura 38.



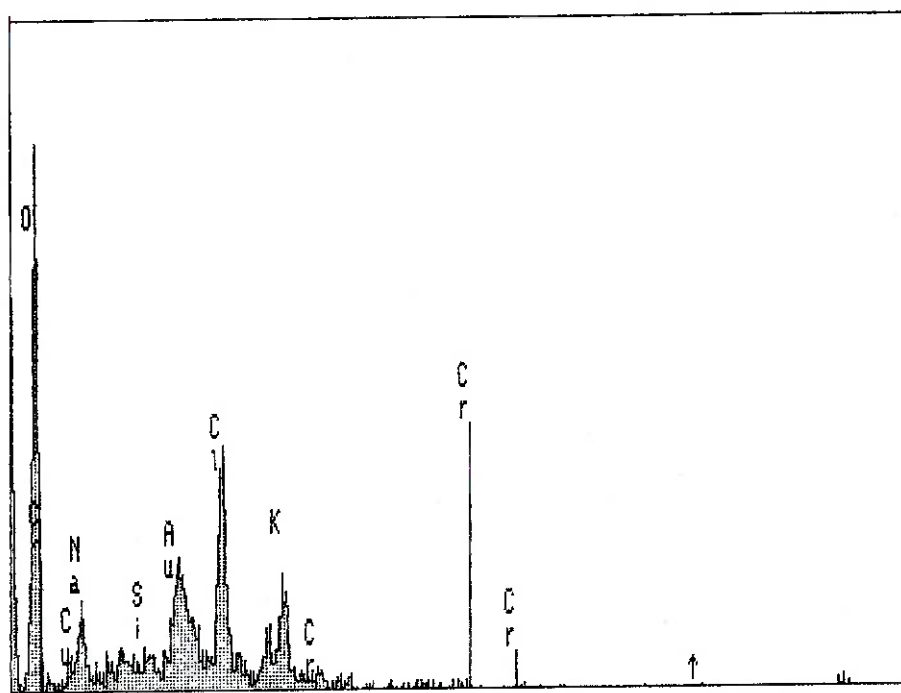
**Figura 38.** Curvas de TGA mostrando em detalhe a faixa de temperaturas após a decomposição do  $\text{CaCO}_3$ .

Esses resultados precisavam ser confirmados numa escala maior, pois a termobalança poderia não ter precisão para identificar pequenas perdas de massa. Assim, as análises químicas dos briquetes das misturas após serem submetidas ao ciclo térmico no forno de simulação, mostraram que realmente houve a total incorporação do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Tabela 17, confirmando os dados obtidos pela termobalança, Figura 38.

**Tabela 17** Resultados das análises químicas das amostras após ciclos térmicos no forno de simulação para as amostras com adições de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Amostra	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (0,05%)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (0,10%)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (0,30%)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (0,50%)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (0,80%)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (1,00%)
	%	%	%	%	%	%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4,73	4,61	4,82	4,91	4,76	4,65
$\text{SiO}_2$	19,50	19,60	19,30	19,60	19,40	19,30
$\text{CaO}$	72,22	72,23	71,90	71,74	71,60	71,70
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,49	3,44	3,65	3,29	3,46	3,36
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,06	0,12	0,33	0,46	0,78	0,99

A análise do material condensado no dedo frio, Figura 39, mostra que houve a condensação somente de cloretos, sendo que na figura estão marcadas as posições de onde deveriam estar os picos característicos de cromo.



**Figura 39.** Análise por EDS do material condensado no dedo frio para as amostras de misturas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Pode-se observar que não houve condensação de compostos de cromo.



Os resultados mostram que o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  quando adicionado à uma carga pura de óxidos é totalmente incorporado ao cimento não ocorrendo sua evaporação. Esses resultados está de acordo com os obtidos por Sprung [35], que relatou uma incorporação de 93% em fornos de cimento, e por Espinosa [39] que analisando o efeito da adição de lodos galvânicos no co-processamento verificou a incorporação acima de 99%.

### **6.3 EFEITO DAS ADIÇÕES DE NiO**

O níquel é adicionado ao forno de cimento pelo calcário (1,5-7,5ppm), argila (61-71ppm), carvão (20-80ppm), óleo (3-30ppm) e coque de petróleo (208ppm) [35]. No ciclo do NiO no forno de cimento, 97% é incorporado ao cimento [35].

O NiO concentra-se na fase ferrita, seguida pela alita,  $\text{C}_3\text{A}$  e belita [22] [46]. Cerca de 0,5 até 1,0% de NiO estabiliza a alita, onde o NiO substitui o CaO na estrutura em até mais de 4mol% estabilizando a forma cristalográfica monoclinica [34]. Essa modificação provoca o aumento da resistência à compressão após 6 dias e 5 anos de hidratação [34].

Durante o ciclo de aquecimento a curva DTA das amostras com adições de NiO apresentaram somente as reações de decomposição do  $\text{CaCO}_3$  e de clinquerização, Figura 40. A faixa de temperaturas das reações de clinquerização podem ser vistas na Figura 41.

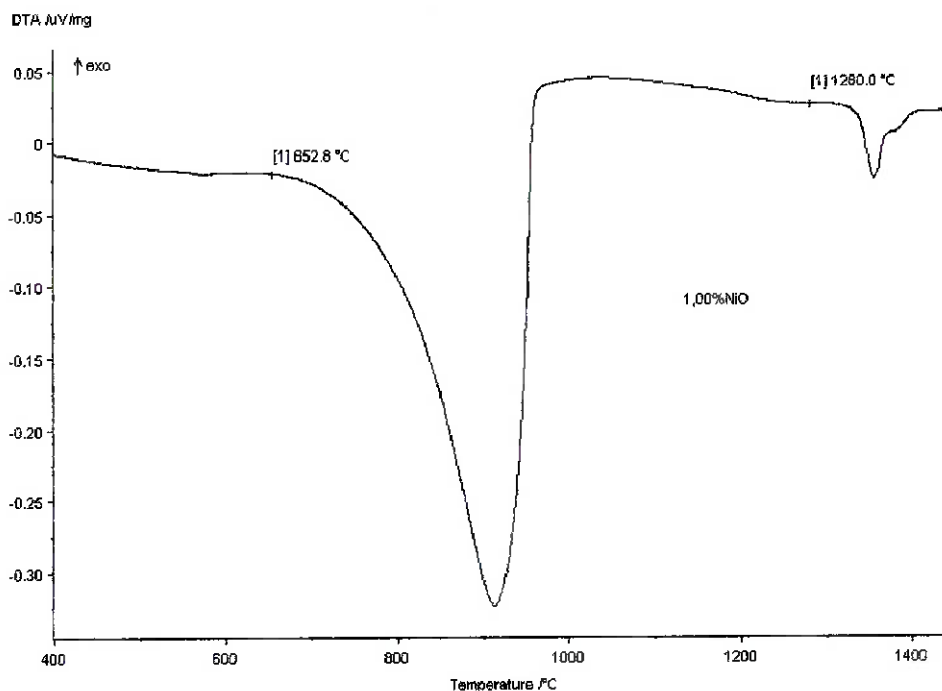


Figura 40. Curva DTA para a amostra com 1,00% de NiO. Foram localizadas apenas as reações normais de decomposição do  $\text{CaCO}_3$  e as de clinkerização.

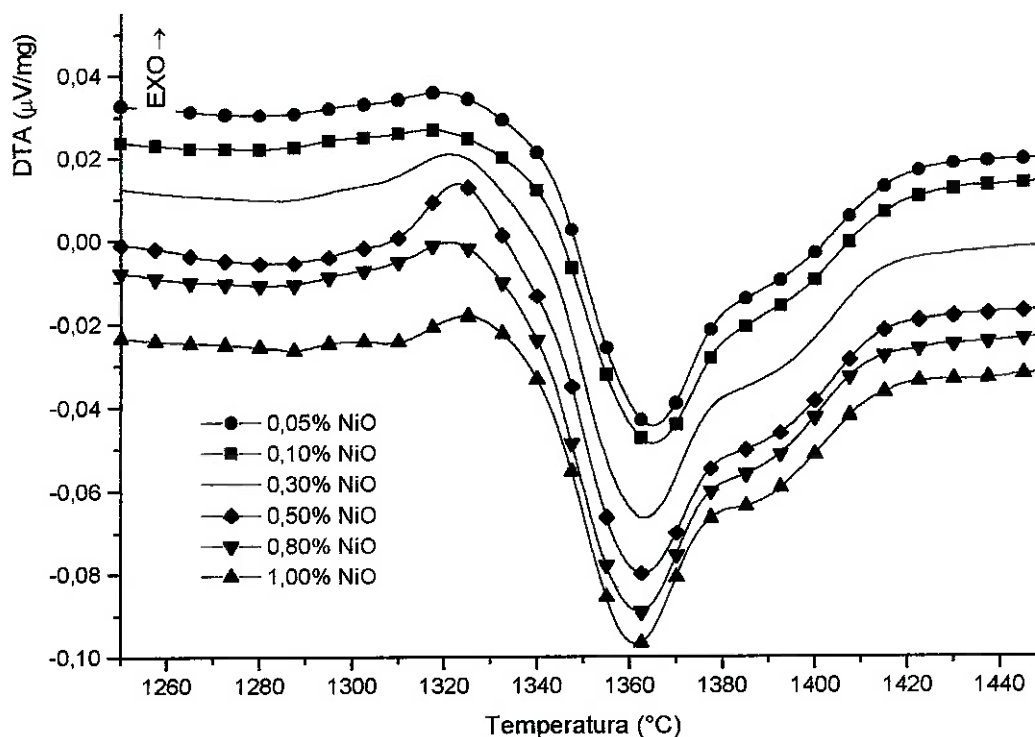


Figura 41. Curvas de DTA das amostras com NiO. Pode-se observar que o NiO afeta muito pouco as reações de clinkerização.

O NiO praticamente não afetou a entalpia das reações de clínquerização, conforme pode ser visto na Tabela 18.

**Tabela 18. Entalpia das reações de clínquerização para as misturas de NiO.**

% DE NiO	ENTALPIA (J/g)		
	FORMAÇÃO DO C <sub>2</sub> S	FORMAÇÃO DA FASE LÍQUIDA	TRANSFORMAÇÃO POLIMORFICA DO C <sub>2</sub> S
<b>0,00</b>	0,56	1,92	0,89
<b>0,05</b>	0,59	2,07	0,90
<b>0,10</b>	0,51	2,10	0,85
<b>0,30</b>	0,68	2,01	0,98
<b>0,50</b>	0,44	2,05	0,92
<b>0,80</b>	0,66	2,11	0,92
<b>1,00</b>	0,50	1,93	0,87

As temperaturas das reações de clínquerização também foram muito pouco afetadas, mas pode-se observar que existe uma pequena tendência de aumento da temperatura de formação do C<sub>2</sub>S, Figura 42, e que as temperaturas de formação da fase líquida, Figura 43, e de transformação polimorfica, Figura 44, apresentam uma pequena tendência de queda.

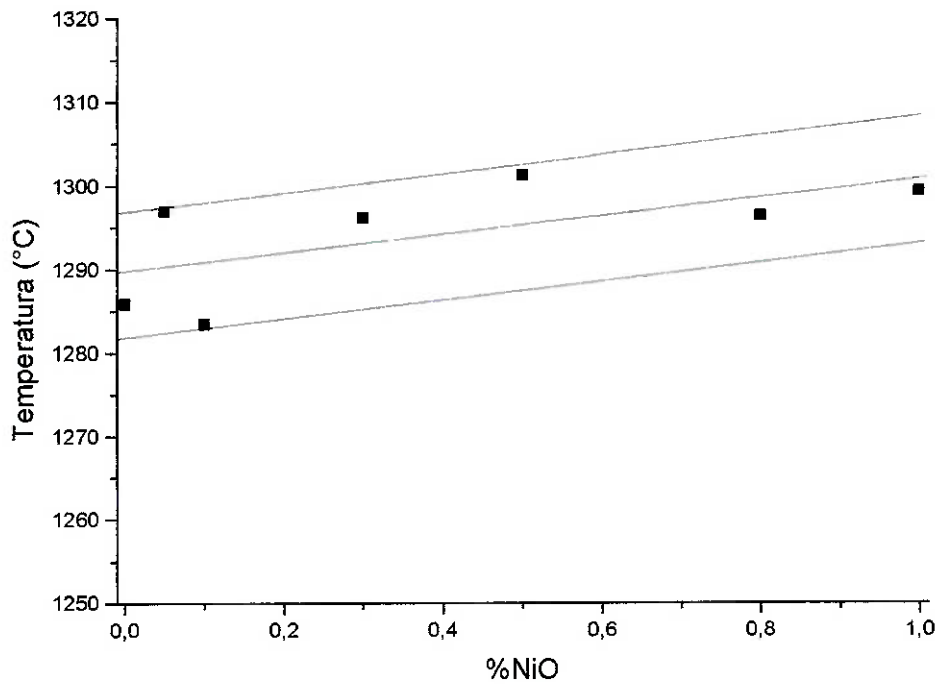


Figura 42. Influência do teor de NiO sobre as temperaturas de formação do  $C_2S$ .

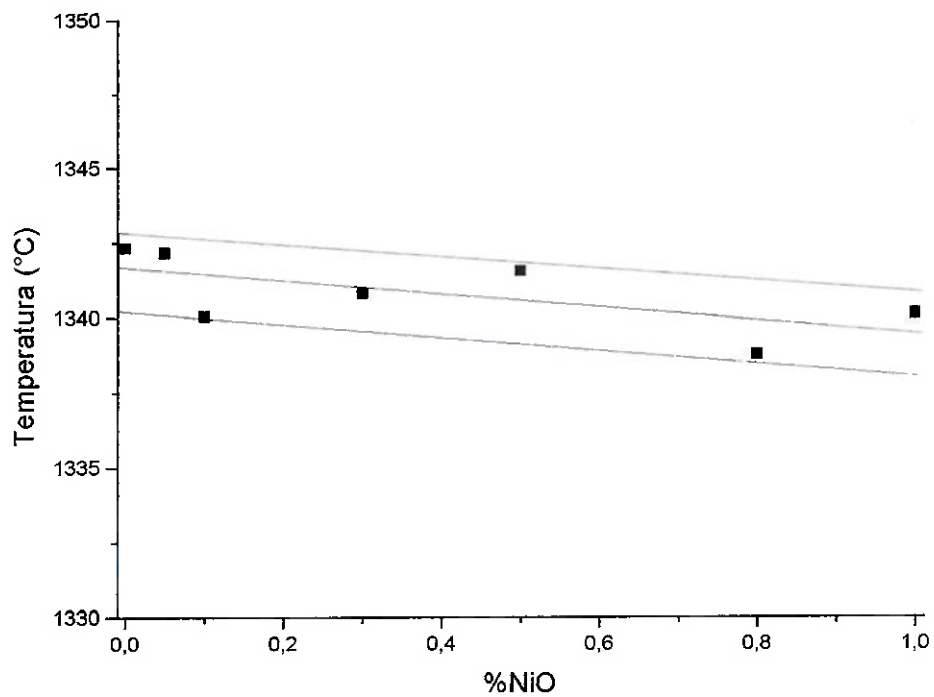
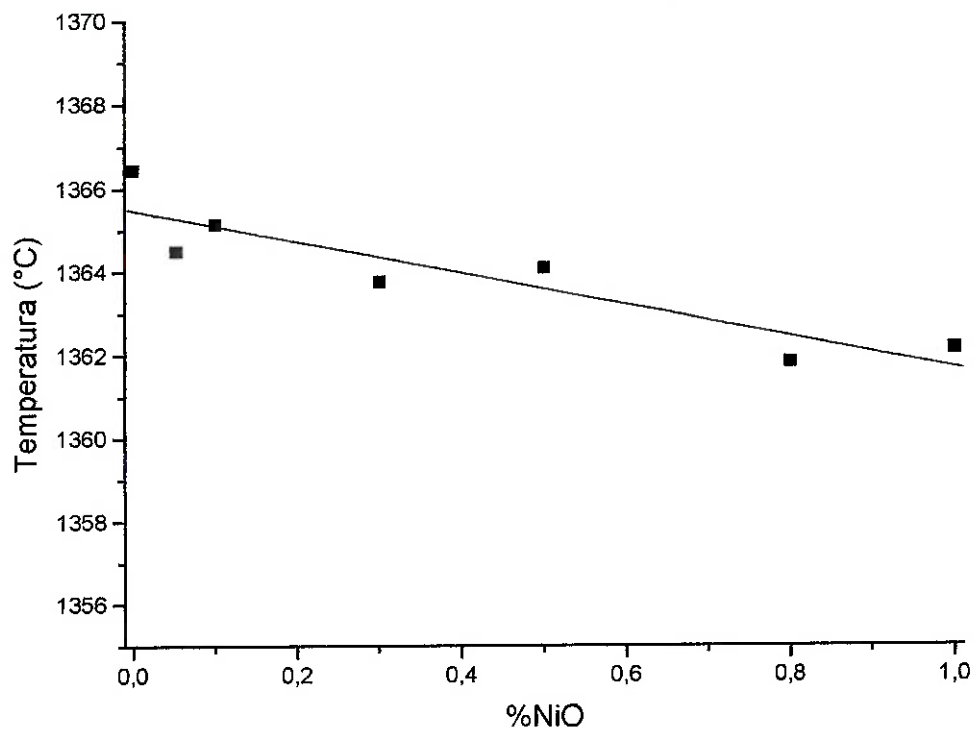


Figura 43. Influência do teor de NiO sobre as temperaturas de formação da fase líquida.



**Figura 44.** Influência do NiO sobre as temperaturas da transformação polimórfica do  $C_2S$ .

As reações de solidificação da fase líquida são afetadas pela presença do NiO, Figura 45. Este efeito pode ser melhor visualizado na, Figura 46. Como o NiO apresenta a preferência a se incorporar à  $C_4AF$  e ao  $C_3A$  [34] (que são os componentes da fase líquida), a incorporação desse elemento age baixando a temperatura de solidificação dessa fase.

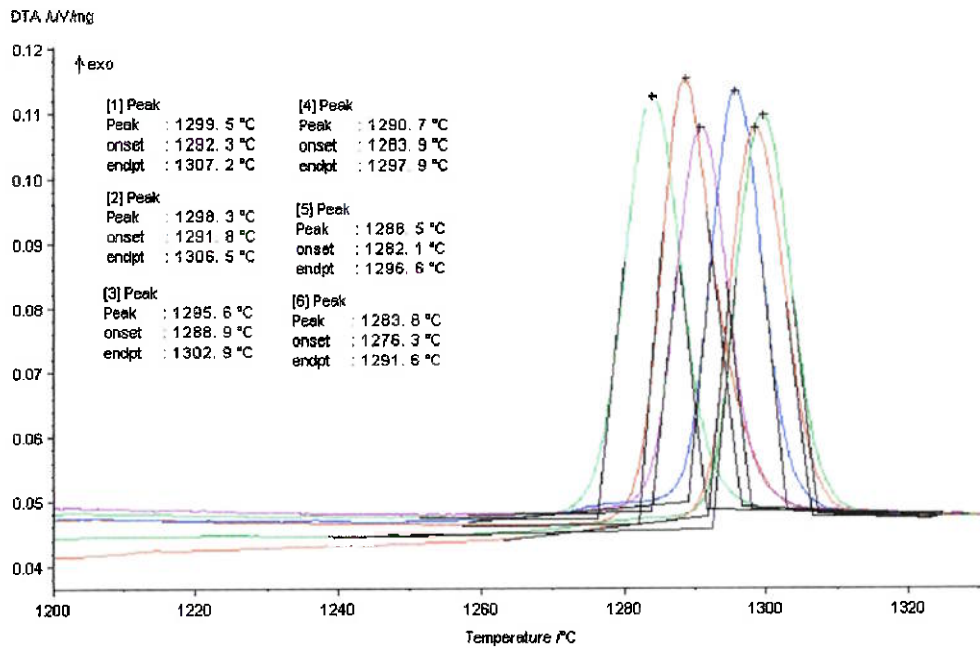


Figura 45. Detalhe da curva DTA referente ao ciclo de resfriamento ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) das misturas com adições de NiO.

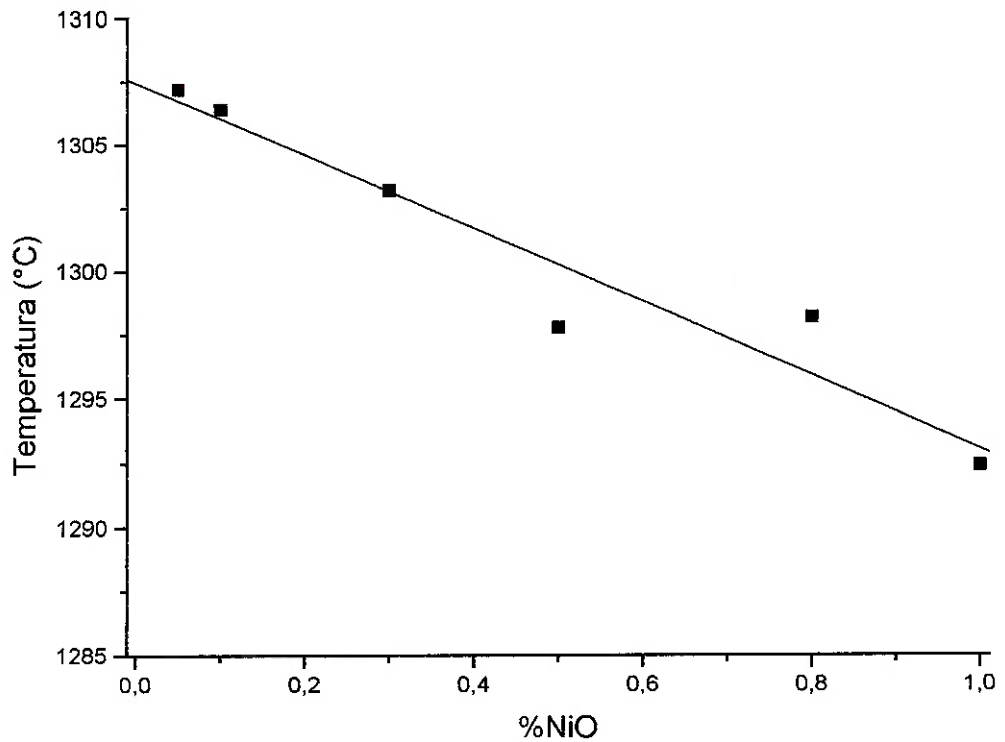
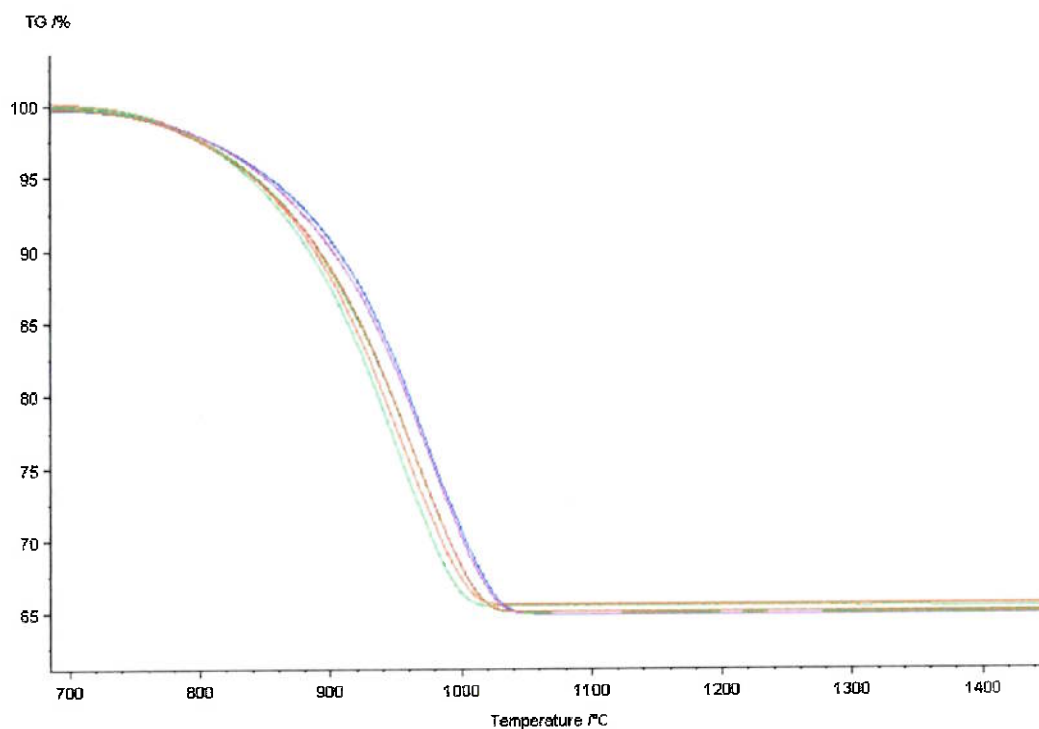


Figura 46. Influência das adições de NiO na temperatura de solidificação da fase líquida.

As curvas de termogravimetria, Figura 47, mostram que a única perda de massa das misturas contendo NiO são as relativas à decomposição do  $\text{CaCO}_3$ . Isso implica em que todo NiO está sendo incorporado pela mistura.



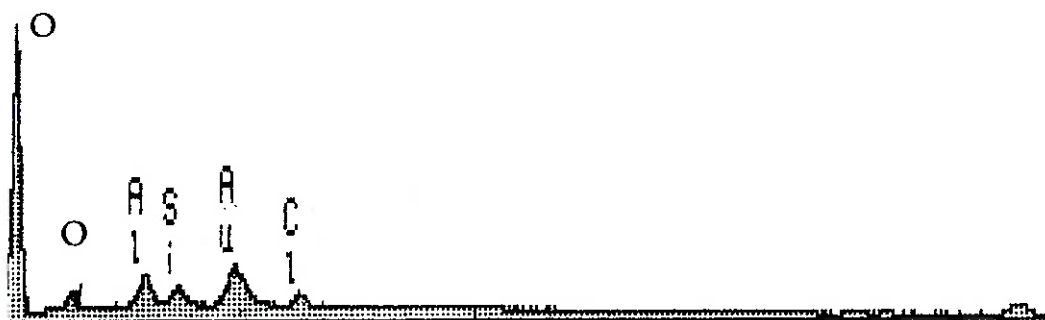
**Figura 47.** Curvas de TGA das misturas de NiO. A única perda de massa identificada é a relativa à decomposição do  $\text{CaCO}_3$ .

As análises químicas das amostras do clínquer gerados no forno de simulação contaminadas com NiO, Tabela 19, confirmam que todo NiO é incorporado ao clínquer.

**Tabela 19. Análises químicas das amostras de clínquer contaminado com NiO.**

Amostra	NiO (0,05%)	NiO (0,10%)	NiO (0,30%)	NiO (0,50%)	NiO (0,80%)	NiO (1,00%)
	%	%	%	%	%	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,63	4,67	4,71	4,61	4,79	4,84
SiO <sub>2</sub>	19,60	20,40	19,66	20,10	19,80	19,33
CaO	72,22	71,60	71,50	71,50	71,25	71,46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,50	3,25	3,83	3,33	3,37	3,39
NiO	0,05	0,08	0,30	0,46	0,79	0,98

Os resultados das análises químicas dos clínquers produzidos são confirmados pelo espectro de EDS obtido pela análise das partículas do material condensado no dedo frio, Figura 48, onde observa-se que não há a presença de picos de Ni.

**Figura 48. Análise por EDS do material condensado no dedo frio para as amostras de misturas de NiO.**

Esses resultados mostram que em misturas de óxidos puros o NiO é completamente incorporado ao clínquer. Segundo Sprung [35] nos fornos de cimento, o nível de incorporação de níquel é de cerca de 97% confirmando os resultados obtidos.



#### 6.4 EFEITO DAS ADIÇÕES DE ZnO

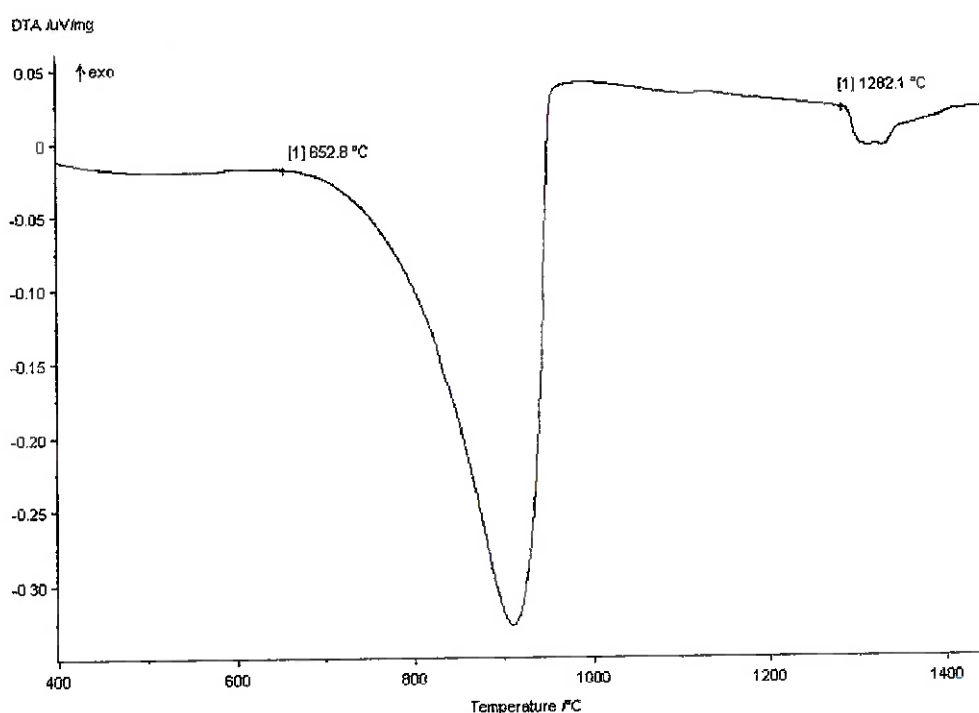
O zinco é acrescentado ao cimento pelo calcário (22-24 ppm), argila (59-115 ppm) e pelos combustíveis (16-200 ppm) [35]. Entretanto com o uso de matérias primas alternativas e de incineração de resíduos, há a entrada de materiais com teores de 3.000ppm para o caso de óleos ou 10.000ppm para pneus [34].

De 80 a 90% do zinco introduzido no forno é incorporado ao clínquer [35]. O óxido de zinco é reconhecidamente um mineralizante no processo de fabricação, ou seja, ele reduz a temperatura de formação da fase líquida favorecendo a cinética das temperaturas de clinquerização, redução essa que pode ser de 50-100°C [12] [40] [49] [50].

Nas fases do cimento, o ZnO se distribui metade para os silicatos ( $C_3S/C_2S$ ) e metade para a os aluminatos ( $C_3A/C_4AF$ ), nos quais em ordem crescente de afinidade o zinco tende a ir para o  $C_4AF$ ,  $C_3S$ ,  $C_3A$  e  $C_2S$  [34] [51]. Odler & Shimdt [51] observaram que com o aumento do teor de ZnO há a tendência de aumentar proporção de  $C_3S$  e  $C_4AF$  com a diminuição das proporções de  $C_2S$  e  $C_3A$ . Além disso, verificaram [51] a redução da cal livre indicando que o ZnO aumenta a aptidão à clinquerização. Kakali & Parissakis [52] observaram que mesmo antes de se atingido o limite de saturação de ZnO no clínquer que para teores acima de 3% de ZnO há a formação da fase  $2CaO.ZnO.SiO_2$ . Esta fase confere ao clínquer uma coloração marrom.

Observam-se que para as primeiras idades da pasta hidratada (de 1 até 28 dias) a resistência à compressão cai, mas para tempos de 5 até 10 anos as propriedades mecânicas são melhores do que a de cimentos sem a adição de ZnO [34]. Isso pode ser explicado por a hidratação do  $2\text{CaO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$  inibir a reação de hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$  provocando a redução na taxa de hidratação do cimento, mas após essa fase completar a hidratação suas propriedades mecânicas são superiores às das demais fases hidratadas [34].

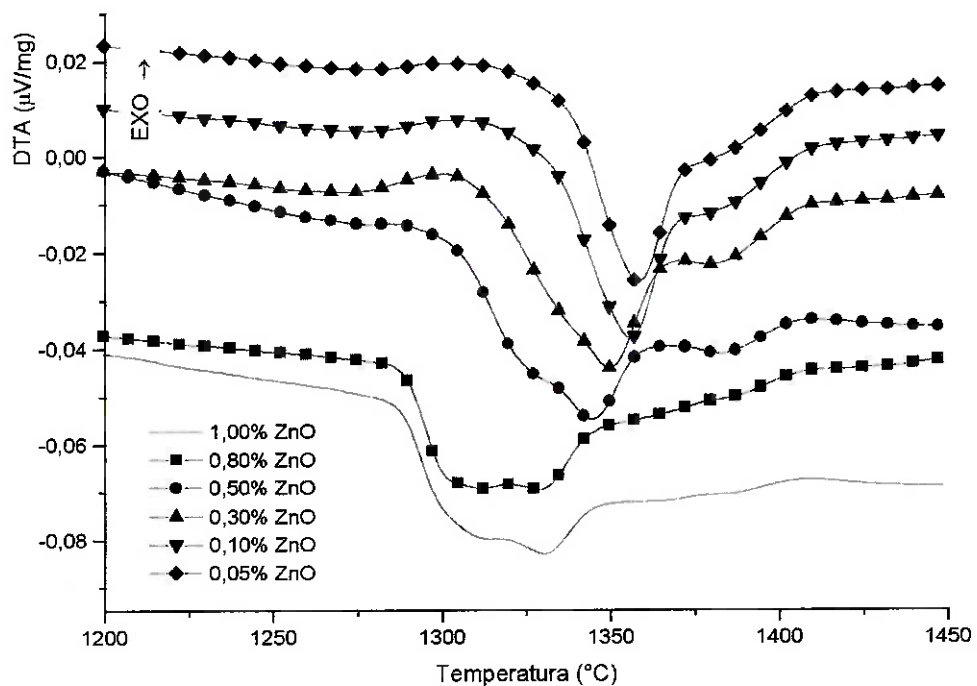
Durante o aquecimento, Figura 49, as únicas reações identificadas foram as de decomposição do  $\text{CaCO}_3$  e as de clínquerização.



**Figura 49.** Curva DTA do ciclo de aquecimento ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) da amostra com  $1,00\%\text{ZnO}$ .

As curvas de DTA das misturas de ZnO podem ser vistas na Figura 50. Observa-se que com a adição de ZnO ocorre a queda da temperatura de início de

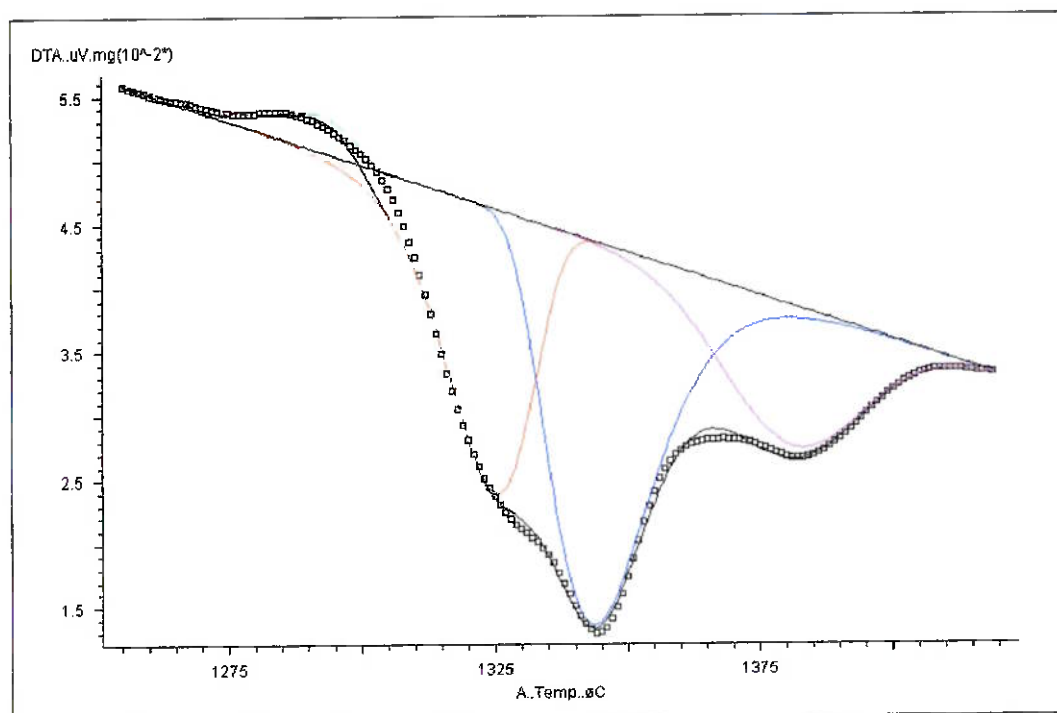
formação da fase líquida, essa redução é tal que encobre a reação de formação do  $C_2S$ . Mas a reação de formação do  $C_2S$  não é inibida, pois o pico relativo à transformação polimórfica do  $C_2S$  é observada em todas as composições.



**Figura 50. Curvas de DTA (10°C/min) para as misturas de ZnO.**

Na Figura 51, obtida através da deconvolução dos picos da curva DTA da região das reações de clinquerização, foi possível determinar que a queda na temperatura de formação da fase líquida ocorre não por uma redução única, mas na realidade por uma separação dos picos das reações de fusão do  $C_3A$  e do  $C_4AF$  que na farinha ocorrem aparentemente de forma simultânea [12]. Como o zinco apresenta preferência por ser incorporado no  $C_4AF$  [51], pode haver modificação na temperatura de fusão desta fase mais intensamente do que no  $C_3A$ , o que

poderia explicar a separação dos picos observada com o aumento da concentração de ZnO da carga.



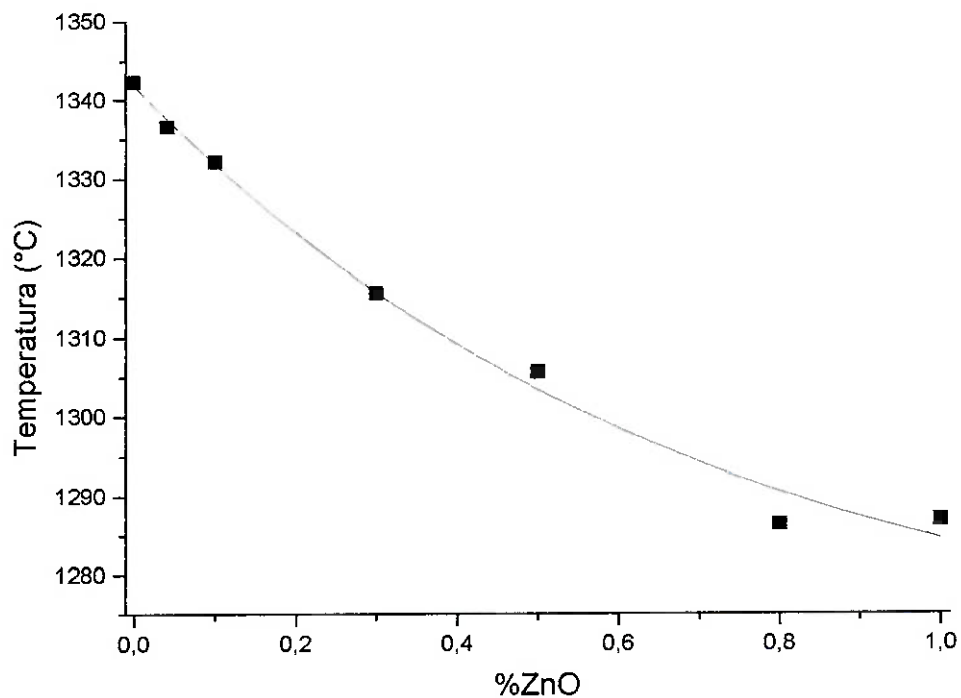
**Figura 51.** Curva DTA (10°C/min.) da mistura com 0,5% de ZnO onde foi aplicada a deconvolução dos picos das reações de clinquerização.

Na Tabela 20 são listadas as temperaturas das reações de clinquerização das misturas de ZnO. A deconvolução dos picos as amostras de 0,05% e 0,10% apresentaram apenas um pico relativo à formação de fase líquida, somente as amostras com mais de 0,30% apresentaram claramente a separação dos picos de fusão das fases. A reação de formação do  $C_2S$  pode ser identificada até a amostra 0,50%ZnO, na amostra 0,80%ZnO a reação de fusão do  $C_4AF$  encobre esse pico impedindo uma identificação segura, mas essa reação não está sendo suprimida, isso porque o pico da transformação poliúrfica  $\alpha_{H'} \rightarrow \alpha$  no  $C_2S$  não é suprimida.

**Tabela 20. Temperaturas das reações de clinkerização em função do teor de ZnO.**

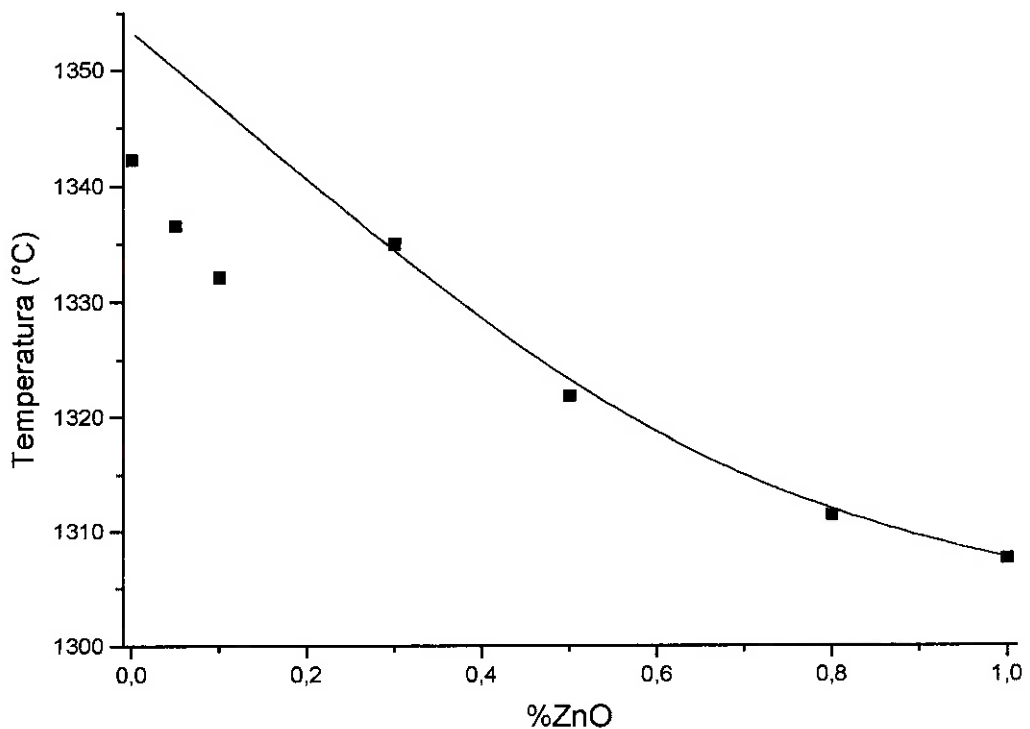
% DE ZnO	FORMAÇÃO DO C <sub>2</sub> S	TEMPERATURAS DE REAÇÃO (°C)		
		FORMAÇÃO DA FASE LÍQUIDA (C <sub>4</sub> AF)	FORMAÇÃO DA FASE LÍQUIDA (C <sub>3</sub> A)	TRANSFORMAÇÃO POLIMORFICA DO C <sub>2</sub> S
0,00	1285		1342	1366
0,05	1277		1336	1369
0,10	1284		1332	1365
0,30	1279	1315	1334	1354
0,50	1271	1305	1321	1357
0,80		1286	1311	1331
1,00		1286	1307	1340

Com os dados da Tabela 20, pôde-se construir as Figura 52 e Figura 53, onde se verifica o efeito do ZnO na temperatura de fusão do C<sub>4</sub>AF e do C<sub>3</sub>A respectivamente. Observa-se que o ZnO age baixando a temperatura de fusão tanto do C<sub>4</sub>AF como do C<sub>3</sub>A, mas agindo de forma mais intensa no C<sub>4</sub>AF.



**Figura 52. Comportamento da temperatura de fusão do C<sub>4</sub>AF em função do teor de ZnO.**

Pela Figura 53 pode-se ver que os três primeiros pontos são relativos à fusão do  $C_4AF$ , ao se extrapolar a função do comportamento da fusão do  $C_3A$  observa-se que o ponto de composição zero de ZnO é de  $1553,90^\circ\text{C}$ , que corresponde à inflexão mostrada na Figura 27, confirmando que essa inflexão é relativa ao início da fusão do  $C_3A$ .



**Figura 53.** Temperatura de fusão do  $C_3A$  em função do teor de ZnO.

Na Figura 54 e Figura 55, é mostrado que o ZnO também agiu reduzindo as temperaturas de formação do  $C_2S$  e da transformação polimórfica  $\alpha_H' \rightarrow \alpha$  do  $C_2S$ . Assim, as propriedades do ZnO como um composto mineralizante não são devido única e exclusivamente a ele agir na temperatura de formação da fase líquida, mas esse também tem um efeito significativo sobre as reações de estado sólido de formação do  $C_2S$ .

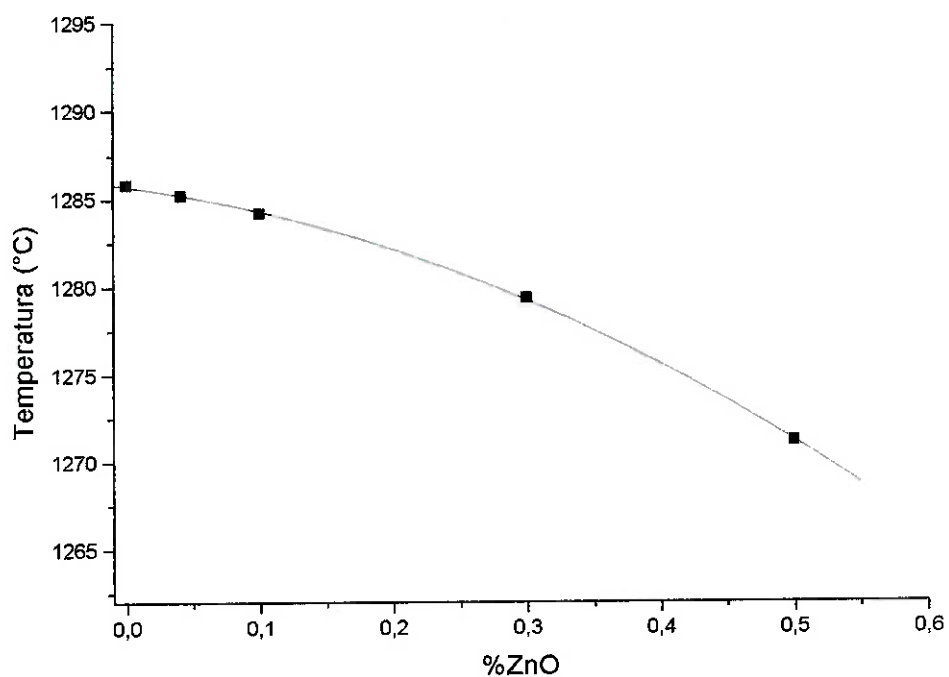


Figura 54. Temperatura de formação do C<sub>2</sub>S em função do teor de ZnO.

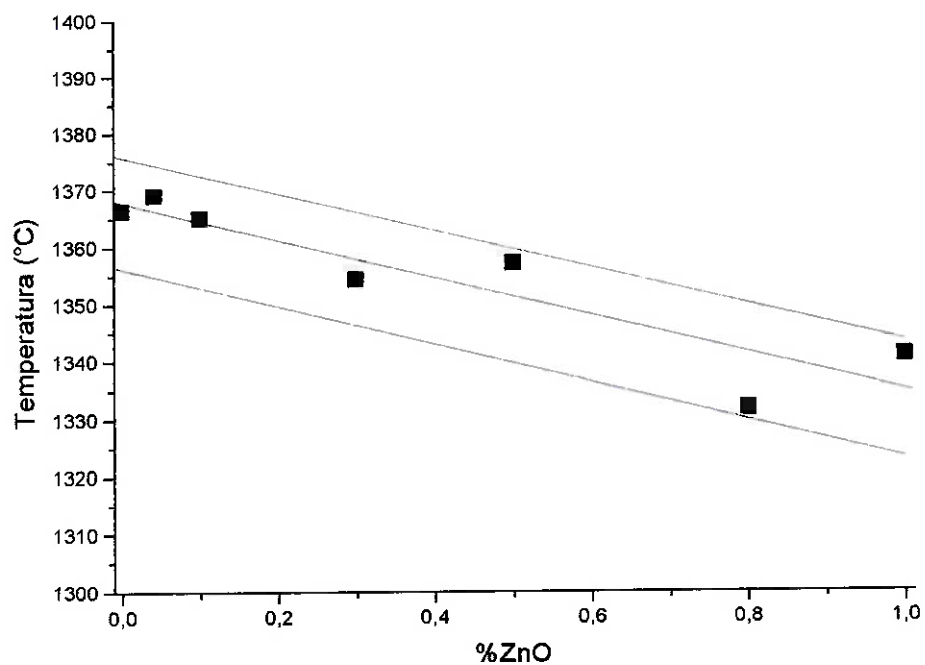
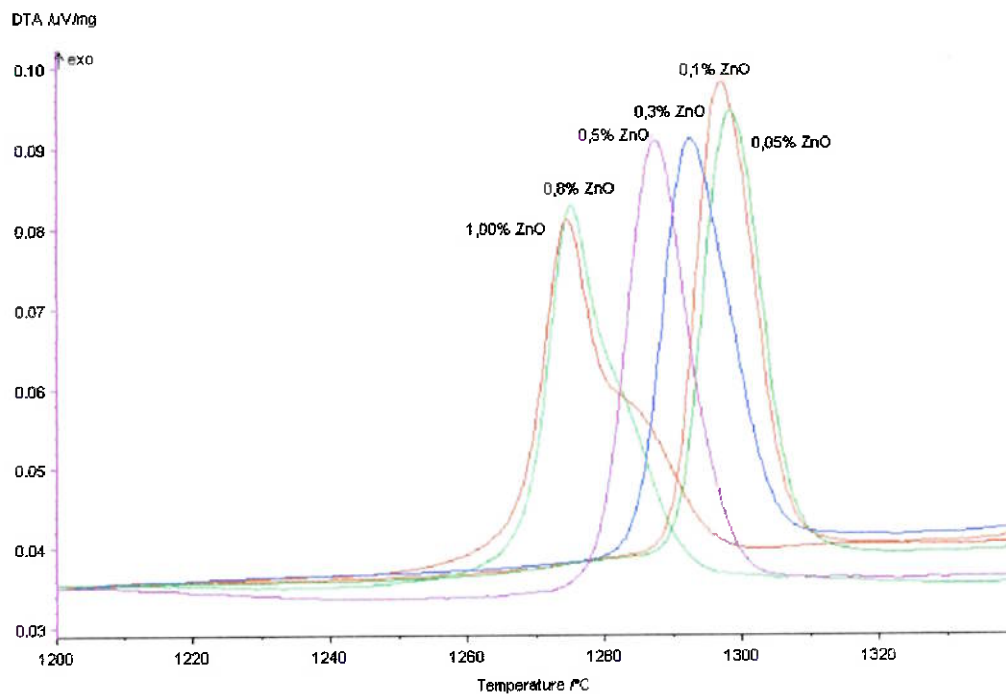


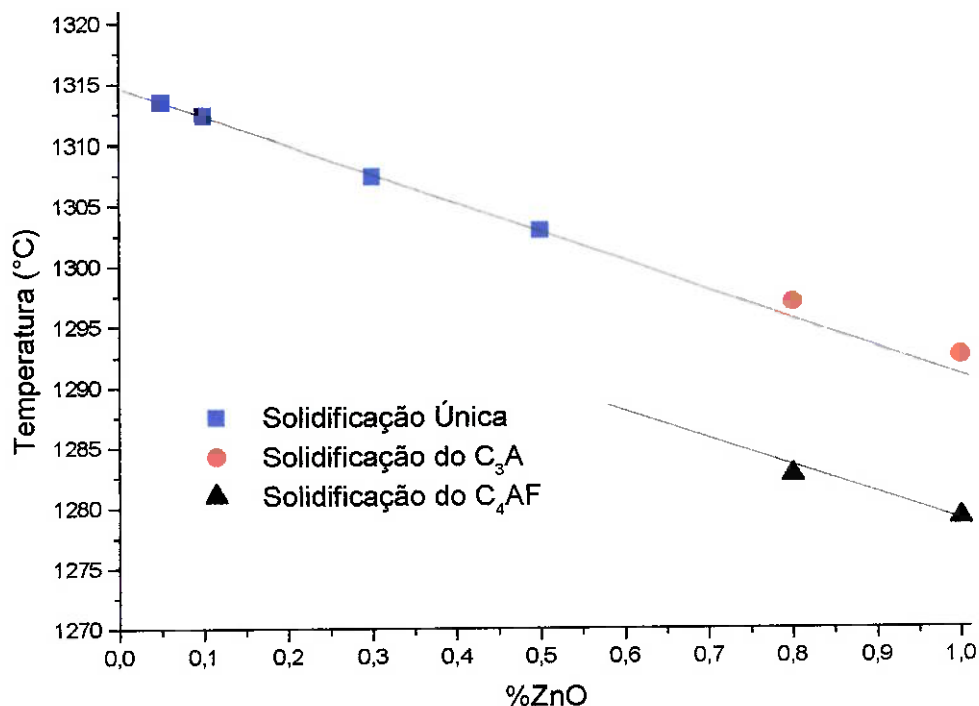
Figura 55. Temperatura da transformação polimórfica  $\alpha_H' \rightarrow \alpha$  do C<sub>2</sub>S em função do teor de ZnO.

Durante o ciclo de resfriamento, Figura 56, o aumento do teor de ZnO provoca a queda na temperatura fusão do  $C_3A$  e da ferrita conforme pode ser visto na Figura 57. As composições de 0,05% até 0,50% apresentaram um pico único de solidificação, as composições 0,80% e 1,00% apresentaram inflexões que puderam realizar a deconvolução dos picos de  $C_3A$  e de  $C_4AF$ .



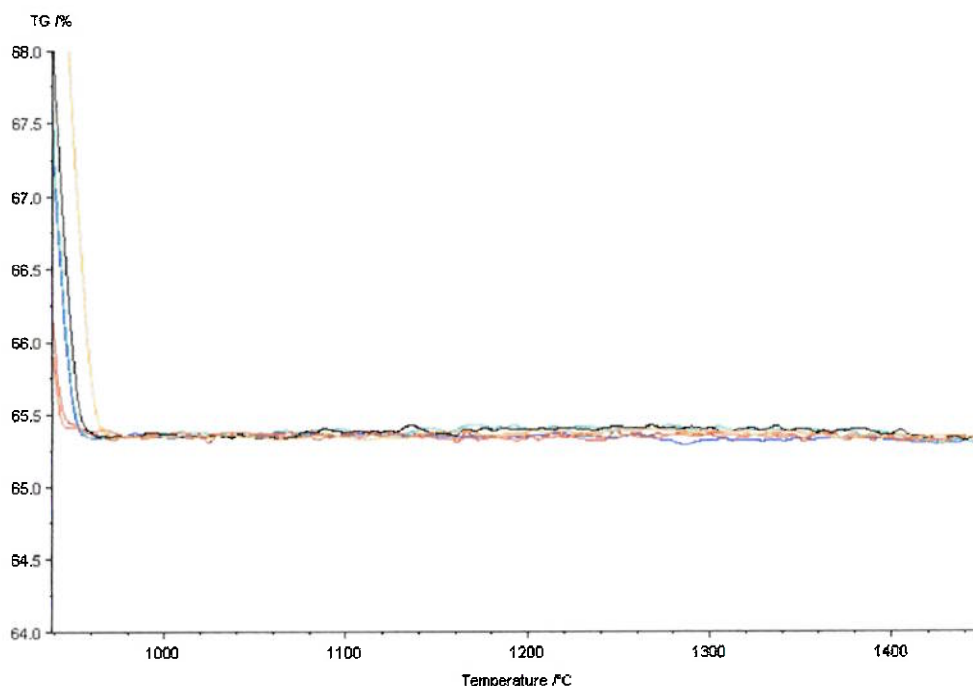
**Figura 56.** Curva DTA (10°C/min) do ciclo de resfriamento das misturas de ZnO.





**Figura 57.** Influência do teor de ZnO sobre as temperaturas de solidificação da fase líquida, C<sub>3</sub>A e do C<sub>4</sub>AF.

As curvas de termogravimetria mostraram que a única reação de perda de massa é a de decomposição do CaCO<sub>3</sub>, na Figura 58 é mostrado as curvas TGA da faixa de temperaturas após a decomposição do CaCO<sub>3</sub>. Isso indica que todo ZnO adicionado à mistura é incorporado não ocorrendo evaporação desse composto.



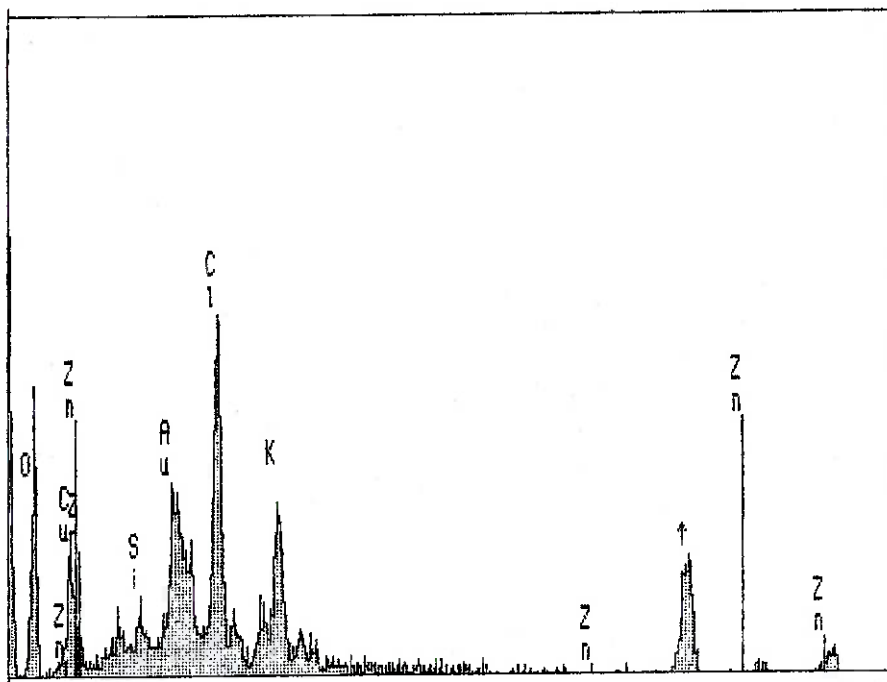
**Figura 58.** Curvas de TGA (10°C/min.) para as adições de ZnO na faixa de temperaturas após a decomposição do CaCO<sub>3</sub>.

Para confirmar a incorporação, briquetes fabricados com as misturas foram submetidos ao ciclo de aquecimento no forno de simulação. Os resultados das análises químicas das misturas com adições de ZnO podem ser vistas na Tabela 21.

**Tabela 21.** Análises químicas das amostras com adição de ZnO após ciclos térmicos no forno de simulação.

Amostra	ZnO (0,05%)	ZnO (0,10%)	ZnO (0,30%)	ZnO (0,50%)	ZnO (0,80%)	ZnO (1,00%)
	%	%	%	%	%	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,79	4,77	4,65	4,76	4,68	4,56
SiO <sub>2</sub>	19,71	19,50	19,4	19,40	19,7	18,90
CaO	72,10	72,20	72,2	71,50	71,4	71,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,36	3,43	3,45	3,87	3,38	4,57
ZnO	0,04	0,10	0,30	0,47	0,84	0,97

A análise por EDS do material condensado no dedo frio, Figura 59, mostrou que houve apenas a evaporação de cloretos, nessa figura estão assinalada as posições em que deveriam estar os picos de zinco.



**Figura 59.** Análise por EDS do material condensado no dedo frio para as amostras de misturas com adições de ZnO.

Os resultados mostram que o ZnO é totalmente incorporado ao clínquer fabricado. Esses resultados estão de acordo com Sprung [35] e Caponero [40] que encontraram níveis de incorporação acima de 90%.

### 6.5 EFEITO DAS ADIÇÕES DE PbO

O chumbo é adicionado ao forno de cimento principalmente pelos combustíveis tanto convencionais como os provenientes de resíduos [34] [35]. O PbO é adicionado ao forno de cimento em proporções de 0,001-0,02%, mas com o uso de resíduos essa proporção pode subir para 0,02-0,04% [16].

Apesar dos compostos de chumbo serem voláteis, Sprung [35] encontrou índices de incorporação de 54% (expresso em PbO). Esse elemento ao evaporar passa a fazer parte do CKD que é reincorporado ao forno, essa recirculação faz com que o PbO seja ao longo do tempo incorporado ao cimento. Na presença de cloretos de  $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  a incorporação cai para valores menores de 4% [35].

Na fabricação do cimento não há certeza sobre o efeito do PbO [34] mas não foram observadas alterações no cimento em teores abaixo de 70ppm [34].

Na hidratação a adição de chumbo retarda as reações de hidratação mas aumenta a trabalhabilidade.

A curva DTA apresentaram somente as reações de decomposição do  $\text{CaCO}_3$  além das reações de clinquerização conforme pode ser visto na Figura 60. Com as curvas DTA da Figura 61, pode-se calcular, pela deconvolução dos picos, o efeito das adições de PbO sobre as reações de clinquerização.

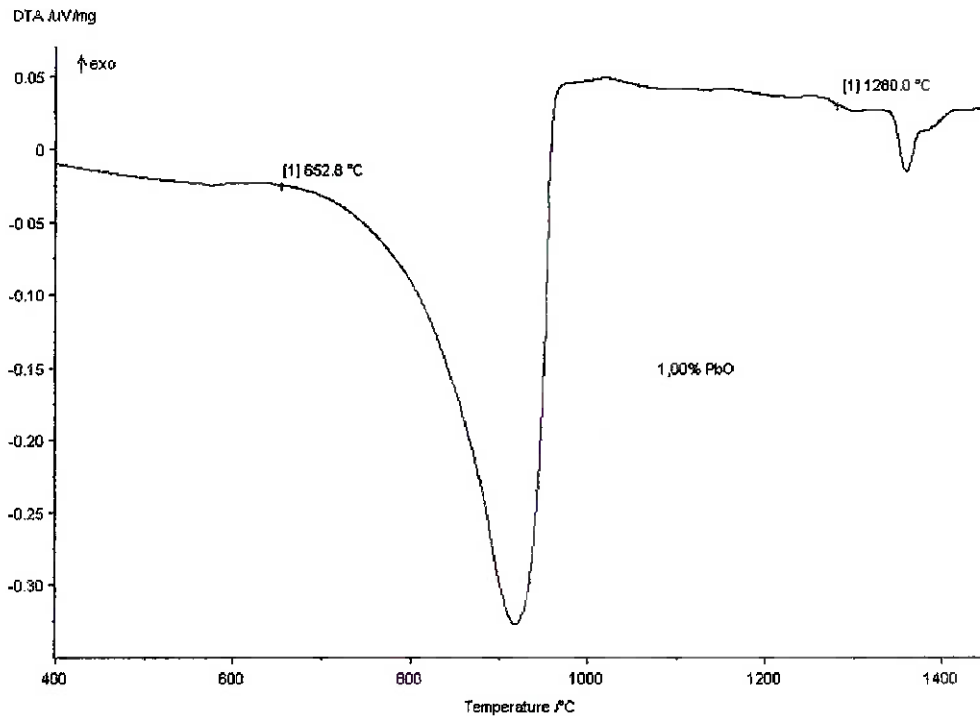


Figura 60. Curva DTA ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) da mistura contendo 1,00% de PbO.

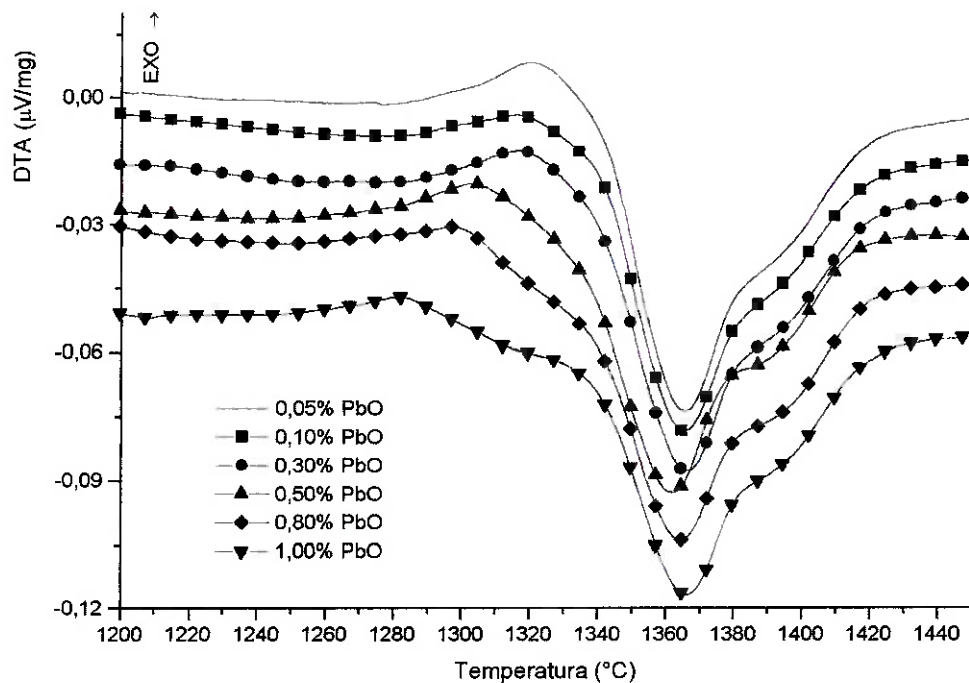
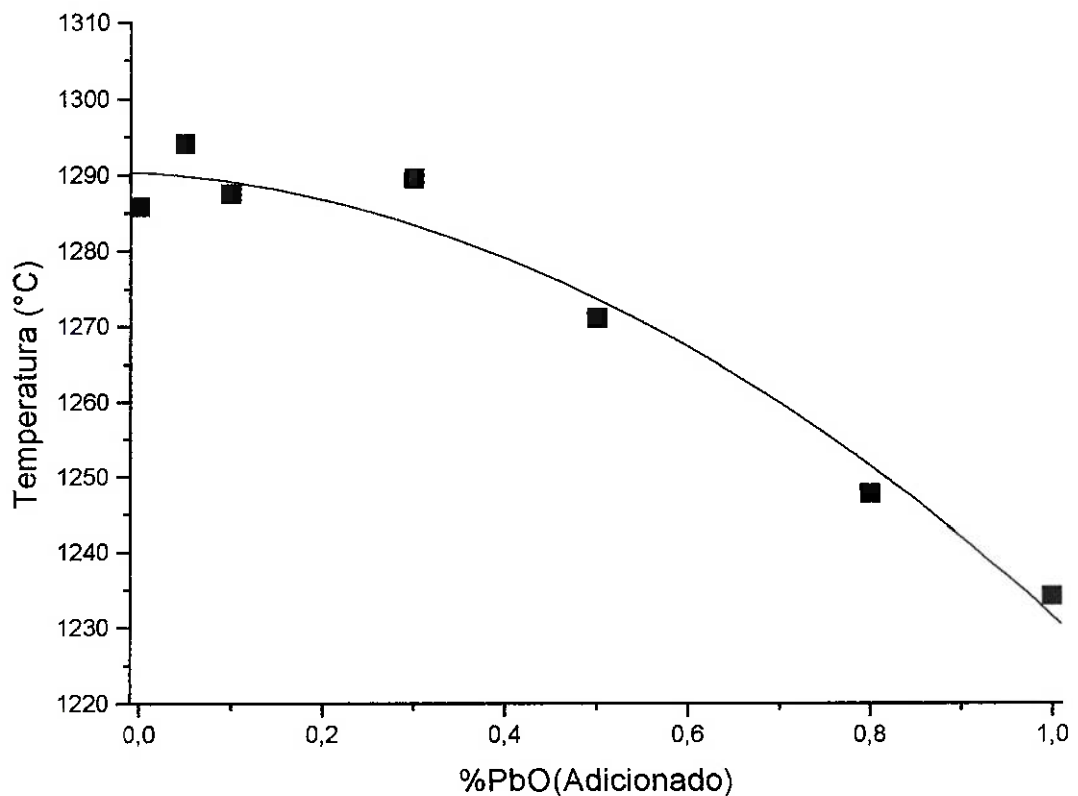


Figura 61. Curvas de DTA das misturas com adições de PbO ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

Na Figura 62, pode-se ver que as adições de PbO provocaram uma queda de cerca de 50°C na temperatura de formação do C<sub>2</sub>S, e na Figura 64 que a temperatura da transformação polimórfica  $\alpha_{H'} \rightarrow \alpha$  aumenta em 8°C até a composição de 0,10% de PbO ficando estabilizada para as demais composições. A temperatura de formação da fase líquida, Figura 63, cai em cerca de 10°C com a adição de PbO.



**Figura 62.** Influência das adições de PbO sobre a temperatura de formação do C<sub>2</sub>S.

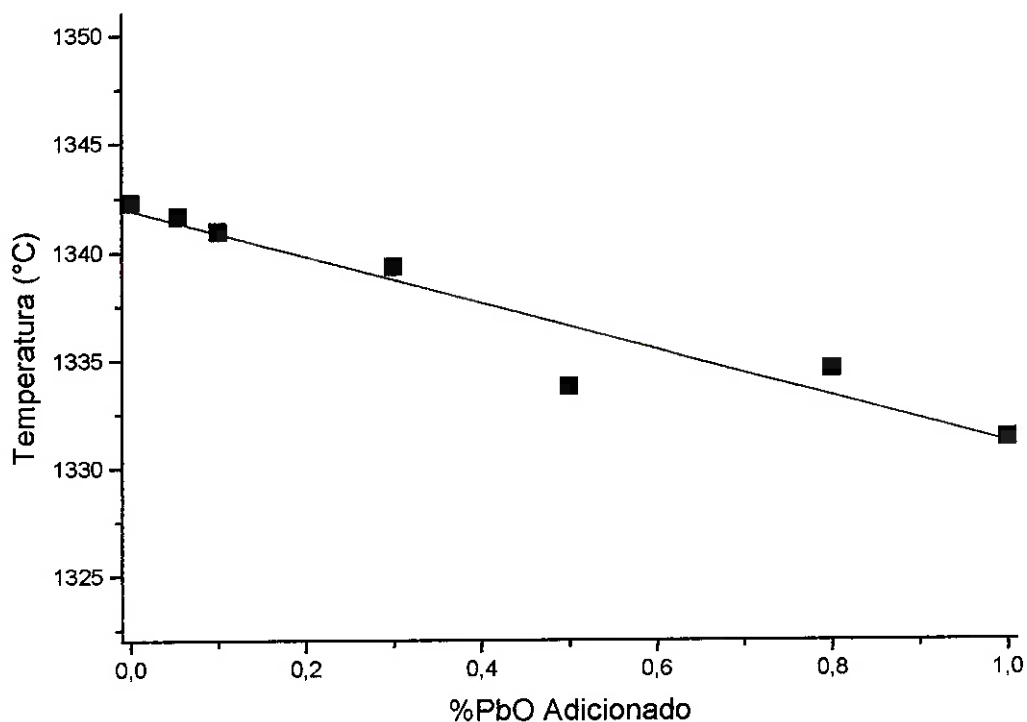


Figura 63. Efeito do PbO sobre a temperatura de formação da fase líquida.

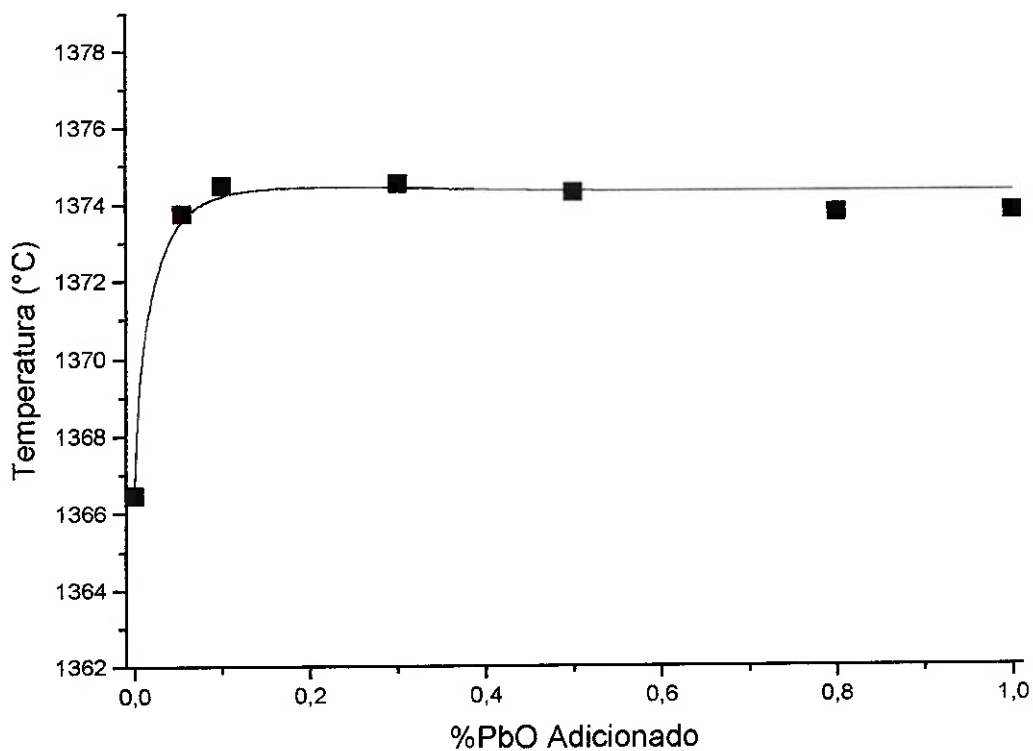
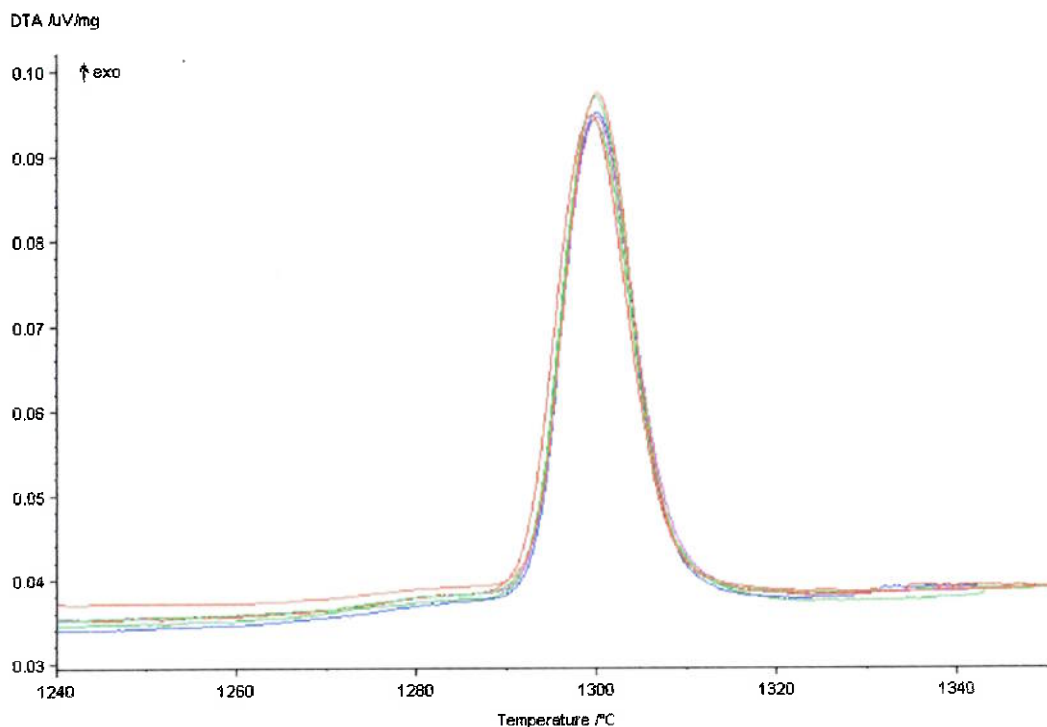


Figura 64. Influência do PbO sobre a temperatura da transformação polimórfica  $\alpha_{H'} \rightarrow \alpha$  do  $C_2S$ .

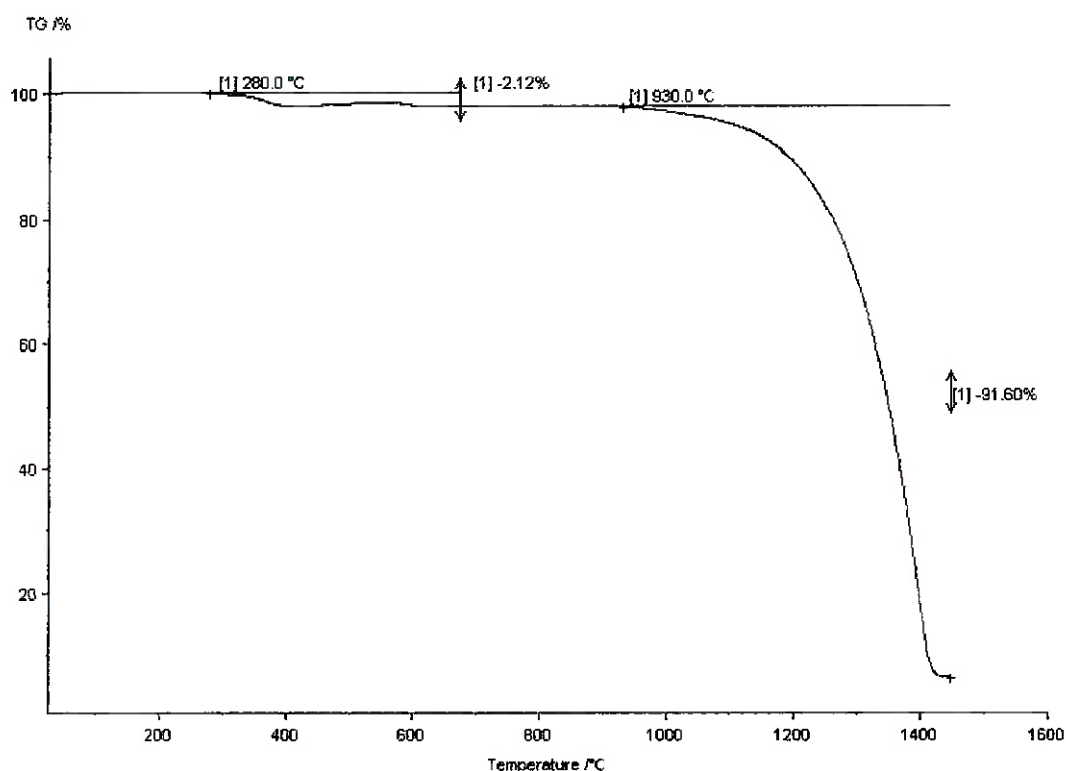
Durante o ciclo de resfriamento as curvas de DTA mostraram que as adições de PbO não afetaram as reações de cristalização do  $C_3A$  e da ferrita, Figura 65.



**Figura 65.** Curva DTA para o ciclo de resfriamento ( $10^{\circ}C/min$ ) para as amostras com adições de PbO. Observou-se que as adições de PbO não afetaram as reações de solidificação do  $C_3A$  e da  $C_4AF$ .

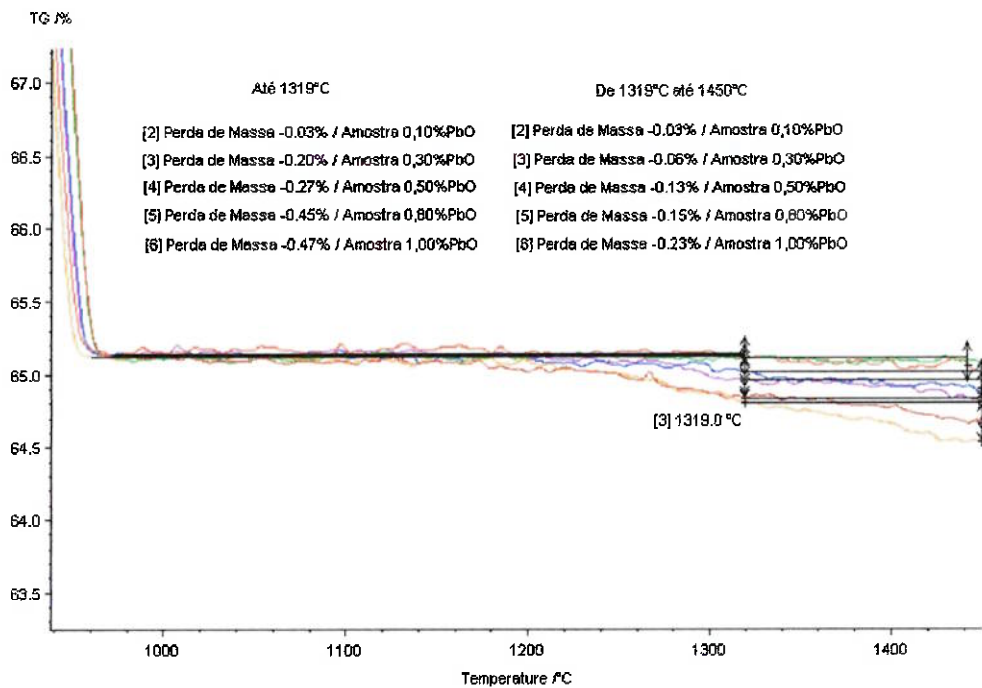
A curva TGA do PbO puro, Figura 66, mostra a ocorrência de duas reações de perda de massa, uma à  $260^{\circ}C$  de 2,12% que foi associada à perda de água de cristalização e outra à  $930^{\circ}C$  de 91,60% onde passa a ocorrer a evaporação do PbO puro. A última perda de massa resultou na total evaporação do PbO, entretanto a análise só não resultou numa perda de massa de 100% porque houve a condensação do PbO na haste da balança.





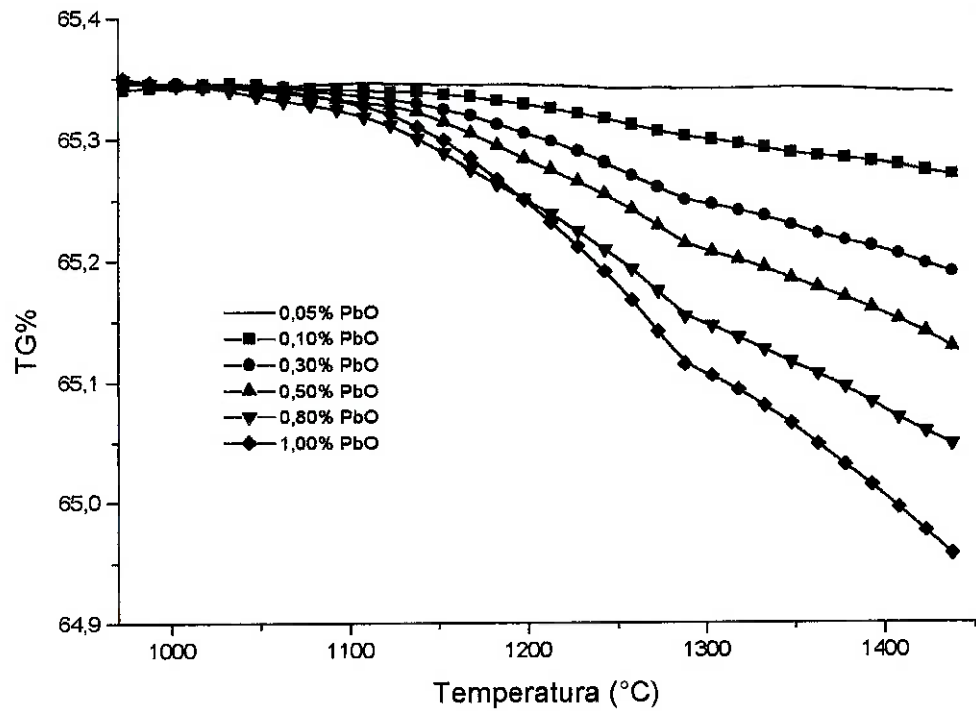
**Figura 66.** Curva de TGA do PbO puro. Pode-se observar a ocorrência de duas perdas de massa, uma à 260°C associada à perda de água de cristalização e outra à 930°C devido à evaporação do PbO.

As curvas de termogravimetria, Figura 67, mostraram que as misturas apresentaram além da perda de massa pela decomposição do  $\text{CaCO}_3$  a perda de massa relativo à evaporação de PbO na temperatura de 990°C. A evaporação do PbO acontece para as amostras com teores acima de 0,05% de PbO, sendo que para a amostra com 0,05% de PbO ocorreu a total incorporação do contaminante dado esse confirmado pela análise química apresentada na Tabela 22.

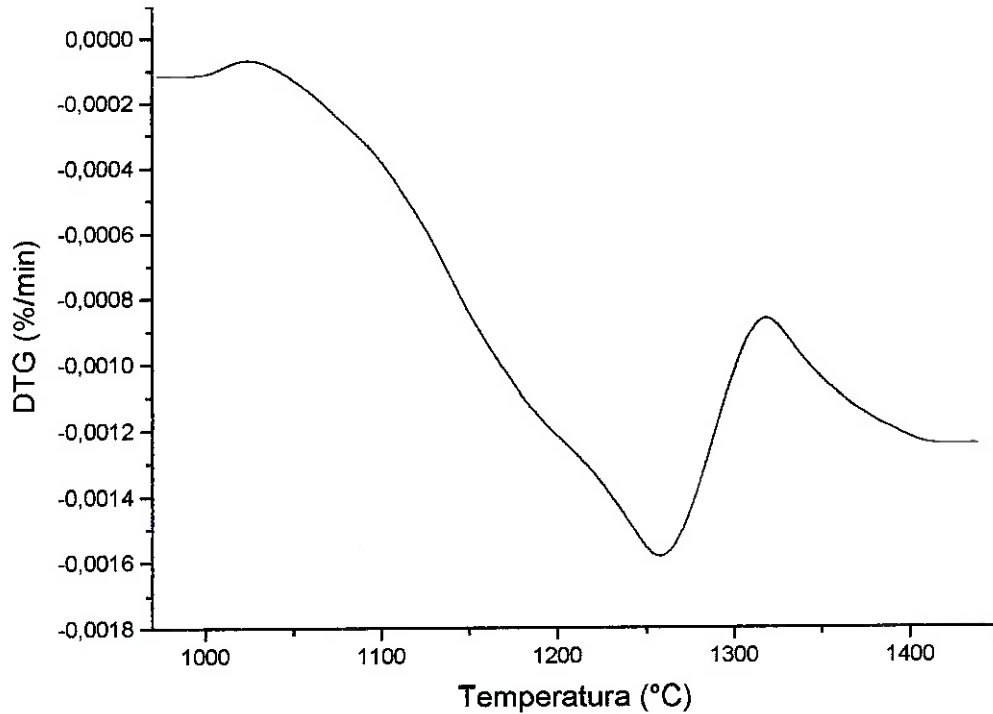


**Figura 67. Curvas de TGA das amostras com adições de PbO (10°C/min).**

A, Figura 68 (A), apresenta o desenvolvimento das curvas de TG para o intervalo de evaporação do PbO. Observou-se pela primeira derivada das curvas, Figura 68 (B), que a evaporação do PbO ocorre em duas etapas, uma rápida até 1319°C e outra mais lenta após 1319°C. A redução na taxa de evaporação do PbO foi associada ao início das reações de clinquerização, principalmente à formação do  $C_2S$  que é a fase mais afetada pela presença do PbO.



(A)



(B)

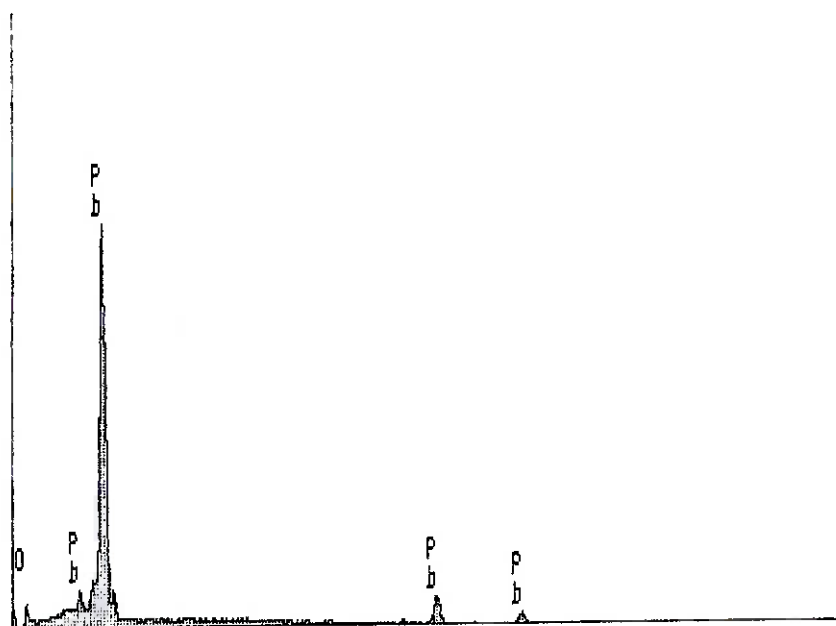
Figura 68. (A) Curvas de termogravimetria (10 °C/min) para as misturas contendo PbO, na região de evaporação do PbO. (B) Curva DTG da mistura com 1,00% de PbO.

As análises químicas das amostras dos clínqueres contaminados com PbO podem ser vistas na Tabela 22. Os resultados mostram que as amostras com 0,05% incorporaram totalmente o PbO, a partir da amostra com 0,10% de PbO parte do contaminante evapora.

**Tabela 22. Resultados das análises químicas das amostras contendo PbO após ciclos térmicos no forno de simulação.**

Amostra	PbO (0,05%)	PbO (0,10%)	PbO (0,30%)	PbO (0,50%)	PbO (0,80%)	PbO (1,00%)
	%	%	%	%	%	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,73	4,68	4,75	4,64	4,78	4,68
SiO <sub>2</sub>	19,60	19,40	19,80	19,40	19,40	19,30
CaO	72,20	72,30	71,90	72,20	71,90	71,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,42	3,54	3,36	3,51	3,50	3,56
PbO	0,05	0,08	0,19	0,25	0,42	0,56

A análise por EDS do material condensado no dedo frio confirma que a evaporação é unicamente do PbO, Figura 69, pois foram encontrados somente picos referentes aos elementos chumbo e oxigênio.



**Figura 69. Análise por EDS do material condensado no dedo frio para as misturas com adições de PbO.**

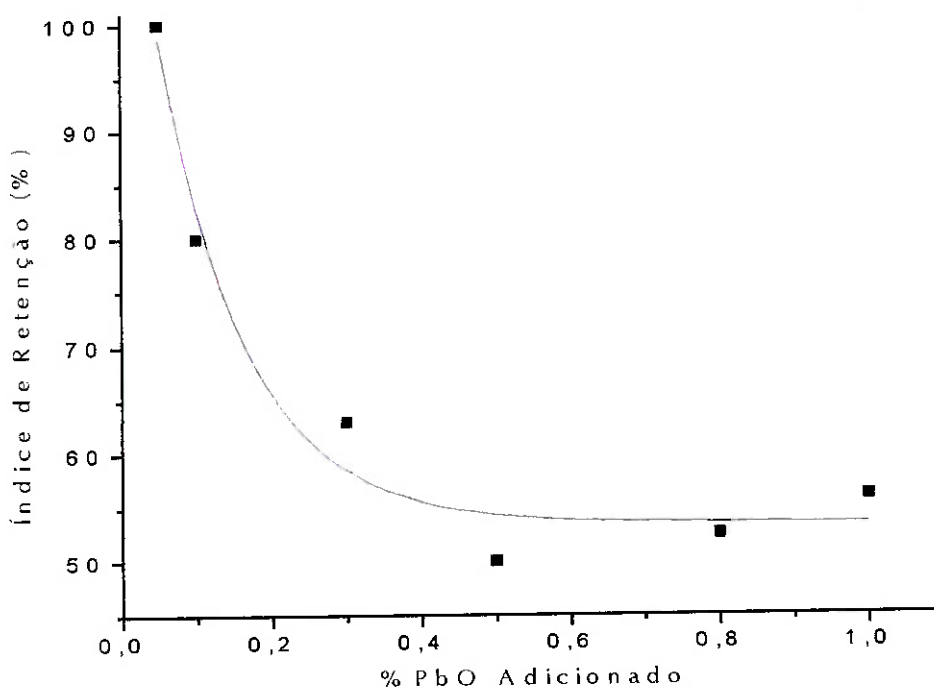
Assim, a retenção foi calculada pela relação:

**Equação 8.** 
$$RT\% = \left( \frac{AD\% - AQ\%}{AD\%} \right) * 100$$

Onde:

- RT% - % de PbO retido.
- AQ% - % do PbO registrado na análise química.
- AD% - % do PbO adicionado na mistura.

Ao avaliar-se a retenção do PbO nas amostras de clínquer, Figura 70, pode-se verificar que o chumbo é totalmente retido na amostra de 0,05% e que a retenção cai para as amostras até 0,50%PbO mantendo-se em 50 % para amostras com adições acima desse valor.



**Figura 70.** Índice de retenção de PbO em função da porcentagem de PbO adicionado.

Nas curvas de TGA observa-se que a evaporação do PbO é contínua, sendo que ao final do ciclo de aquecimento a quantidade retida é inferior à encontrada nos briquetes como é mostrado na Tabela 23, construída por base nos dados da Figura 67.

**Tabela 23. Concentrações de PbO retido nos briquetes e nas amostras por TGA.**

<b>% de PbO Adicionado</b>	<b>% de PbO nos Briquetes</b>	<b>% de PbO Retido nas Curvas de TGA até 1319°C</b>	<b>% de PbO Retido no Final nas Curvas de TGA</b>
0,05	0,05	0,05	0,05
0,10	0,08	0,07	0,04
0,30	0,19	0,10	0,05
0,50	0,25	0,23	0,10
0,80	0,42	0,35	0,20
1,00	0,56	0,53	0,30

Conforme visto na Figura 68, a taxa de evaporação do PbO sofre uma redução devido às reações de clínquerização, em temperaturas acima de 1319°C. Os processos de clínquerização implicam na sinterização dos pós e na formação da fase líquida, esses processos provocam o fechamento dos poros dificultando a saída dos vapores de PbO. O PbO age diminuindo as temperaturas de formação do C<sub>2</sub>S e da fase líquida e, assim, aumentando o tempo de residência da carga na zona de clínquerização.

Como as amostras submetidas à análise por termogravimetria apresentam dimensões muito menores do que os briquetes, o PbO apresenta um caminho livre médio para a saída das amostras de termogravimetria muito menor do que nos briquetes. Assim, a retenção nos briquetes ocorre por não haver tempo para

que o PbO possa surgir na superfície desse somada às barreiras formadas pelos processos de clínquerização.

Toda evaporação nos briquetes ocorre até 1319°C, isso pode ser comprovado pela Tabela 23. Pois determinando-se pelas curvas de termogravimetria, verifica-se que a perda de massa das amostras até 1319°C apresentam valores muito próximos aos encontrados nos briquetes ao final da queima, mostrando que a segunda perda de massa não ocorre nessa condição.

O PbO também age como um elemento mineralizante, já que registrou-se que esse composto age reduzindo em 50°C o início da formação do C<sub>2</sub>S e em cerca de 10°C a formação da fase líquida.

Como no forno de cimento o clínquer sinteriza na forma de nódulos de 3 a 25mm de diâmetro [12] [13], as condições encontradas nos briquetes são muito mais semelhantes do que as condições reais no forno de cimento. Isso confirma os resultados encontrados por Sprung [35], que para o PbO num sistema na ausência de cloretos obteve um índice de retenção de 54%, e no presente estudo tem-se índices de retenção da ordem de 50%.

## 6.6 EFEITO DAS ADIÇÕES DE CdO

O cádmio é encontrado em muito baixas concentrações nos materiais que compõem a farinha do forno de cimento [34] [35]. Entretanto muitos resíduos apresentam esse elemento em altas concentrações, o que pode aumentar de forma considerável a quantidade de cádmio introduzida no forno [35].

A forma como o cádmio é incorporado ao clínquer e como esse afeta as reações de formação do clínquer ainda não são bem conhecidas [34], mas sabe-se que as adições de cádmio provocam o aumento da aptidão à clinquerização e a diminuição da temperatura de formação da fase líquida [34] [53]. O cádmio apresenta preferência por ser incorporado aos silicatos  $C_3S$  e  $C_2S$  [34].

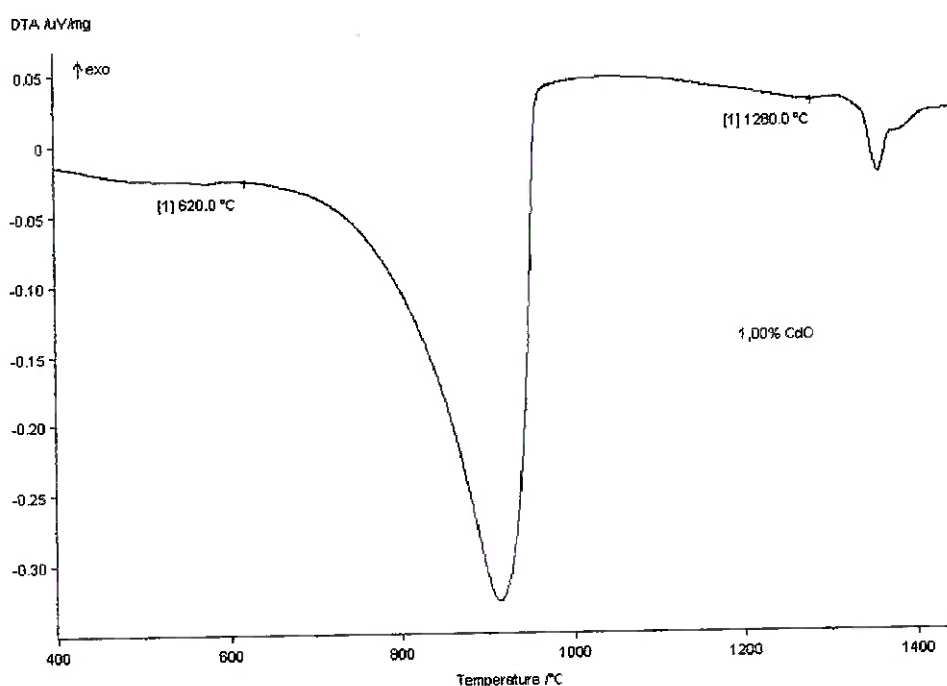
O cádmio na forma de CdO é um elemento volátil, mas a sua introdução não implica no aumento das emissões de particulados no forno [35]. Sprung [35] achou índices de incorporação de 51% de CdO em fornos de cimento quando a adição era de 0,167mg de Cd/Kg de clínquer. Esses índices de incorporação são obtidos para baixos níveis de cloretos, pois a formação do  $CdCl_2$  provoca o aumento da evaporação. Este composto apresenta temperatura de condensação menor do que a temperatura encontrada nos ciclones e nos pré-aquecedores [34].

Adições de CdO agem retardando a reação de hidratação do cimento sem alterar as propriedades mecânicas [34] [47]. Da mesma forma quando colocado na forma solúvel, como em sais de  $CdCl_2$  não apresenta modificação nas reações de hidratação. O cádmio apresenta um elevado grau de inertização,



não sendo lixiviado nem quando está incorporado no clínquer como CdO nem quando é feita a solidificação com o CdCl<sub>2</sub> [34] [47].

A curva DTA da mistura com 1,00%, Figura 71, apresentou somente os eventos relativos à decomposição do CaCO<sub>3</sub> e às reações de clínquerização. Nas curvas de DTA das diversas adições de CdO são mostradas na Figura 72. Pela deconvolução dos picos foi possível determinar os efeitos do CdO nas temperaturas das reações de clínquerização.



**Figura 71. Curva DTA da mistura com 1,00% de CdO.**

Observa-se que o CdO age reduzindo a temperatura de formação do C<sub>2</sub>S, Figura 73, e de formação da fase líquida, Figura 74. Na Figura 75, é mostrado que para as adições de até 0,10% de CdO ocorre um aumento da temperatura da transformação polimórfica α<sub>H</sub>' → α do C<sub>2</sub>S para em seguida cair. De forma geral o CdO favorece as reações de clínquerização, pois para todas as reações as adições de CdO provocam uma queda do início de reação.

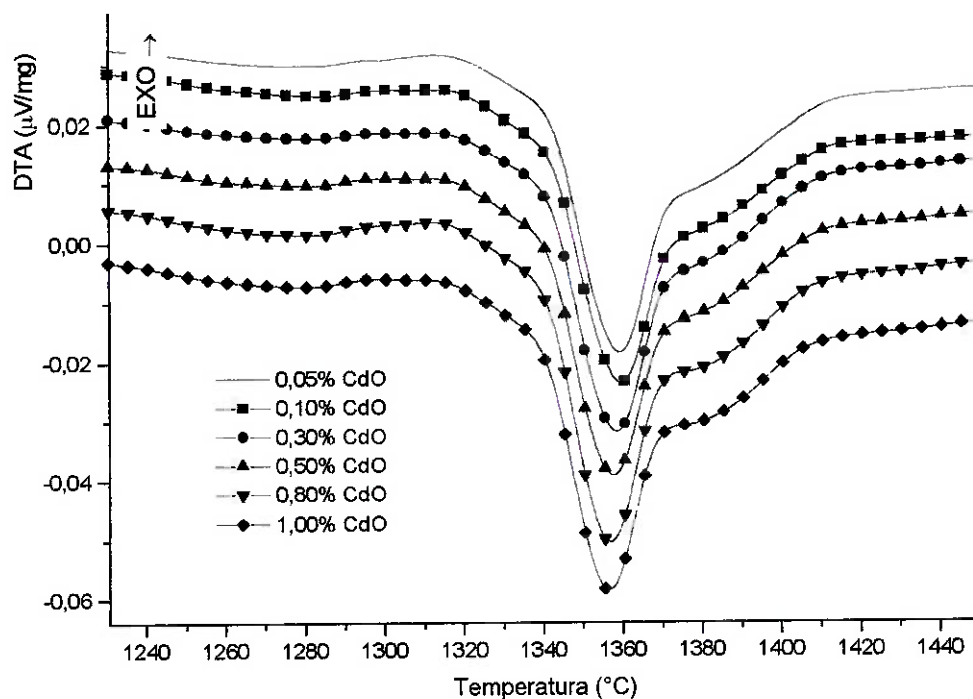


Figura 72. Curvas de DTA ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) das misturas com adições de CdO.

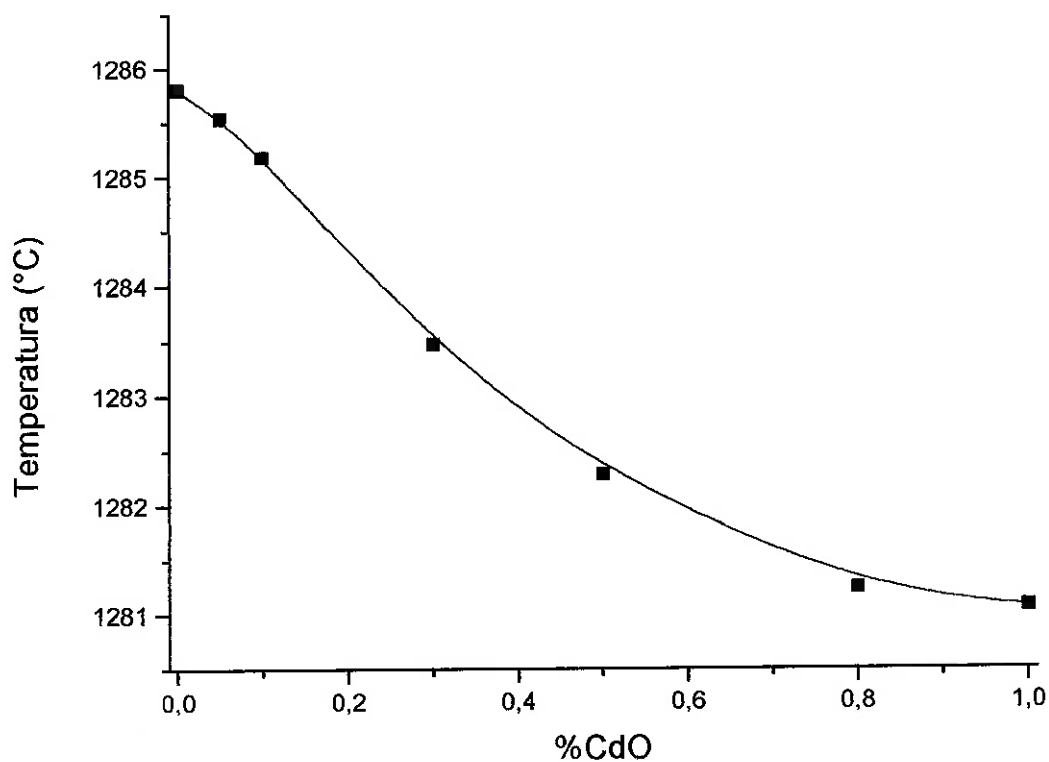


Figura 73. Efeito de adições de CdO na temperatura de formação do  $\text{C}_2\text{S}$ .

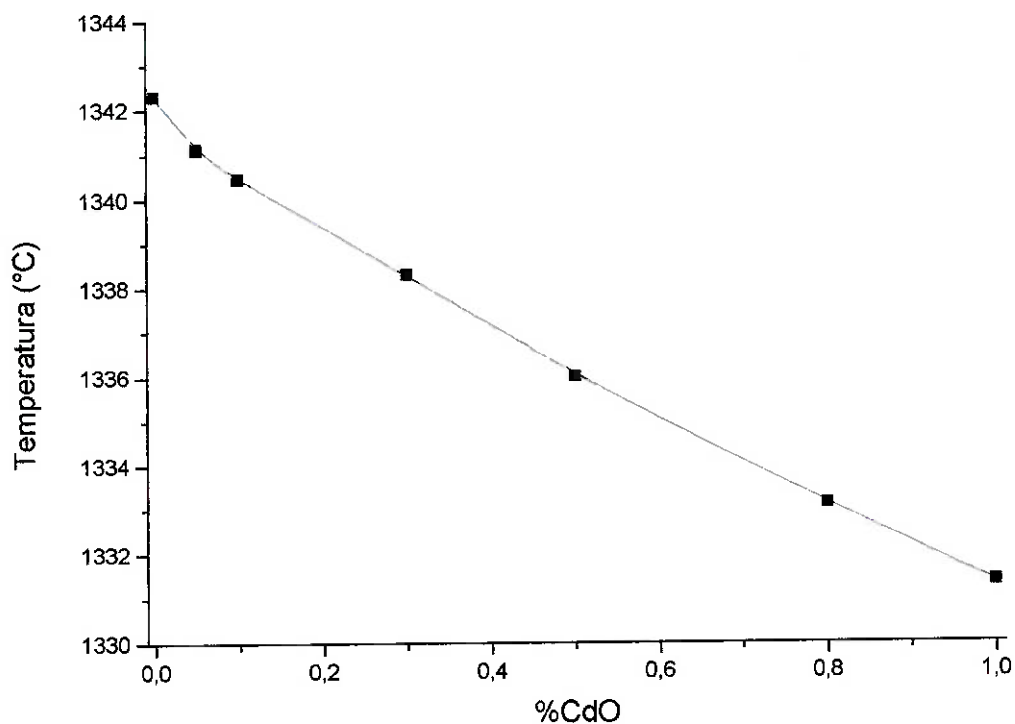


Figura 74. Efeito de adições de CdO na temperatura de formação da fase líquida.

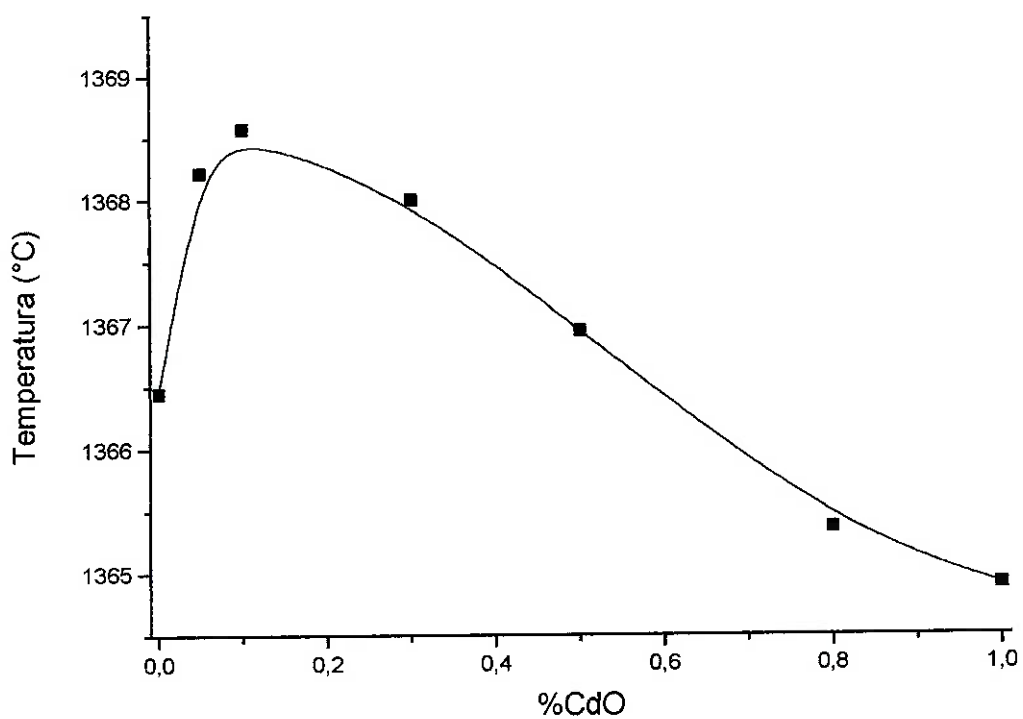


Figura 75. Efeito de adições de CdO na temperatura da transformação polimórfica  $\alpha_H' \rightarrow \alpha$  do  $C_2S$ .

Pode-se observar na Figura 76, Figura 77 e Figura 78 que o CdO atua aumentando as entalpias das reações de clínquerização. Como o CdO tende a ser absorvido pelos silicatos [34], a sua incorporação ao  $C_2S$  favorece a formação dessa fase aumentando sua entalpia de formação, como mostrado na Figura 76, e confirmado na Figura 78 pelo aumento da entalpia da transformação polimórfica  $\alpha_{H'} \rightarrow \alpha$  do  $C_2S$ . O CdO também apresenta-se como um fundente, Figura 77, pois além de diminuir a temperatura de fusão também age aumentando a entalpia de fusão das fases  $C_3A$  e  $C_4AF$ .

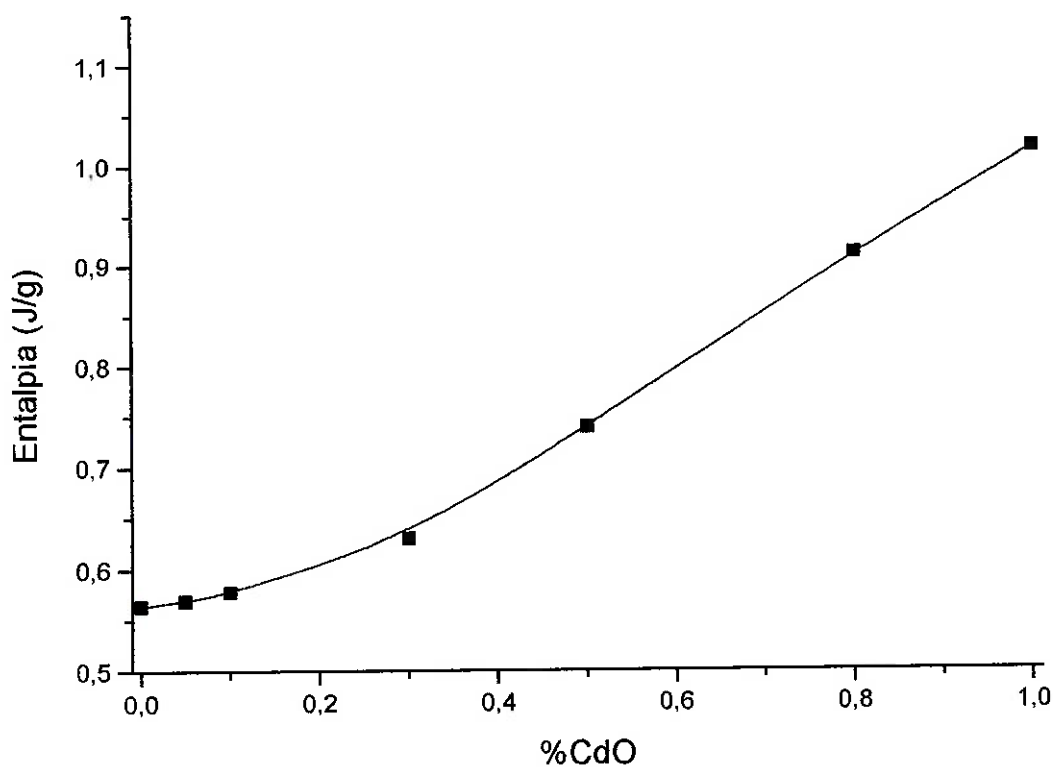


Figura 76. Influência de adições de CdO na entalpia de formação da fase  $C_2S$ .

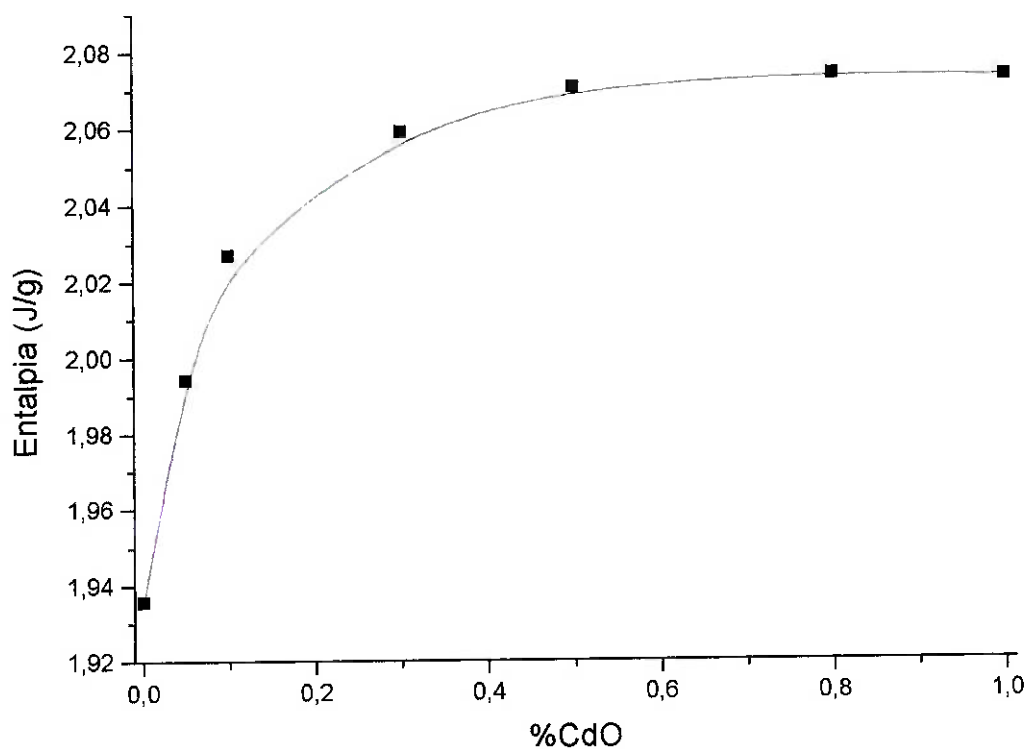


Figura 77. Influência de adições de CdO na entalpia de formação da fase líquida.

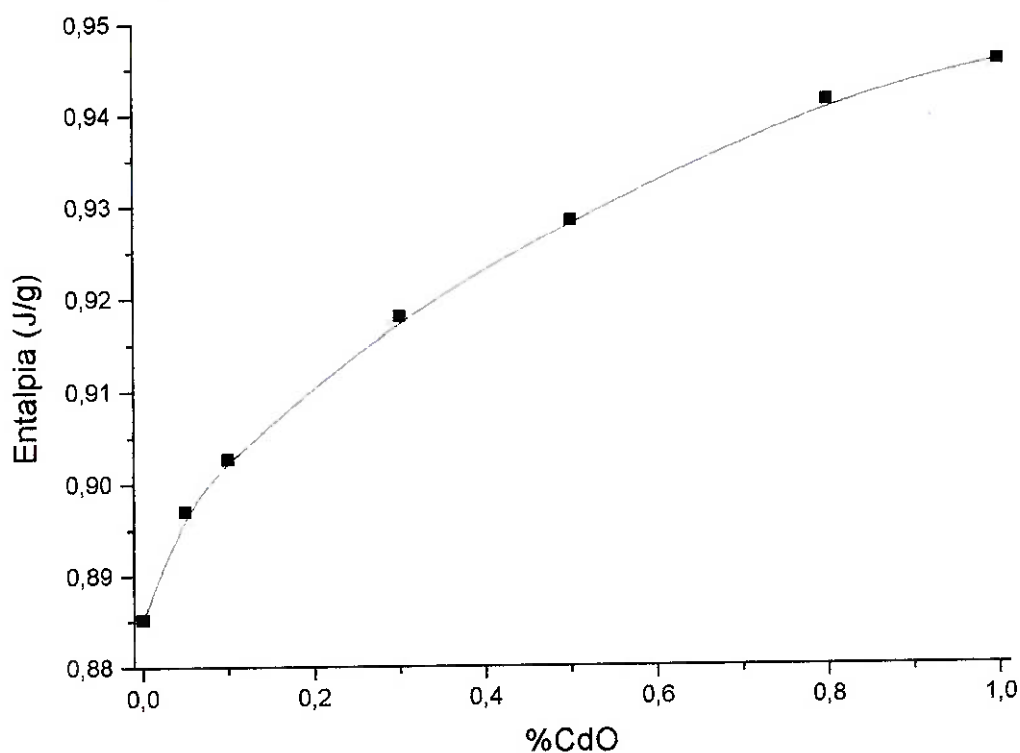
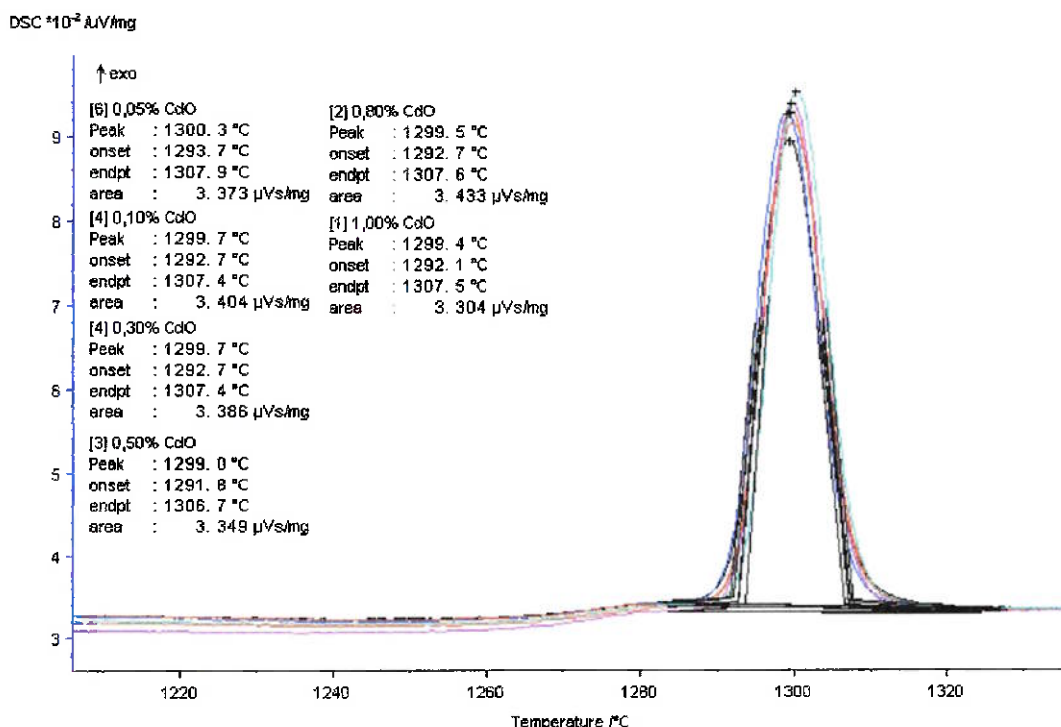


Figura 78. Influência de adições de CdO na entalpia da transformação polimórfica  $\alpha_{H'} \rightarrow \alpha$  do  $C_2S$ .

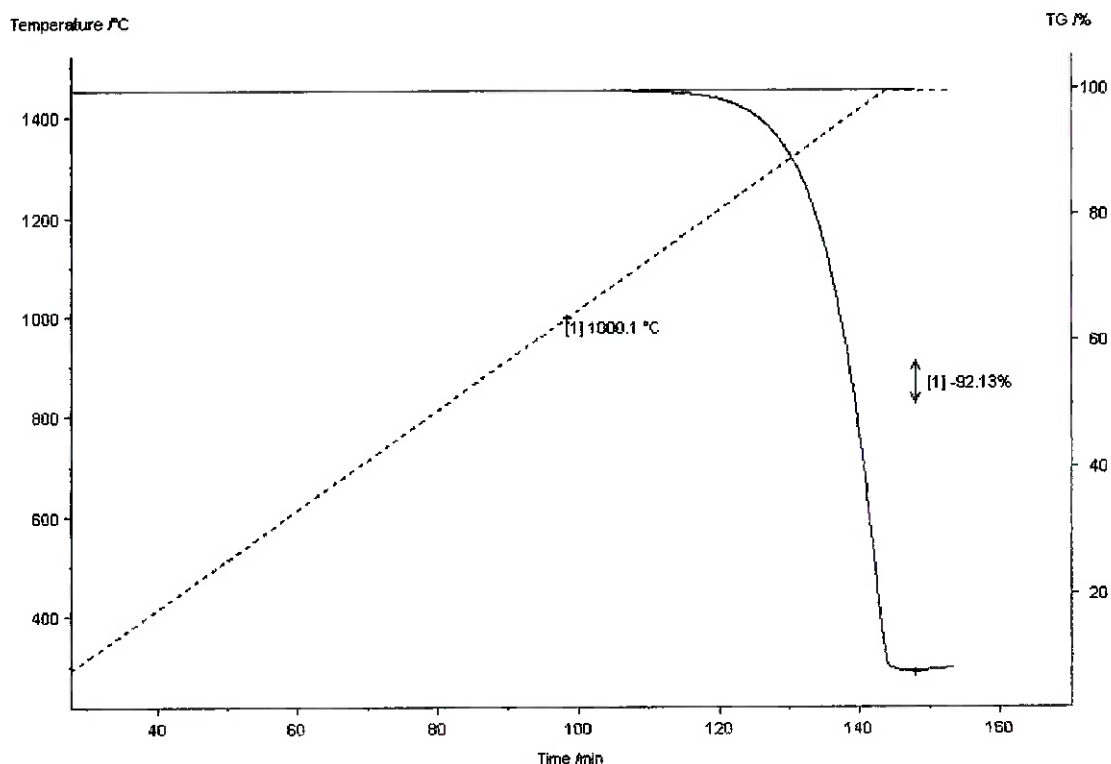
Durante o ciclo de resfriamento, Figura 79, não foram observadas alterações nem nas temperaturas nem nas entalpias de solidificação das amostras com adições de CdO.



**Figura 79.** Curvas de DTA do ciclo de resfriamento ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ). O CdO não afetou as reações de cristalização do  $\text{C}_3\text{A}$  e da ferrita.

A curva de termogravimetria do CdO puro, Figura 80, num ciclo de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1450^\circ\text{C}$  e mantida à essa temperatura por 10 minutos, mostrou que a partir de  $1000^\circ\text{C}$  ocorre a evaporação do CdO. Com a velocidade de aquecimento aplicada a evaporação completa não ocorre durante o aquecimento, mas se prolonga por mais 4 minutos no patamar isotérmico a  $1450^\circ\text{C}$ . O

resultado da análise não registrou a completa decomposição pois houve condensação do CdO na haste da balança.



**Figura 80.** Curva de TGA do CdO puro (10°C/min, patamar isotérmico à 1450°C por 10 minutos).

As curvas de termogravimetria das misturas contendo óxidos, Figura 81, mostraram que para as composições com teores acima 0,30 %CdO ocorreram perdas de massa após a decomposição do  $\text{CaCO}_3$ . Nas amostras de 0,05 e 0,10 ocorreu a total incorporação do CdO.

Ao se as curvas de TG, Figura 82, e obter a primeira derivada dessas curvas, Figura 83, verifica-se que a evaporação do CdO ocorre como um processo único e não como ocorreu com o PbO, no qual as reações de clinquerização provocaram a redução na taxa de evaporação.

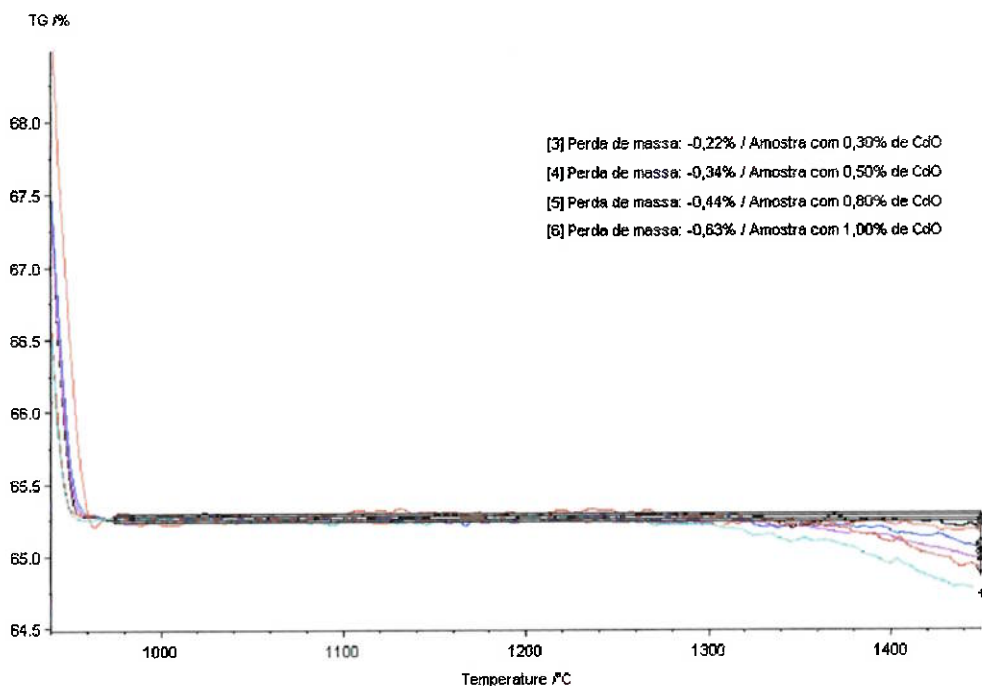


Figura 81. Curvas de TGA das amostras contendo CdO (10°C/min).

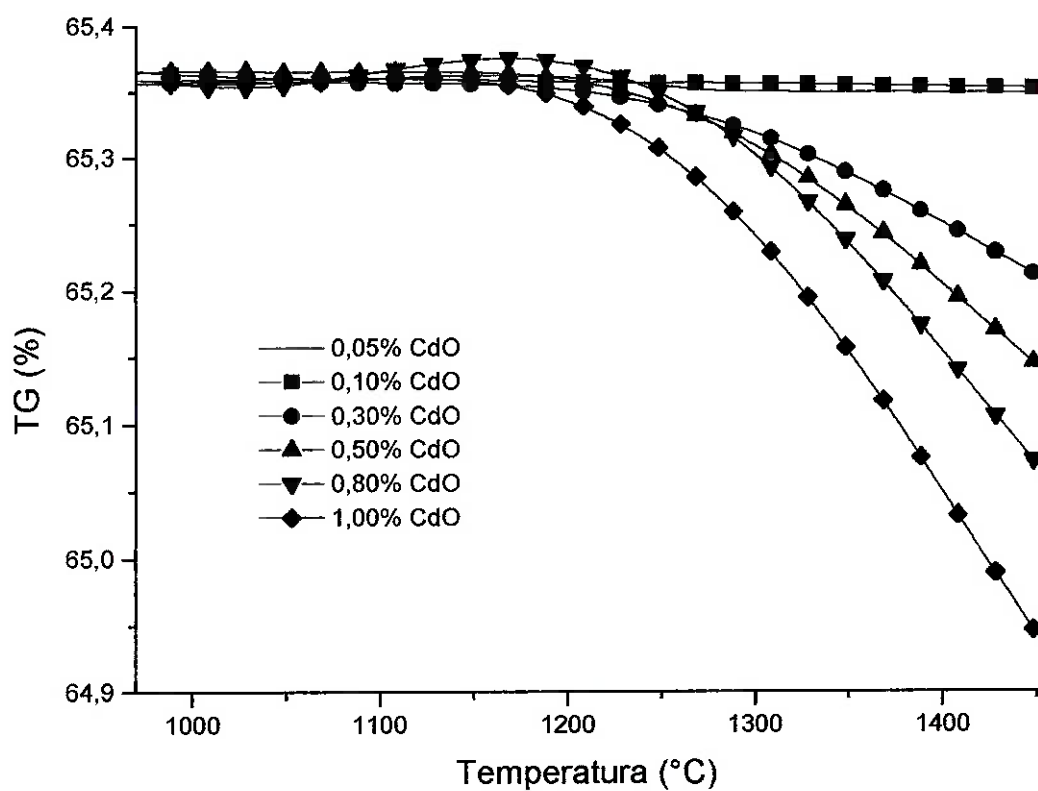
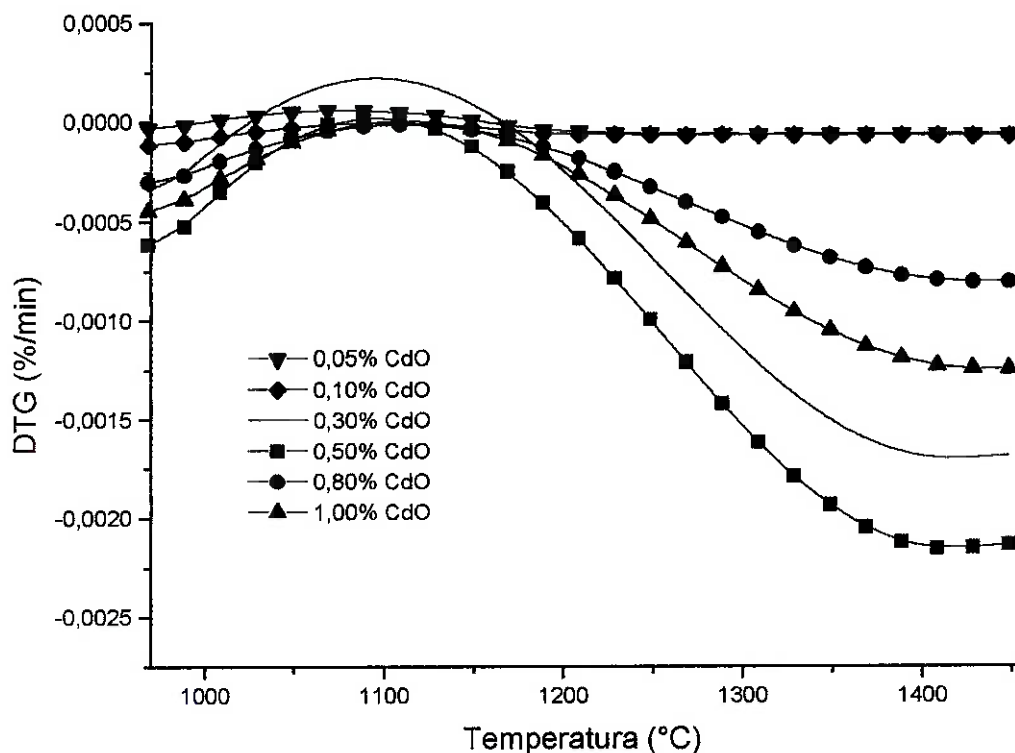


Figura 82. Curvas submetidas à suavização de termogravimetria (10°C/min) das misturas com adições de CdO.





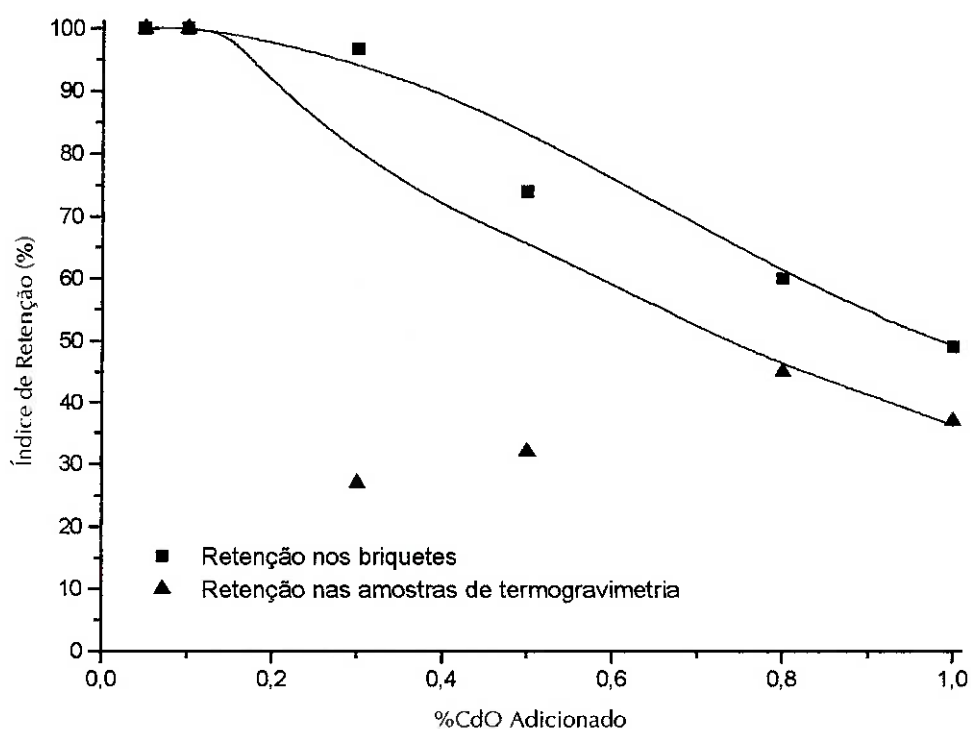
**Figura 83.** Curva da primeira derivada das curvas de termogravimetria mostradas na Figura 82.

As análises químicas apresentadas na Tabela 24 mostram que as amostras com até 0,30% de CdO incorporaram totalmente o CdO. O índice de incorporação, dada pela Equação 8 da página 116, do CdO nos ensaios com briquetes e nas curvas de termogravimetria são mostrados na Figura 84. Observa-se que o índice de incorporação dos briquetes foi maior do que o obtido nas curvas de termogravimetria.

Isso ocorre devido às dimensões dos briquetes serem maiores do que as das amostras de análise térmica. Os briquetes retêm o CdO por esse ficar retido devido ao fechamento dos poros decorrente da sinterização da carga.

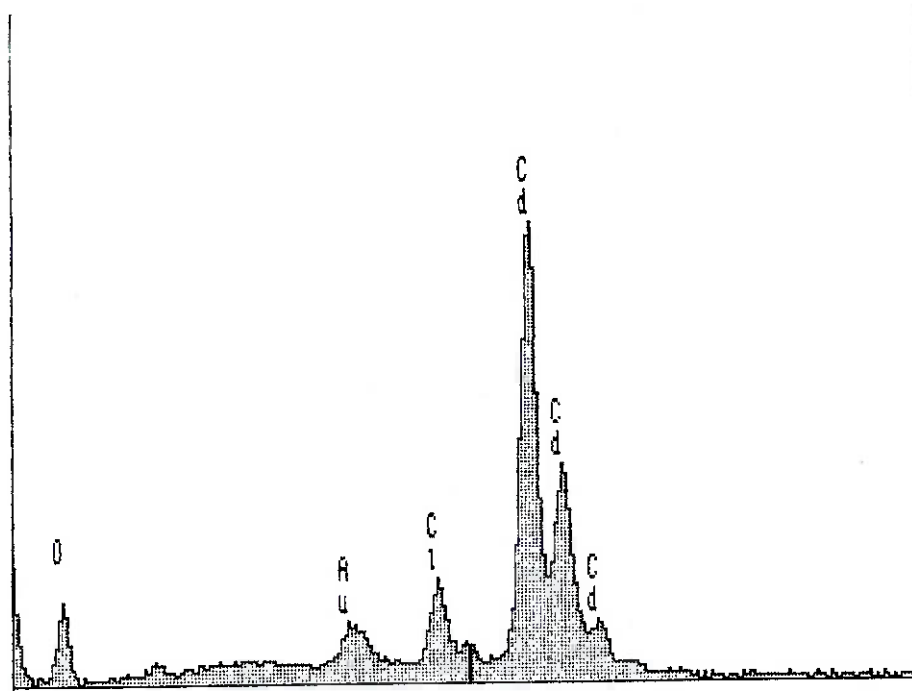
**Tabela 24.** Resultado químicas das amostras com adições de CdO após ciclos térmicos no forno de simulação.

Amostra	CdO (0,05%)	CdO (0,10%)	CdO (0,30%)	CdO (0,50%)	CdO (0,80%)	CdO (1,00%)
	%	%	%	%	%	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,76	4,70	4,79	4,58	4,72	4,71
SiO <sub>2</sub>	19,40	19,50	19,30	19,40	20,10	19,50
CaO	72,20	71,90	72,10	72,00	71,5	71,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,59	3,80	3,52	3,65	3,20	3,70
CdO	0,05	0,10	0,29	0,37	0,48	0,49



**Figura 84.** Índice de retenção do CdO no clínquer nos briquetes e nas curvas de termogravimetria.

O material condensado no “dedo frio” foi analisado por EDS, Figura 85, o espectro apresentou somente picos de cádmio, oxigênio, ouro (usado no recobrimento) e cloro (oriundo da contaminação do tubo de alumina do forno), mostrando que o único composto que sofreu evaporação foi o CdO.



**Figura 85. Análise por EDS do material condensado no dedo frio.**

O CdO provocou uma redução nas temperaturas das reações de clínquerização, mas o efeito desse composto não é tão significativo como o observado para adições de PbO. As reduções das temperaturas de formação do clínquer para o CdO foram de aproximadamente 10°C para a formação da fase líquida e de 6°C para a formação do C<sub>2</sub>S. O PbO causou uma redução de 50°C na formação do C<sub>2</sub>S, isso implica que a sinterização dos pós ocorre num espaço de tempo muito maior com o conseqüente fechamento dos poros. A incorporação do CdO implica em reações de estado sólido no C<sub>2</sub>S, assim quando são atingidas as temperaturas de clínquerização o livre caminho médio para a saída do CdO é maior do que o encontrado pelo PbO.

Sprung [35] achou índices de incorporação da ordem de 51% para o CdO. Os resultados encontrados para as amostras com briquetes estão

perfeitamente de acordo com esses resultados. As amostras de termogravimetria apresentaram um índice de retenção menor devido às suas pequenas dimensões o que favorece a evaporação do CdO. Como no forno de cimento o clínquer é um material sinterizado com de 5 a 25 mm de diâmetro, temos que as condições encontradas nos briquetes se aproximam muito mais das encontradas na zona de clinquerização do forno de cimento.

## 6.7 EFEITO DAS ADIÇÕES DE CLORETOS

O cloro é adicionado ao forno de cimento através da argila (15-450ppm) do calcário (50-240ppm) e dos combustíveis primários e secundários (até 1100ppm). No calcário e na argila a forma mais comum é a do cloreto de sódio, principalmente se as matérias primas tiverem origem próximas à regiões marinhas [12] [34].

A presença de álcalis, na forma de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , é comum no forno de cimento. Esses materiais são encontrados nas matérias primas, sendo que o cimento portland pode apresentar de 0,5 até 1,3% de  $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ , e esses óxidos apresentam índices de incorporação da ordem de 50% [21]. Os óxidos  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  são elementos reconhecidamente voláteis, nas temperaturas de clínquerização volatilizam vindo a condensar nas regiões de temperaturas abaixo de  $700^\circ\text{C}$ , formando anéis de material condensado que podem causar o entupimento do forno [12] [13] [21].

O cloro contido nos combustíveis e resíduos está ou na forma de compostos ou na forma ionica [8]. Quando é realizada a combustão esse elemento se combina formando o gás cloro ( $\text{Cl}_2$ ) ou ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), que nas condições de temperatura e turbulência do forno converte todo  $\text{Na}_2\text{O}$  e o  $\text{K}_2\text{O}$  em  $\text{NaCl}$  e  $\text{KCl}$  [21] [35] [34]. Na forma de  $\text{NaCl}$  e  $\text{KCl}$  esses elementos são muito mais voláteis do que na forma de óxidos, tanto que adições de cloreto de cálcio já foram utilizadas na eliminação de álcalis em fornos de cimento [21]. Assim

pode-se concluir que dentro do forno de cimento todo cloro está na forma de NaCl e KCl, que ou foi adicionado pela carga já como sais ou formado pela reação do gás cloro e do HCl com  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  da carga.

No caso do NaCl e KCl também tem-se o fenômeno da condensação nas regiões mais frias do forno, além de serem compostos que apresentam um longo tempo de residência no interior do forno [13]. Na carga de um forno de cimento não é admissível a entrada de teores maiores de 0,02% de cloretos à carga [13].

Devido ao perfil térmico, para fornos com pré-aquecedores e pré-calcinadores, os cloretos têm a sua passagem forçada para fora do forno [34] [35]. Nesses casos são toleráveis teores maiores de cloretos, pois não há o perigo da formação dos anéis de condensação, mas o limite de adição de cloretos passa a ser função da eficiência do sistema de despoejamento [34].

Com o objetivo de justificar a influência da presença de cloretos na incorporação dos metais adicionados na forma de óxidos, foi adicionado 0,10% de NaCl nas misturas contendo 0,80% de NiO ; 0,80% de ZnO e 0,60 de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Também foi adicionado 0,10% de KCl nas misturas contendo 0,80% de NiO ; 0,80% de ZnO e 0,70% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Assim, foram estudadas um total de 6 amostras com adições de cloretos.

## EFEITO DOS CLORETOS SOBRE O COMPORTAMENTO DO $\text{Cr}_2\text{O}_3$

A curva de termogravimetria da mistura com 0,60% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e 0,10% NaCl é mostrada na Figura 86, e a curva de termogravimetria para a mistura com 0,70% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e 0,10% de KCl é mostrado na Figura 87. Observa-se que após a perda de massa relativa à decomposição do  $\text{CaCO}_3$ , ocorre uma segunda perda de massa devido a evaporação do NaCl e do KCl.

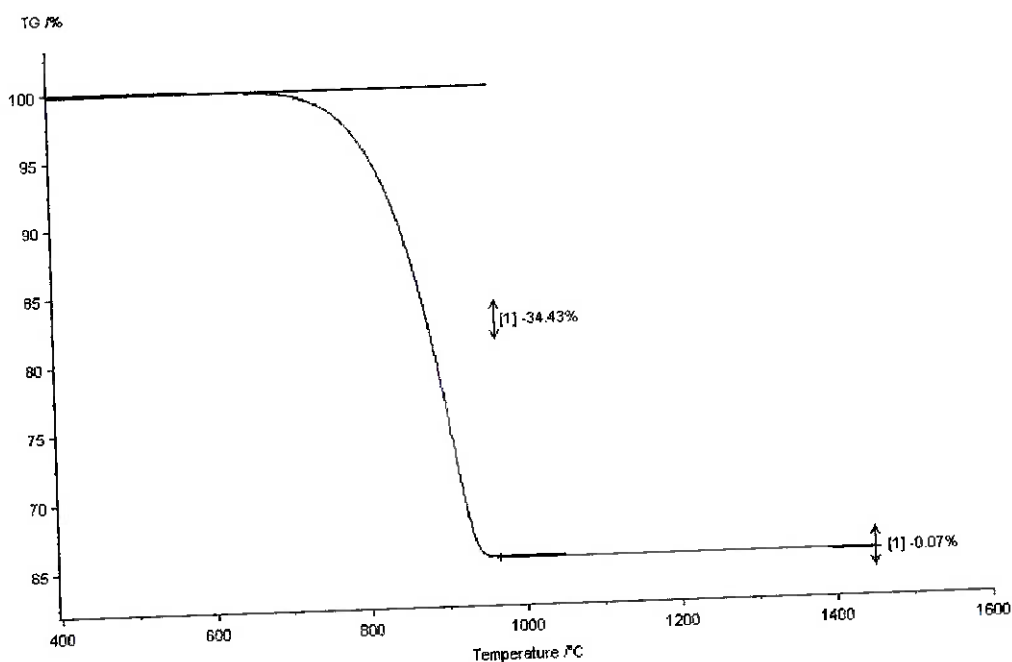
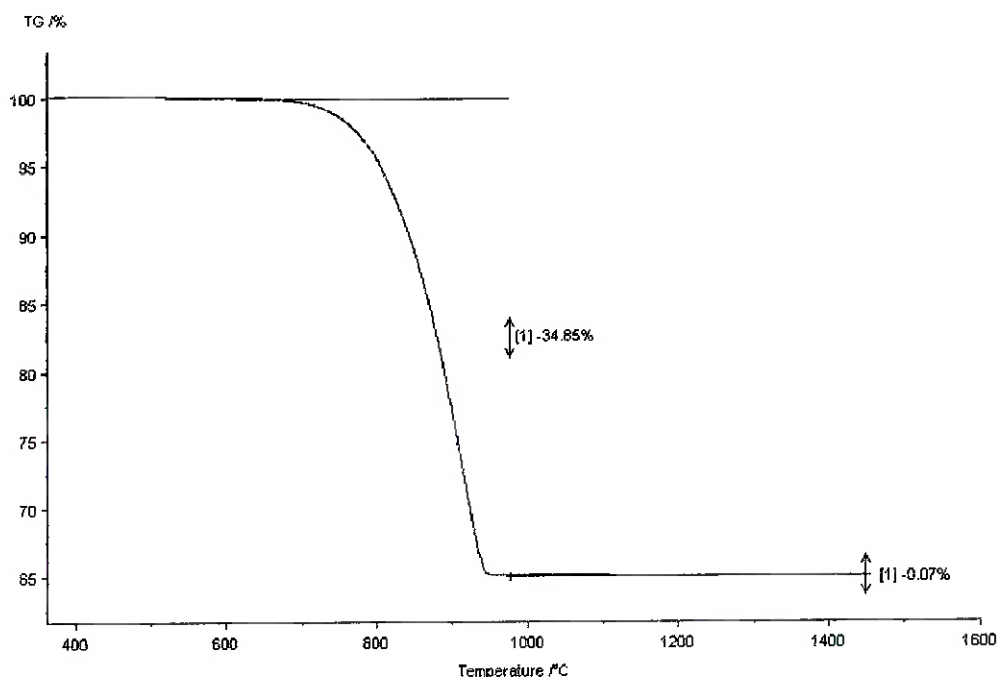


Figura 86. Curva de termogravimetria da mistura contendo 0,60%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  + 0,10% NaCl.



**Figura 87.** Curva de termogravimetria da mistura contendo 0,70%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0,10%KCl.

As perdas de massa identificadas após a decomposição do CaCO<sub>3</sub> foram de 0,07% tanto para o NaCl como para o KCl. Essas perdas de massa são observadas após a decomposição do carbonato o que corresponderia 0,10% do sal adicionado.

As reações de clinquerização apresentaram o mesmo comportamento observado para as amostras sem a adição de NaCl e KCl, com a inibição à formação do C<sub>2</sub>S mostrada no capítulo (6.2) da página 77.

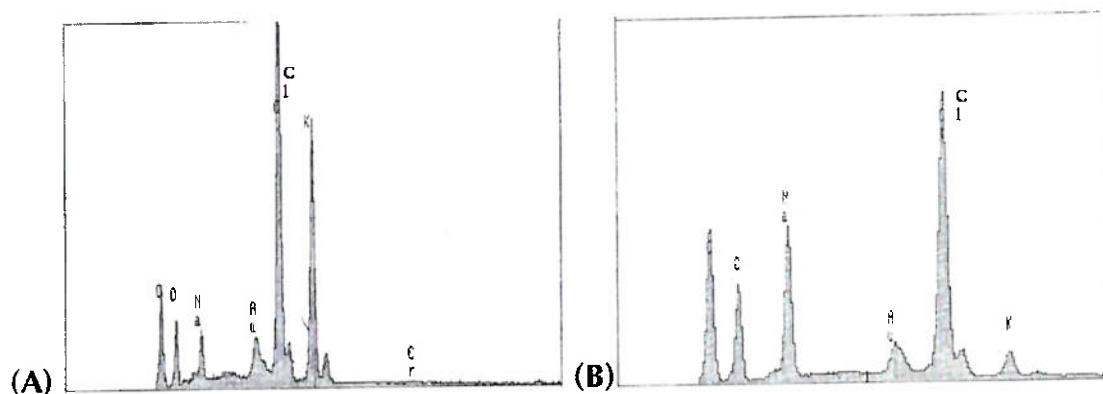
As análises químicas dos briquetes, Tabela 25, com as adições de 0,70% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0,10% de KCl e 0,60% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0,10% de NaCl, mostraram que ao final do ciclo, todo NaCl e todo KCl evaporaram, e que a composição final de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dos briquetes não foi alterada pela presença do NaCl e do KCl.



**Tabela 25. Resultado das análises químicas dos briquetes das misturas com adições de 0,60 de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  + 0,10 % NaCl e 0,70%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  + 0,10% KCl após ciclos térmicos no forno de simulação.**

Amostra	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (0,60%) NaCl (0,10%)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (0,70%) KCl (0,10%)
	%	%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4,81	4,79
$\text{SiO}_2$	19,80	19,70
CaO	71,30	71,50
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,49	3,34
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,60	0,67

Os resultados das análises por EDS do material condensado no "dedo frio", Figura 88, mostraram apenas os picos relativos aos cloretos de sódio e de potássio.

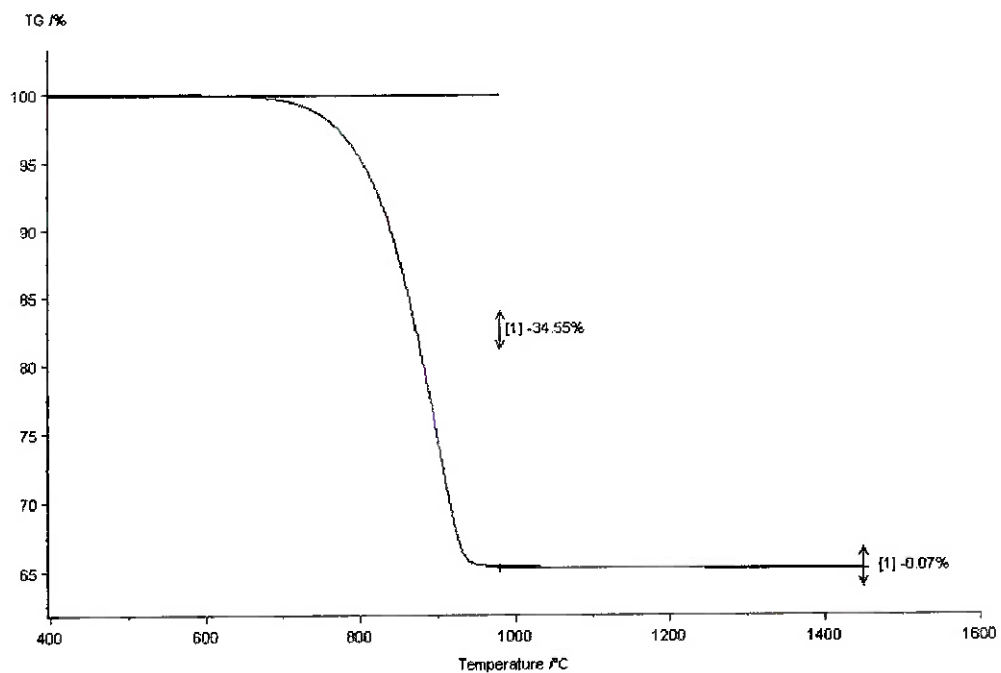


**Figura 88. Espectro por EDS das amostras condensadas no "dedo frio" para os briquetes com adições de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  com KCl (A) e adições de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  com NaCl (B).**

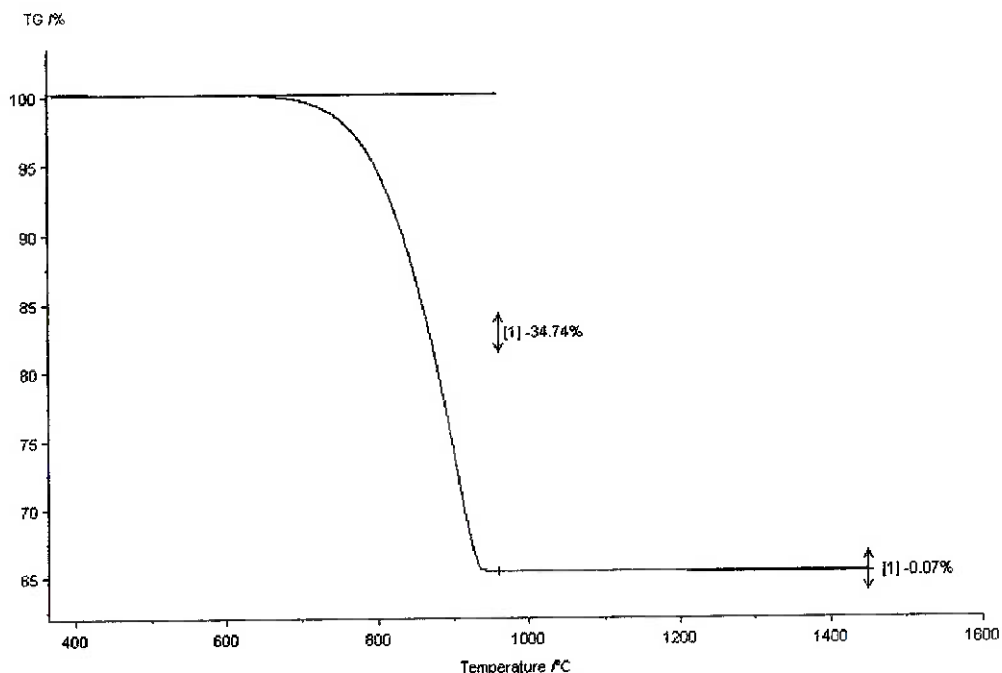
Esses resultados mostram que a presença dos cloretos de sódio e potássio não influenciam, no índice de incorporação do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . De fato, vários autores [ 7 ; 54 ; 55] ao estudarem a influência dos cloretos sobre a evaporação do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  verificaram que esse óxido é muito pouco afetado pela presença de cloretos, sendo a evaporação desprezível confirmando os resultados obtidos.

## EFEITO DOS CLORETOS SOBRE O NiO

Os ensaios de termogravimetria para as amostras com adições de 0,8% NiO e 0,1% de NaCl, Figura 89, e para a mistura com adições de 0,80% de NiO e 0,1% de KCl, Figura 90, mostram que após a decomposição do  $\text{CaCO}_3$  ocorre uma perda de massa de 0,07% da massa total, o que significa que 100% do sal foi evaporado. Nas curvas DTA as reações de clinquerização apresentaram o mesmo comportamento das curvas sem as adições de NiO.



**Figura 89.** Curva de termogravimetria da mistura de 0,80%NiO + 0,10%NaCl.



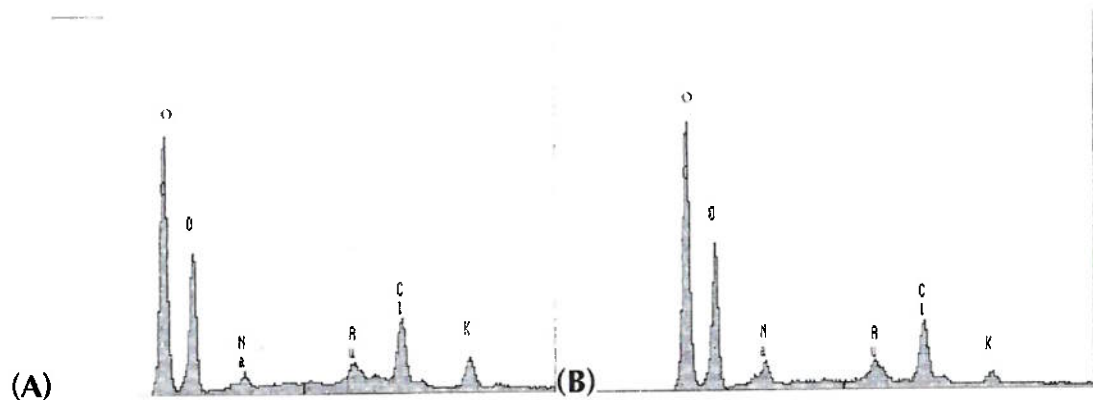
**Figura 90.** Curva de termogravimetria da mistura de 0,80%NiO + 0,10%KCl.

As análises químicas dos briquetes com adições de cloretos são mostradas na Tabela 26. A composição química dos briquetes mostraram que a presença de sal nos briquetes não provocou a evaporação do NiO pela formação de cloretos.

**Tabela 26.** Análises químicas dos briquetes após ciclos térmicos no forno de simulação, onde estão assinalados os teores preparados para as amostras.

Amostra	NiO (0,80%)	NiO (0,80%)
	NaCl (0,10%)	KCl (0,10%)
	%	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,47	4,65
SiO <sub>2</sub>	19,50	19,50
CaO	71,80	71,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,44	3,55
NiO	0,79	0,80

Esses resultados foram confirmados pela análise por EDS, Figura 91, onde não foram localizados picos referentes ao níquel.



**Figura 91.** Espectro por EDS das amostras condensadas no "dedo frio" para os briquetes com NiO com KCl (A) e NaCl (B).

### **EFEITO DOS CLORETOS SOBRE O ZnO**

As curvas de termogravimetria das amostras com adições de 0,80% de ZnO e com 0,10% de NaCl e KCl são mostradas na, Figura 92 e na Figura 93 a curva DTA é mostrada na Figura 94.

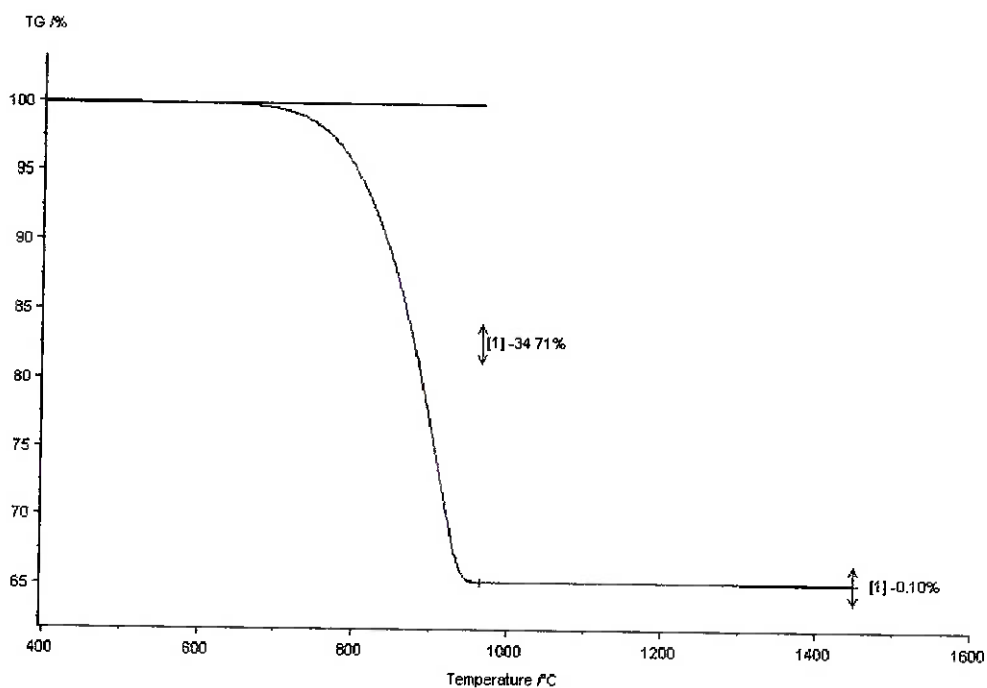


Figura 92. Curva de termogravimetria da mistura de 0,80%ZnO + 0,10%NaCl.

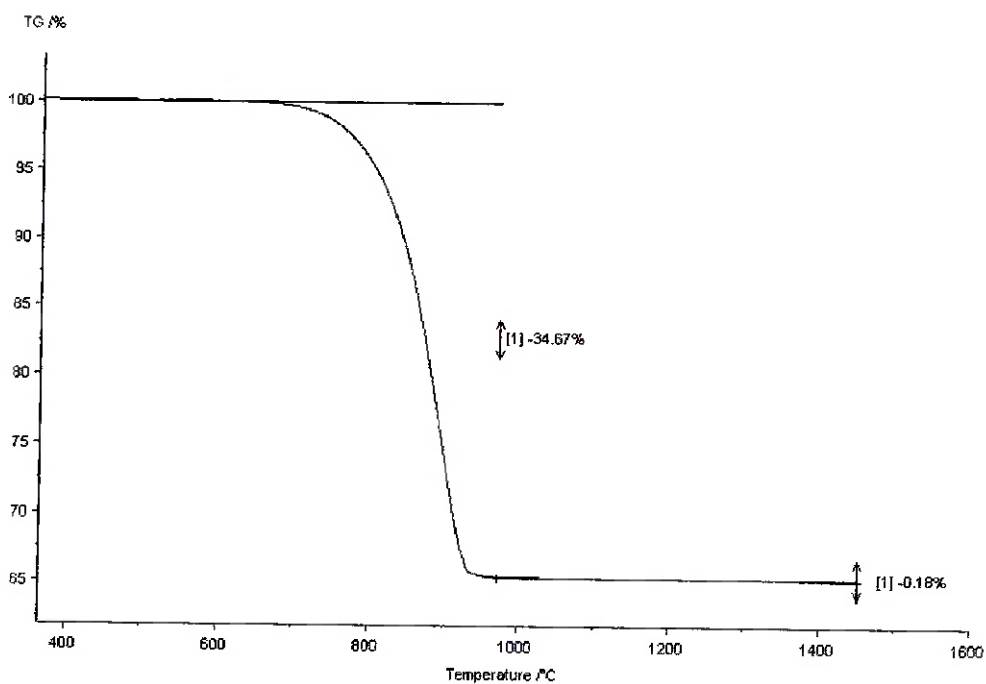
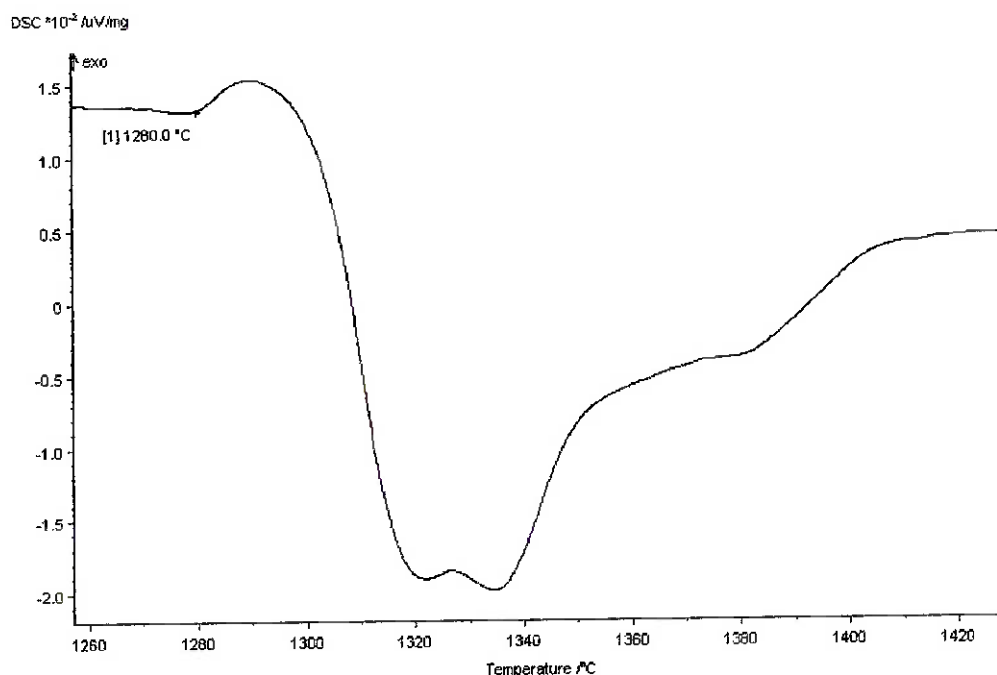


Figura 93. Curva de termogravimetria da mistura de 0,80%ZnO + 0,10%KCl.



**Figura 94.** Curva DTA da faixa de temperaturas de clínquerização da mistura de 0,80%ZnO + 0,10%KCl.

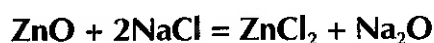
As perdas de massa para as duas situações foram, com uma perda de massa equivalente na amostra final, de 0,15% para o ZnO com NaCl e 0,28% para o ZnO com KCl.

As análises químicas dos briquetes com adições de sal são mostradas na Tabela 27. As amostras apresentaram um teor de 0,61% de ZnO para o NaCl e 0,62% de ZnO para o KCl.

**Tabela 27. Análises químicas dos briquetes após a queima no forno de simulação, onde estão assinalados os teores preparados para as amostras.**

Amostra	ZnO (0,80%) NaCl (0,10%)	ZnO (0,80%) KCl (0,10%)
	%	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,88	4,74
SiO <sub>2</sub>	20,60	20,10
CaO	70,40	71,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,51	3,34
ZnO	0,61	0,62

Os resultados das análises químicas indicam que todo zinco evaporado é eliminado na forma de cloreto de zinco conforme mostram as reações:



A curva DTA para a adição com KCl apresentou um resultado que confirma a perda de ZnO, pois nas amostras com 0,80 %ZnO puro a curva DTA apresentava a total inibição da reação de formação do C<sub>2</sub>S por essa reação estar encoberta pela de formação da fase líquida. A curva DTA da Figura 94 apresenta uma forma que mais se assemelha à curva de composição 0,50%ZnO. O mesmo comportamento foi observado para a curva DTA do NaCl.

A evaporação do ZnCl<sub>2</sub> pode ser provada pela análise por EDS do material condensado no "dedo frio", Figura 95, onde foram encontrado picos de cloro e de zinco.

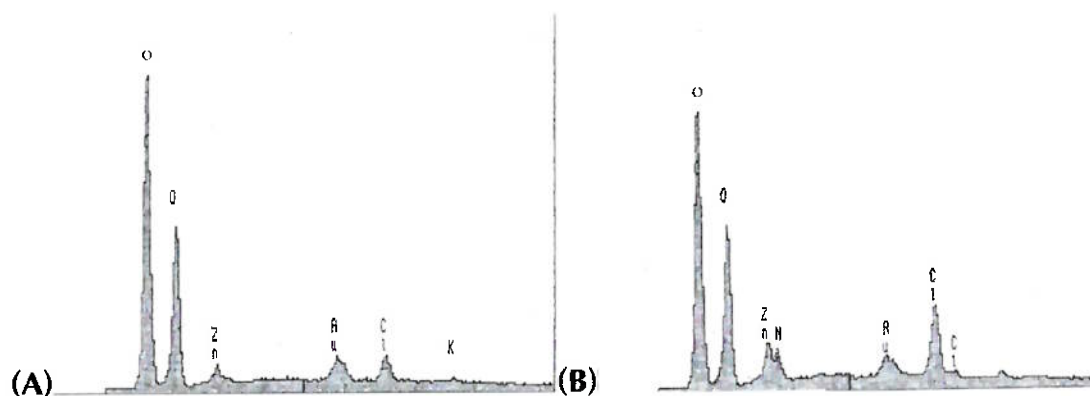


Figura 95. Espectro por EDS das amostras condensadas no "dedo frio" para os briquetes com ZnO com KCl (A) e NaCl (B).

### 6.8 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO

Os resultados das análises químicas resultantes dos ensaios de lixiviação estão indicados na Tabela 28.

Tabela 28. Resultados das análises químicas para os testes de lixiviação (concentrações em mg/l).

Amostra	Cd	Ni	Cr	Pb	Zn
SCd50	0,11				
SCd80	0,09				
SN100		0,04			
SCr80			0,55		
SCrNa			0,08		
SNNa		-0,01			
SZ100					0,03
SP10				0,01	
SP80				0,09	

As concentrações de Cd, Cr e Pb estão muito abaixo dos limites estabelecidos pela norma NBR 10004. Assim, o clínquer produzido efetivamente incorpora os óxidos adicionados dentro das fases, ficando os mesmos totalmente inertes.



## 7 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que:

1. O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  age como inibidor da formação do  $\text{C}_2\text{S}$ . Onde teores crescentes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  provocaram a redução da entalpia de formação dessa fase.
2. O  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  não afetou a temperatura de formação da fase líquida, mas a entalpia de formação desta fase aumenta com os teores de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
3. Adições de  $\text{NiO}$  provocaram apenas uma pequena tendência de aumento da temperatura de formação do  $\text{C}_2\text{S}$  e de queda da temperatura de formação da fase líquida e da transformação polimórfica  $\alpha'_H \rightarrow \alpha$  do  $\text{C}_2\text{S}$ . Durante o resfriamento teores crescentes de  $\text{NiO}$  causaram a queda da temperatura de solidificação da fase líquida.
4. O  $\text{ZnO}$  age como um elemento mineralizante reduzindo as temperaturas das reações de clinquerização. Sobre a reação de fusão do  $\text{C}_3\text{A}$  e do  $\text{C}_4\text{AF}$ , o  $\text{ZnO}$  age mais intensamente sobre o  $\text{C}_4\text{AF}$  provocando a separação dos picos de fusão.
5. No ciclo de resfriamento o  $\text{ZnO}$  provocou a redução das temperaturas de solidificação das fases, sendo verificada a separação dos picos de solidificação das fases  $\text{C}_4\text{AF}$  e  $\text{C}_3\text{A}$ .
6. Nas reações de clinquerização, o  $\text{PbO}$  age mais intensamente reduzindo as temperaturas de formação do  $\text{C}_2\text{S}$ , sendo verificada uma

redução de aproximadamente 50°C. Houve também redução na temperatura de formação da fase líquida e aumento na temperatura da transformação polimórfica  $\alpha'_H \rightarrow \alpha$  do  $C_2S$ .

7. O CdO age reduzindo as temperaturas das reações de clinquerização e aumentando as entalpias das reações.
8. As adições de cloretos não provocaram o surgimento de outras reações senão aquelas de formação do clínquer.
9. Todas as adições de  $Cr_2O_3$ , NiO e ZnO apresentaram 100% de incorporação ao clínquer fabricado, sendo que as amostras não apresentaram perdas de massa após a decomposição do  $CaCO_3$ .
10. As misturas de PbO e CdO apresentaram perdas de massa após a decomposição do  $CaCO_3$  devido a evaporação destes compostos.
11. O índice de incorporação no PbO foi de 100% para a amostra com 0,05%PbO, para teores maiores a incorporação cai até 50% em teores entre 0,50%PbO e 1,00%PbO.
12. O índice de incorporação no CdO foi de 100% para as amostras com até 0,30%CdO, para teores acima desse valor a incorporação cai gradualmente até aproximadamente 50% até a amostra com 1,00%CdO.
13. As reações de clinquerização, com a sinterização dos pós e formação da fase líquida, provocaram a retenção do PbO e do CdO nos briquetes.

14. As adições de cloretos não provocaram a evaporação dos óxidos contaminantes nas amostras com  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{NiO}$ , continuando estes a apresentarem um índice de 100% de retenção.
15. Nas misturas de  $\text{ZnO}$  com adições de cloretos foi verificada a evaporação do zinco na forma de  $\text{ZnCl}_2$ .
16. Os ensaios de lixiviação mostram que o clínquer produzido efetivamente incorpora os óxidos adicionados, ficando os mesmos totalmente inertes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KREITH, F. **Handbook of Solid Waste Management**, 1 ed., McGraw-Hill, New York, 1994.
2. LAGREGA, M. D. et al. **Hazardous Waste Management**, 1 ed., McGraw-Hill, New York, 1994.
3. ROCCA, A. C. C. et al. **Resíduos Sólidos Industriais**, 2 ed., CETESB, São Paulo, 1993.
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR-10004/87 – RESÍDUOS SÓLIDOS**: Classificação. 1987.
5. ROSSETTI, V. A. ; MEDICI, F. "Inertization of Toxic Metals in Cement Matrices: Effects on Hidration"
6. MANTUS, E. K. **All Fired Up, Burning Hazardous Waste in Cement Kilns**, 1º ed., Enviromental Toxcology International Inc., Washington, 1992.
7. DEMPSEY, C. R. & OPPELT, E. T. "Incineration of Hazardous Waste: A Critical Review Update", **Air & Waste**, Vol. 43, p. 25-73, Jan., 1993.
8. THEODORE, L. & REYNOLDS, J. **Introduction to Hazardous Waste Incineration**, 1 ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 1987.
9. ABB ENERTECH LTA. **Waste-to-Energy - Industrial Waste Rotary Kiln**. [on line]. Fev/1997. Aavailable from World Wide Web: <URL: [http://www.abbenertech.ch/waste/combustion\\_rotary\\_ill1.html](http://www.abbenertech.ch/waste/combustion_rotary_ill1.html)> [01/dez/1998]
10. HEAD WRIGHTSON ASSOCIATES LTD. **Rotary Dryers, Coolers and Kilns**. [on line]. 199-. Aavailable from World Wide Web: <URL: <http://www.hwal.demon.co.uk/dryers.htm>> [01/dez/1998]
11. BLEZARD, R. G., "The History of Calcareous Cements", In: **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, Edited by PETER C. HEWLETT, 4 ed., Arnold Hodder Headline Group, London, 1998.
12. TAYLOR, H. F. W., **Cement Chemistry**, 2 ed., Thomas Telford Publishing, London, 1997.
13. PERAY, K. E., **The Rotary Cement Kiln**, 2 ed., Chemical Publishing Co. Inc., New York, 1986.
14. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR-5732/94 – CIMENTO PORTLAND COMUM**, 1994.
15. KUMAR, M. P. ; MONTEIRO, P. J. M., **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais**, 1 ed. brasileira, Editora Pini LTDA, São Paulo, 1994.

16. JACKSON, P. J., "Portland Cement: Classification and Manufacture", In: **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, Edited by PETER C. HEWLETT, 4 ed., Arnold Hodder Headline Group, London, 1998.
17. HANSSON, C. M., "Concrete: The Advanced Industrial Material of the 21<sup>st</sup> Century", **Metallurgical and Materials Transactions A**, vol. 26<sup>A</sup>, p. 1321-1341, Jun., 1995.
18. BARNES, P., **Structure and Performance of Cements**, 1 ed., Applied Science Publishers LTD., London, 1983.
19. HEWLETT, P. C., **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, 4 ed., Arnold Hodder Headline Group, London, 1998.
20. REGOURD, M., "Crystal Chemistry of Portland Cement Phases", In: **Structure and Performance of Cements**, Edited by P. BARNES, 1 ed., Applied Science Publishers LTD., London, 1983.
21. LEA, F. M., **The Chemistry of Cement and Concrete**, 3 ed., Chemical Publishing Company Inc., New York, 1970.
22. GLASSER, F. P., "The Burning of Portland Cement", In: **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, Edited by PETER C. HEWLETT, 4 ed., Arnold Hodder Headline Group, London, 1998.
23. WOLTER, A., Influence of the Kiln System on the Clinker Properties, **Zement-Kalk-Gips**, No. 12, p. 327-329, 1986, (Translation of No. 10/85, p. 612-614).
24. CHROMY, S., Mechanism of White Clinker Formation, 6<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, 1974, vol. 3 **Proceedings**, Moscow, p. 409-418, 1974.
25. MOHAN, K. & GLASSER, F. P., The Thermal Decomposition of  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  at Temperatures Below 1250°C, **Cement and Concrete Research**, vol. 7, p. 1-8, 1977.
26. MOHAN, K. & GLASSER, F. P., The Thermal Decomposition of  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  at Temperatures Below 1250°C, Part 2. The Influence of Mg, Fe, Al and Na Oxides on the Decomposition, **Cement and Concrete Research**, vol. 7, p. 269-276, 1977.
27. BARROS, A.M.; PEREIRA, S.S.R. & TENÓRIO, J.A.S. **Estudo da Cinética de Decomposição do Silicato Tricálcico Puro**. 43<sup>o</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 4<sup>o</sup> CONGRESSO DE CERÂMICA DO MERCOSUL, Florianópolis, SC, Junho de 1999, *Anais em CD ROM*. Associação Brasileira de Cerâmica.
28. Associação Brasileira de Cimento Portland. Divisão de Tecnologia do Cimento. Departamento de Físico-Química, **Curso de Microscopia de Cimento Portland**, São Paulo, 1984.
29. KERTON, C. P. & MURRAY, R. J., Portland Cement Production, In: **Structure and Performance of Cements**, Edited by P. BARNES, 1 ed., Applied Science Publishers LTD., London, 1983.
30. CHAVES, A. P. C., Comunicação Pessoal.
31. MOORE, T. E., Co-processamento de Insumos Alternativos, Rio de Janeiro, Ciclo de Conferências da Indústria de Cimento. **Anais**, 1995.

32. HANSEN, E. R., Tire Power is Fire Power, **Rock Products**, p. 29-31, April 1992.
33. HOYLE, W. J. ; COVENEY, D. F. ; HICKS, J., Oxigen Enhances Kiln Burning at Mountain Cement. (Cement Edition), **Rock Products**, p. 31-35, Apr., 1991.
34. BHATTY, J. I., **Role of Minor Elements in Cement Manufacture and Use**, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, International Report, 1995.
35. SPRUNG, S., **Technological Problems in Pyroprocessing Cement Clinker: Cause and Solution**, 1 ed., Beton-Verlag, Düsseldorf, 1985.
36. KIHARA, Y. & SCANDIUZZI, L., **Uso de Resíduos de Combustão de Carvão na Indústria Brasileira de Cimento**, Associação Brasileira de Cimento Portland - ABCP, São Paulo, 1992.
37. SHIMANO, S. & KOGA, T., Utilization of Red Mud as Raw Material for the Cement Industry, In: **Light Metals 1980**, Conference Proceedings, AIME, p. 53-68, Fev. 24-28, 1980.
38. CLÁUDIO, J. R., **Resíduos Sólidos Perigosos - Solidificação de Lamas Galvânicas com Cimento**, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1987.
39. ESPINOSA, D. C. R., **Influência do Lodo Galvânico no Co-processamento de Cimento Portland**, Dissertação de mestrado, EPUSP, São Paulo, 1998.
40. CAPONERO, J., **Comportamento da Lama de Fosfatização no Processo de Produção do Clínquer de Cimento Portland**, Dissertação de mestrado, EPUSP, São Paulo, 1999.
41. ESPINOSA, D. C. R., BARROS, A. M., TENÓRIO, J. A. S. Influence of electroplating mud additions in the co-incineration of Portland cement. GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY, **Proceedings**. San Sebastian, Sep. 5-9 1999, v. 1, p. 453-460, Sep. 1999.
42. POST, E. ; BLUMM, J. ; HAGEMANN, L. ; HENDERSON, J. B., **Termal Analysis for Ceramic Materials**, 2 ed., Netzsch Thermal Analysis, Selb, 1997.
43. BROWN, M. E., **Introduction to Thermal Analysis**, 1 ed., Chapman and Hall, London, 1988.
44. NETZSCH INDUSTRIAL APPLICATIONS. **TA for Ceramic Materials: DTA/DSC, TG, DIL, STA-MS, LFA**. 2ed., 9/97. Catálogo Técnico. 1997.
45. TIMASHEV, V. V., The Kinetics of Clinker Formation: The Structure and Composition of Clinker and its Phases, In: **Proceeding of the 7 th International Congress on the Chemistry of Cement**, Paris, vol. 1, p. 1-3/1, 1980.
46. HORNAIN, H., The Distribution of Transitio Elements and Their Influences on Some Proprieties of Clinker and Cement, **Apud em: BHATTY, J. I., Role of Minor Elements in Cement Manufacture and**

- Use, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, International Report, 1995.
47. MURAT, M. & SORRENTINO, F., Effect of Large Additions of Cd, Pb, Cr, Zn, to Cement Raw Meal on the Composition and the Properties of the Clinker and the Cement, **Cemente and Concrete Research**, vol. 26, no. 3, p. 377-385, 1996.
  48. FIERENS, P. & VERHAEGEN, J. P., Structure and Reactivity of Chromium Doped Tricalcium Silicate, **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 55, no. 6, p. 309-312, 1972.
  49. GUANGLANG, X. et al., The effect of ZnO on Burning of Portland Cement Clinker in Rapid Heating-up Burning, International Congress on the Chemistry of Cement, 9<sup>th</sup>, vol. 4, **Proceedings**, NewDelhi, National Council for Cement Building Materials, p. 372-378, 1992.
  50. MISRA, K. C. & BOPRTHAKUR, P. C., Role of Mineralizers in Alite Formation in a Rice Husk Ash – CaCO<sub>3</sub> Raw Mix. International Congress on the Chemistry of Cement, 9<sup>th</sup>, vol. 4, **Proceedings**, NewDelhi, National Council for Cement Building Materials, p. 301-307, 1992.
  51. ODLER, I. & SCHMIDT, O., Structure and Properties of Portland Cement Clinker Doped with Zinc Oxide, **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 63, no. 1-2, p. 13-16, 1980.
  52. KAKALI, G. & PARISSAKIS, G., Investigations of Effect of Zn Oxide on the Formation of Portland Cement Clinker, **Cement and Concrete Research**, vol. 25, p. 79-85, 1995.
  53. ODLER, I. & ADDUL-MAULA, S., Effect of Mineralizers on the Burning Process of Portland Cement Clinker, Part 1: Kinetics of the Process, **Zement-Kalk-Gips**, No. 3, p. 132-136, 1980.
  54. WANG, K. S. ; CHIANG, K. Y. ; LIN, S. M. ; TSAI, C. C. ; SUN, C. J., Effects of Chlorides on Emissions of Toxic Compounds in Waste Incineration: Study on Partitioning Characteristics of Heavy Metal, **Chemosphere**, vol. 38, No. 8, p. 1833-1849, 1999.
  55. WEY, M. Y. ; SU, J. L. ; YAN, M. H. ; WEI, M. C., The concentration distribution of heavy metals under different incineration operation conditions, **The Science of the Total Environment**, No. 212, p. 183-193, 1998.