

Paulo Geraldo Ract
Engenheiro Metalurgista

**INFLUÊNCIA DE METAIS PESADOS
PRESENTES EM LODOS GALVÂNICOS NA
PRODUÇÃO DO CLÍNQUER DE CIMENTO
PORTLAND**

Dissertação apresentada à
Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo
para obtenção do título de
Mestre em Engenharia.

São Paulo
2001

Paulo Geraldo Ract
Engenheiro Metalurgista

**INFLUÊNCIA DE METAIS PESADOS
PRESENTES EM LODOS GALVÂNICOS NA
PRODUÇÃO DO CLÍNQUER DE CIMENTO
PORTLAND**

Dissertação apresentada à
Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo
para obtenção do título de
Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:

Engenharia Metalúrgica

Orientador:

Prof. Dr. Jorge Alberto

Soares Tenório

São Paulo
2001

SYSNO: 1178407
18/06/01.

Defesa: 28/03/2001
173p.

DEDALUS - Acervo - EPBC



31200005785

Ract, Paulo Geraldo

Influência de metais pesados presentes em lodos galvânicos na produção do clínquer de cimento portland.

São Paulo, 2001.

173p.

Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Co-processamento 2. Metais pesados 3. Lodos galvânicos 4. Cimento I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. II. t

BC

Universidade do São Paulo
Biblioteca da Escola Politécnica

FD- 2812

***"Não há espelho que melhor reflita a imagem do
homem do que suas palavras."***

Luís Vives



**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA**

**TERMO DE JULGAMENTO
DE
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Aos 28 dias do mês de março de 2001, às 14:00 horas, no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, presente a Comissão Julgadora, integrada pelos Senhores Professores Doutores Jorge Alberto Soares Tenório, orientador do candidato, Humberto Naoyuki Yoshimura e Pedro Mauricio Buchler, iniciou-se a Defesa de Dissertação de Mestrado do Sr. **PAULO GERALDO RACT**.

Título da Dissertação: **"INFLUÊNCIA DE METAIS PESADOS PRESENTES EM LODOS GALVÂNICOS NA PRODUÇÃO DO CLÍNQUER DE CIMENTO PORTLAND"**.

Concluída a arguição, procedeu-se ao julgamento na forma regulamentar, tendo a Comissão Julgadora considerado o candidato:

Prof.Dr. Jorge Alberto Soares Tenório.....(*aprovado*)

Prof.Dr. Humberto Naoyuki Yoshimura.....(*aprovado*)

Prof.Dr. Pedro Maurício Buchler.....(*aprovado*)

Para constar, é lavrado o presente termo, que vai assinado pela Comissão Julgadora e pela Secretária de Pós-Graduação.

São Paulo, 28 de março de 2001.

A COMISSÃO JULGADORA

[Assinaturas manuscritas]

Secretária: Edilene Ap. Teixeira *Edilene Teixeira*
Obs: Resolução 4476, de 17.09.1997 Altera dispositivos do Regimento Geral da USP Art.109 - Imediatamente após o encerramento da arguição da dissertação ou da tese cada examinador expressará seu julgamento em sessão secreta, considerando o candidato aprovado ou reprovado.

Homologado pela C.P.G. em reunião realizada 16/04/2001.

Agradecimentos

A meus pais, Celso e Elza, pelo constante incentivo, carinho e paciência ao longo da elaboração deste trabalho.

A meu irmão Fábio, pela amizade e companheirismo de todos os dias.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, pela orientação, profissionalismo e, sobretudo, amizade com que conduziu o trabalho.

Aos colegas da pós-graduação, em especial à Denise, ao Jean, Alexandre, Jefferson, Cleusa, José Roberto (Zé Galinha), Humberto e Pedro, pelo apoio sempre presente nos momentos de necessidade.

A todos os professores do Depto de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, que foram responsáveis não apenas pelo conhecimento transmitido ao longo da graduação e da pós-graduação, mas também por uma parcela importante na formação do meu caráter como homem e profissional.

A todos os técnicos e estagiários do Laboratório de Análises Térmicas do Depto de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, em especial para os amigos Sérgio, Cecília, Fernanda, Cláudia, Gisele, Jaqueline, Rosana e Mara pelas constantes ajudas e pelas intermináveis horas de divertimento.

Aos amigos de todas as horas, Daniel (Careca), Clayton, André (Batata), Leandro (Gordo), Jorge, Sérgio, Daniel (Gel), João, Fernando, Junão, Felipe (Gibinha), Thiago, Heloísa, Marité, Fernanda, Renata e tantos outros que sempre estiveram presentes nos momentos divertidos, mas também sempre representaram um ombro forte nas dificuldades.

A minha namorada Juliana, pelo amor e carinho dedicados sempre e principalmente pela paciência nos momentos mais difíceis.

Índice

Índice	1
Índice de Figuras	4
Índice de Tabelas	7
Resumo	9
Abstract	10
Introdução Teórica	11
1 Geração de resíduos	11
2 Co-processamento	17
3 Produção do cimento portland	20
4 Legislação	26
5 Retenção dos metais no interior das fases do clínquer	28
5.1 Presença de metais pesados no clínquer	28
5.2 C ₂ S (Belita)	29
5.3 C ₃ S (Alita)	30
5.3.1 Substituição de elementos com valências idênticas às originais	31
5.3.2 Substituição de um elemento da rede por um elemento com valência inferior	32
5.3.3 Substituição de um elemento da rede por um elemento com valência superior	32
5.4 Aluminatos e ferritas	33
5.4.1 Substituição de elementos com valências idênticas aos originais	34
5.4.2 Substituição de elementos com valências diferentes	34
5.5 Limites de solução sólida	35
5.6 Influência dos elementos secundários	37
5.6.1 Cromo, níquel e zinco	37
5.6.2 SO ₃ e álcalis (Na ₂ O e K ₂ O)	39
5.6.3 Chumbo	40
5.6.4 Óxido de titânio	41
5.6.5 Molibdênio	41
5.6.6 Cádmio	41
5.6.7 Retenção de alguns metais através da linha de produção do cimento	42
6 Diagramas de fases	44
6.1 Diagramas de fases binários	44
6.1.1 Sistema Al ₂ O ₃ -SiO ₂	44
6.1.2 Sistema CaO-SiO ₂	46

6.1.3 Sistema CaO-Al ₂ O ₃	48
6.2 Sistema Ternário CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	50
7 Efluentes gerados pelos processos de eletrodeposição	56
7.1 Eletrodeposição de cádmio	56
7.2 Tratamento de efluentes líquidos	56
7.2.1 Oxidação de cianetos	57
7.2.2 Neutralização e sedimentação	58
7.2.3 Secagem do lodo	59
Materiais e Métodos	60
1 Caracterização das matérias primas	60
1.1 Caracterização da farinha	60
1.1.1 Análise granulométrica	60
1.1.2 Análise química	61
1.1.3 Análise térmica	62
1.2 Caracterização dos resíduos	64
1.2.1 Análise granulométrica	64
1.2.2 Análise química	65
1.2.3 Ensaio higroscópico	65
1.2.4 Análise térmica	66
2 Preparação e caracterização das misturas e briquetes	68
2.1 Misturas farinha + resíduos galvânicos	68
2.2 Análise térmica	69
3 Simulação da produção do clínquer	70
4 Caracterização dos produtos	72
4.1 Análise química e Difração de raios-X	73
4.2 Ensaio de lixiviação/solubilização	76
Resultados e Discussões	78
1 Caracterização da farinha	78
1.1 Análise granulométrica	78
1.2 Análise química	78
1.3 Análise térmica	79
2 Caracterização dos resíduos	82
2.1 Análise granulométrica	82
2.2 Ensaio higroscópico	83
2.3 Análise química	87
2.4 Análise térmica	90

2.5	DTA acoplada a espectrômetro de massa	93
3	Caracterização das amostras	97
3.1	Análise térmica	97
3.2	Análise química	125
3.2.1	Fluorescência de raios-X	125
3.2.2	Espectrometria de absorção atômica	135
3.2.3	Análise qualitativa por EDS	135
3.2.4	Difração de raios-X	137
3.3	Ensaio de lixiviação/solubilização	138
Conclusões		141
Anexos		144
1	Ensaio de Lixiviação	144
2	Conversão dos óxidos para elementos puros	145
3	Cálculo da % das fases presentes no clínquer	146
4	Cálculo da incorporação de cobre ao clínquer	147
4.1	Resíduo Cu-Ni	147
4.2	Resíduo Cd-Pb	149
4.2.1	Amostra CP300	149
4.2.2	Amostra CP500	151
5	Cálculo da incorporação de níquel ao clínquer	153
5.1	Amostra CP500	153
5.2	Amostra CP800	155
6	Cálculo da incorporação de cádmio ao clínquer	157
6.1	Amostra CP500	157
6.2	Amostra CP800	158
7	Cálculo da incorporação de chumbo ao clínquer	160
7.1	Amostra CP500	160
7.2	Amostra CP800	161
Referências bibliográficas		163

Índice de Figuras

<i>Figura 1 – Perspectiva da evolução da participação da indústria metalúrgica na geração de resíduos.</i>	16
<i>Figura 2 – Fluxograma generalizado de processo de produção de cimento portland.</i>	23
<i>Figura 3 – Hidratação da fase C_3S com diferentes concentrações de cal livre.</i>	38
<i>Figura 4 – Hidratação da fase pura C_3S e do C_3S com 2,5% em peso de Cr, Ni e Zn.</i>	39
<i>Figura 5 – Diagrama binário Al_2O_3-SiO_2.</i>	45
<i>Figura 6 – Diagrama binário CaO-SiO_2.</i>	46
<i>Figura 7 – Diagrama binário CaO-Al_2O_3.</i>	48
<i>Figura 8 – Diagrama ternário Al_2O_3-CaO-SiO_2.</i>	52
<i>Figura 9 – Linhas de Alkemade.</i>	55
<i>Figura 10 – Método de medida de um aparelho de DTA típico.</i>	63
<i>Figura 11 – Esquema do aparato experimental para clinquerização. Forno tubular e respectivo controlador programável Lindberg, condensador e sistema de admissão de gases.</i>	70
<i>Figura 12 – Difração dos raios-X nos planos de uma estrutura cristalina.</i>	75
<i>Figura 13 – Curva de DTA da farinha Itambé.</i>	80
<i>Figura 14 – Curva de TG/DTG da farinha Itambé.</i>	81
<i>Figura 15 – Curva de secagem do resíduo Cd-Pb (60°C).</i>	84
<i>Figura 16 – Curva de absorção de água do resíduo Cd-Pb seco (temperatura ambiente).</i>	85
<i>Figura 17 – Curva de secagem do resíduo Cu-Ni (60°C).</i>	86
<i>Figura 18 – Curva de absorção de água do resíduo Cu-Ni seco (temperatura ambiente).</i>	87
<i>Figura 19 – Curva de DTA do resíduo Cd-Pb puro.</i>	90
<i>Figura 20 – Curva de TG/DTG do resíduo Cd-Pb puro.</i>	91
<i>Figura 21 – Curva de DTA do resíduo Cu-Ni puro.</i>	92
<i>Figura 22 – Curva de TG/DTG do resíduo Cu-Ni puro.</i>	93
<i>Figura 23 – Curva correspondente à evolução do gás CO_2 durante aquecimento até 1450°C do lodo Cd-Pb puro. Atmosfera: ar sintético. DTA acoplada a espectrômetro de massa.</i>	94
<i>Figura 24 – Curva correspondente à evolução do gás CO_2 durante aquecimento até 1450°C do lodo Cd-Pb puro. Atmosfera: argônio. DTA acoplada a espectrômetro de massa.</i>	94
<i>Figura 25 – Curva correspondente à evolução do vapor de água durante aquecimento até 1450°C do lodo Cd-Pb puro. Atmosfera: argônio. DTA acoplada a espectrômetro de massa.</i>	95
<i>Figura 26 – Curva correspondente à evolução do SO_2 durante aquecimento até 1450°C do lodo Cd-Pb puro. Atmosfera: argônio. DTA acoplada a espectrômetro de massa.</i>	96
<i>Figura 27 – Curvas de DTA com todas as adições de resíduo Cd-Pb. Detalhe evidenciando as reações de clinquerização-aquecimento.</i>	97

Influência de metais pesados presentes em lodos galvânicos na produção de cimento Portland

Índices

<i>Figura 28 – Curva de DTA da mistura CDPB100 (adição de 1% de lodo Cd-Pb) comparada à curva referente ao aquecimento da farinha pura.</i>	98
<i>Figura 29 - Curva de TG/DTG da mistura CDPB100 (adição de 1% de resíduo Cd-Pb).</i>	99
<i>Figura 30 - Curva de DTA da mistura CDPB200 (adição de 2% de lodo Cd-Pb) comparada à curva referente ao aquecimento da farinha pura. Detalhe das reações de clinquerização.</i>	101
<i>Figura 31 - Curva de TG/DTG da mistura CDPB200 (adição de 2% de resíduo Cd-Pb).</i>	102
<i>Figura 32 - Curva de DTA das misturas CDPB500 e CDPB800 comparadas à curva referente ao aquecimento da farinha pura.</i>	103
<i>Figura 33 – Influência da adição do resíduo Cd-Pb na temperatura de decomposição do carbonato de cálcio.</i>	104
<i>Figura 34 - Influência da adição do resíduo Cd-Pb na temperatura de decomposição do carbonato de magnésio.</i>	104
<i>Figura 35 - Influência da adição do resíduo Cd-Pb na temperatura de formação da belita (C₂S).</i>	105
<i>Figura 36 - Influência da adição do resíduo Cd-Pb na temperatura de formação da fase líquida e da alita (C₃S).</i>	106
<i>Figura 37 - Evolução das perdas de massa referentes à clinquerização das amostras com adição do resíduo Cd-Pb. Perda de água.</i>	107
<i>Figura 38 - Evolução das perdas de massa referentes à clinquerização das amostras com adição do resíduo Cd-Pb. Decomposição do CaCO₃.</i>	108
<i>Figura 39 - Evolução das perdas de massa referentes à clinquerização das amostras com adição do resíduo Cd-Pb. Decomposição do MgCO₃.</i>	108
<i>Figura 40 - Evolução das perdas de massa referentes à clinquerização das amostras com adição do resíduo Cd-Pb. Volatilização dos haletos.</i>	109
<i>Figura 41 - Evolução das perdas de massa referentes à clinquerização das amostras com adição do resíduo Cd-Pb. Perda total.</i>	109
<i>Figura 42 - Curvas de TG com todas as adições de resíduo Cd-Pb. Detalhe evidenciando as reações de clinquerização.</i>	110
<i>Figura 43 - Curvas de DTA com todas as adições de resíduo Cu-Ni. Detalhe evidenciando as reações de clinquerização-aquecimento.</i>	111
<i>Figura 44 - Curva de DTA da mistura CUNI200 (adição de 2% de lodo Cu-Ni) comparada à curva referente ao aquecimento da farinha pura.</i>	112
<i>Figura 45 - Curva de TG/DTG da mistura CUNI200 (adição de 2% de resíduo Cu-Ni).</i>	113
<i>Figura 46 - Curva de DTA da mistura CUNI300 (adição de 3% de lodo Cu-Ni) comparada à curva referente ao aquecimento da farinha pura.</i>	115
<i>Figura 47 - Curva de TG/DTG da mistura CUNI300 (adição de 3% de resíduo Cu-Ni).</i>	116

Figura 48 - Curva de DTA das misturas CUNI500 e CUNI800 comparadas à curva referente ao aquecimento da farinha pura.....	117
Figura 49 - Influência da adição do resíduo Cu-Ni na temperatura de decomposição do carbonato de cálcio.....	118
Figura 50 - Influência da adição do resíduo Cu-Ni na temperatura de decomposição do carbonato de magnésio.	118
Figura 51 - Influência da adição do resíduo Cu-Ni na temperatura de formação da belita (C ₂ S).	119
Figura 52 - Influência da adição do resíduo Cu-Ni na temperatura de formação da fase líquida e da alita (C ₃ S).....	120
Figura 53 - Evolução das perdas de massa referentes à clínquerização das amostras com adição do resíduo Cu-Ni. Perda de água.....	121
Figura 54 - Evolução das perdas de massa referentes à clínquerização das amostras com adição do resíduo Cu-Ni. Decomposição do CaCO ₃	121
Figura 55 - Evolução das perdas de massa referentes à clínquerização das amostras com adição do resíduo Cu-Ni. Decomposição do MgCO ₃	122
Figura 56 - Evolução das perdas de massa referentes à clínquerização das amostras com adição do resíduo Cu-Ni. Volatilização dos haletos.....	122
Figura 57 - Evolução das perdas de massa referentes à clínquerização das amostras com adição do resíduo Cu-Ni. Perda total.	123
Figura 58 - Curvas de TG com todas as adições de resíduo Cu-Ni.	124
Figura 59 - Curva da concentração de CuO em função da adição de resíduo Cd-Pb ao clínquer.	130
Figura 60 - Curva da concentração de NiO em função da adição de resíduo Cd-Pb ao clínquer.	130
Figura 61 - Curva da concentração de CuO em função da adição de resíduo Cu-Ni ao clínquer.	132
Figura 62 - Curva da concentração de NiO em função da adição de resíduo Cu-Ni ao clínquer.	132
Figura 63 - Espectro por EDS do material condensado a partir dos ensaios das amostras contendo 2%(a) ; 1%(b) ; 0,5%(c) e 0,25%(d) de resíduo Cd-Pb.....	136
Figura 64 - Espectro de difração de raios-X da amostra DP500, evidenciando os picos referentes às fases Cl ₂ PbO ₄ , PbO e Cd ₃ SO ₆ , além do KCl volatilizado.....	137
Figura 65 - % dos elementos poluentes (Cd e Pb) no lixiviado para as várias misturas de resíduo Cd-Pb.....	139

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 – Geração de resíduos por classes e por porte da empresa geradora</i>	12
<i>Tabela 2 – Resíduos classe I das grandes empresas – Distribuição por famílias</i>	13
<i>Tabela 3 – Resíduos classe I das pequenas e micro empresas – Distribuição por famílias</i>	14
<i>Tabela 4 – Geração de resíduos por atividade industrial e por classe. Projeção p/ o ano 200015</i>	
<i>Tabela 5 – Perspectivas de evolução da participação da indústria metalúrgica na geração de resíduos.</i>	16
<i>Tabela 6 – Parâmetros comparativos entre fornos de cimento e incineradores de resíduos perigosos.</i>	18
<i>Tabela 7 – Identificação dos óxidos constantes no cimento.</i>	21
<i>Tabela 8 – Identificação das fases presentes no cimento.</i>	22
<i>Tabela 9 – Faixas de composições dos óxidos presentes no cimento portland.</i>	24
<i>Tabela 10 – Composição do clínquer.</i>	25
<i>Tabela 11 – Concentração (ppm) de metais pesados em matérias primas e no clínquer</i>	28
<i>Tabela 12 – Raio iônico de diversos metais</i>	36
<i>Tabela 13 – Limites de soluções sólidas de diversos elementos nas fases do clínquer (% peso salvas exceções)</i>	36
<i>Tabela 14 – Teores de metais incorporados ao clínquer. Classificação dos elementos em ordem decrescente de volatilidade</i>	43
<i>Tabela 15 – Composições hipotéticas a serem analisadas.</i>	53
<i>Tabela 16 – Nomenclatura das misturas entre resíduos e farinha</i>	69
<i>Tabela 17 – Nomenclatura das amostras clínquerizadas.</i>	72
<i>Tabela 18 – Nomenclatura dos subprodutos, provenientes da clínquerização das misturas, condensados no “dedo-frio”.</i>	73
<i>Tabela 19 – Técnica utilizada para determinação da composição elementar dos produtos obtidos após a clínquerização.</i>	74
<i>Tabela 20 – Resultados da análise granulométrica da farinha</i>	78
<i>Tabela 21 – Análise química por absorção atômica da farinha.</i>	79
<i>Tabela 22 – Resultados da análise granulométrica do resíduo Cd-Pb.</i>	82
<i>Tabela 23 – Resultados da análise granulométrica do resíduo Cu-Ni.</i>	83
<i>Tabela 24 – Composição do resíduo Cd-Pb. Análise química por fluorescência de raios-X.</i>	88
<i>Tabela 25 – Resultados da análise química por espectrometria de absorção atômica do resíduo Cd-Pb.</i>	89
<i>Tabela 26 – Composição do resíduo Cu-Ni.</i>	89
<i>Tabela 27 – Evolução das temperaturas das principais reações de clínquerização. Adições de resíduo Cd-Pb.</i>	100

<i>Tabela 28 – Evolução das temperaturas das principais reações de clinquerização. Adições de resíduo Cu-Ni.</i>	114
<i>Tabela 29 - Resultados da análise química por fluorescência de raios-X das amostras clinquerizadas com adição de resíduo Cd-Pb.</i>	125
<i>Tabela 30 - Resultados da análise química por fluorescência de raios-X dos sub-produtos condensados no “dedo-frio” a partir das amostras com adição de resíduo Cd-Pb.</i>	127
<i>Tabela 31 – Teores de incorporação dos metais para clínqueres adicionados do lodo Cd-Pb.</i>	129
<i>Tabela 32- Resultados da análise química por fluorescência de raios-X das amostras clinquerizadas com adição de resíduo Cu-Ni.</i>	131
<i>Tabela 33 - Resultados da análise química por fluorescência de raios-X dos sub-produtos condensados no “dedo-frio” a partir das amostras com adição de resíduo Cu-Ni.</i>	134
<i>Tabela 34 - Resultados da análise química por espectrometria de absorção atômica das amostras clinquerizadas com adição de resíduo Cd-Pb.</i>	135
<i>Tabela 35 – Concentração dos metais pesados no extrato obtido no ensaio de lixiviação do resíduo Cd-Pb.</i>	139
<i>Tabela 36 - Concentração dos metais no extrato obtido no ensaio de lixiviação do resíduo Cu-Ni.</i>	140

Resumo

Este trabalho tem como objetivos principais a caracterização dos lodos galvânicos utilizados como passíveis de co-processamento em fornos rotativos, o estudo das influências provocadas pela adição à farinha de teores destes resíduos sobre as reações de formação do clínquer de cimento portland, além do estabelecimento dos teores de incorporação ao clínquer de alguns dos metais pesados presentes nos lodos.

As amostras foram preparadas na forma de briquetes contendo misturas de farinha adicionadas de proporções crescentes dos lodos (0,25% a 8 %). Os principais elementos de restrição analisados nos lodos foram Cu, Cd, Ni e Pb. Os briquetes foram submetidos a uma simulação do processo de clínquerização realizada em escala laboratorial.

A caracterização das matérias-primas e dos produtos resultantes da clínquerização envolveu análise granulométrica, ensaio higroscópico, análise química e análise térmica. Esta última utilizando as técnicas de DTA, TG e DTG. Foram também efetuados ensaios de lixiviação para avaliação da toxicidade dos clínqueres produzidos, seguindo as normas NBR-10.004 e NBR-10.005 constantes da legislação brasileira que trata de resíduos sólidos.

Os resultados obtidos mostraram que o lodo denominado Cd-Pb pode ser adicionado em teores de até 1% e o lodo Cu-Ni em teores de até 2% à farinha, sem comprometimento do processo de formação do clínquer de cimento portland. Os elementos Cu e Ni, adicionados na forma de lodo galvânico, incorporam-se quase que 100% ao clínquer. Os ensaios de lixiviação mostraram que o clínquer produzido incorpora efetivamente os metais pesados adicionados, inertizando os mesmos.

Abstract

This work has as main objectives the characterization of the galvanic sludges used as co-processing in rotative furnaces, the study of the influences caused by the addition to the cement raw meal of contents of these residues through the reactions of portland cement clinker formation, besides the establishment of the heavy metals retention to clinker.

The samples were prepared in the briquetted form contains mixtures of growing proportions of the sludges added to the cement raw meal (0,25% to 8%). The main restriction elements analyzed in the sludges were Cu, Cd, Ni and Pb. The samples were submitted to a simulation of the clinkerization process accomplished in laboratory scale.

The characterization of the raw materials and of the resulting products of the clinkerization involved sieve analysis, hygroscopic test, chemical analysis and thermal analysis. This last one using the techniques of DTA, TG and DTG. They were also made leaching tests for evaluation of the toxicity of the produced clinkers, according to the norms NBR-10.004 and NBR-10.005 of the Brazilian legislation that it is about solid residues proceeding.

The results obtained show that the sludge named Cd-Pb can be added up to 1% and the sludge Cu-Ni can be added up to 2% to the cement raw meal, allowing the perfect cement clinker formation. The elements Cu and Ni added by the galvanic sludge showed 100% of incorporation to the clinker produced. The leaching tests showed that the clinker produced incorporate effectively the added heavy metals, inertizing the same.

Introdução Teórica

1 Geração de resíduos

A fim de estabelecerem-se parâmetros para a avaliação do impacto provocado pela geração de resíduos, é essencial que se analisem quais são as fontes geradoras e os motivos principais pelos quais elas produzem este tipo de rejeito. Uma maneira de se avaliar esse contexto é através da classificação dos tipos de indústrias geradoras, bem como dos diferentes tipos de rejeitos produzidos por estas. Os dados analisados a seguir referem-se a uma região representativa do cenário industrial brasileiro.

A quantidade de resíduos perigosos¹ (classe I) e de resíduos considerados não inertes¹ (classe II) gerados pelas pequenas e microempresas é muito menor que a produzida pelas grandes indústrias². Analisando-se friamente os dados contidos na Tabela 1², percebe-se que cerca de 63% do total de resíduos classe I e 88% dos resíduos classe II correspondem aos rejeitos gerados pelas grandes empresas. Contudo, tem que ser levado em consideração que não há como se comparar um número de empresas de grande porte com um outro número de empresas pequenas sem se analisar as dimensões e as características particulares de cada uma delas^{2,3,4}. Por outro lado, também tem de ser levada em conta a maior dispersão de poluição que pode ser causada pela empresas menores comparativamente a uma mesma quantidade concentrada em apenas uma fonte geradora.

Tabela 1 – Geração de resíduos por classes e por porte da empresa geradora²

Classificação					
Porte	Classe I (t/ano)	Classe II (t/ano)	Classe III (t/ano)	Total (t/ano)	Nº de empresas
Grandes	66.183,3	835.984,6	21.581,9	923.749,8	459
Peq./Micro	39.241,4	116.322,4	113.816,7	269.380,5	14.610
Total	105.424,7	952.307,0	135.398,6	1.193.130,3	15.069

As tabelas a seguir (Tabela 2 e Tabela 3) qualificam os diversos resíduos classe I produzidos pelas indústrias, agrupando-os por suas características físico-químicas. Nota-se que para ambos os casos é bastante significativa a geração de resíduos provenientes de processos de tratamento de superfície. No caso das grandes empresas, este processamento é classificado como o 5º maior gerador². Já na classificação das pequenas empresas ele aparece como o 1º colocado, representando quase que 50% da totalidade². Através da observação destes dados, conclui-se que as empresas de menor porte apresentam maiores dificuldades com relação ao tratamento deste tipo de resíduo. Isto deve-se, muito provavelmente, aos custos de implementação de equipamentos de tratamento de resíduos, já que para as grandes empresas este custo é proporcionalmente menor devido a trabalharem com quantidades muito maiores de rejeitos, compensando o investimento inicial. Com isso, a solução adotada pelas pequenas indústrias é a precipitação dos resíduos em forma de lodo. A subdivisão de resíduos que contêm metais pesados também merece atenção já que constitui-se basicamente de resíduos classe I, apresentando mais representatividade dentro das grandes empresas (7º) do que nas pequenas.²

Tabela 2 – Resíduos classe I das grandes empresas – Distribuição por famílias²

Família	Quantidade (t/ano)	%
Resíduos de síntese orgânica (solventes residuais)	12.929,2	19,54
Óleos minerais usados e outros resíduos oleosos	12.764,1	19,29
Solventes usados	11.704,6	17,69
Pó proveniente de queima de combustível sistema de exaustão e de equipamentos de controle atmosférico	6.690,0	10,11
Lodo proveniente de processo de tratamento de superfície e físico-químico	5.019,4	7,58
Rejeitos de pintura, verniz, tintas, esmalte e cola	3.607,5	5,45
Resíduos sólidos contendo metais pesados	2.788,2	4,21
Ácidos e bases em geral	2.187,8	3,31
Lodo biológico	2.044,8	3,09
Catalisadores usados e resíduos de catalisadores	1.834,1	2,77
Resíduos sólidos impregnados com solventes e/ou produtos orgânicos	1.758,2	2,66
Sais em geral	931,9	1,41
Elemento filtrante carvão, carvão ativado e resinas	720,0	1,09
Resíduos / lixo em geral	436,1	0,66
Entulhos e sucatas em geral	334,1	0,50
Embalagens	317,9	0,48
Resíduos sólidos impregnados c/ óleos minerais	65,8	0,10
Policlorobifenila (PCB) e policlorotriphenila (PCT)	20,0	0,03
Resíduos / lixo hospitalar	15,5	0,02
Pilhas, baterias e acumuladores	7,6	0,01
Óleos e gorduras vegetais	6,5	0,01
TOTAL	66.183,3	100,00

Tabela 3 – Resíduos classe I das pequenas e micro empresas – Distribuição por famílias²

Família	Quantidade (t/ano)	%
Lodo proveniente de processo de tratamento de superfície e físico-químico	18.804,3	47,92
Ácidos e bases em geral	7.951,6	20,26
Óleos minerais usados e outros resíduos oleosos	4.297,0	10,95
Solventes usados	2.899,8	7,39
Rejeitos de pintura, verniz, tintas, esmalte e cola	2.821,2	7,19
Resíduos de síntese orgânica (solventes residuais)	1.752,9	4,47
Sais em geral	334,0	0,85
Resíduos sólidos impregnados com solventes e/ou produtos orgânicos	188,0	0,48
Elemento filtrante carvão, carvão ativado e resinas	119,5	0,30
Resíduos sólidos contendo metais pesados	38,5	0,10
Pilhas, baterias e acumuladores	14,8	0,04
Pó proveniente de queima de combustível sistema de exaustão e de equipamentos de controle atmosférico	10,8	0,03
Policlorobifenila (PCB) e policlorotriphenila (PCT)	4,8	0,01
Resíduos / lixo hospitalar	2,9	0,01
Catalisadores usados e resíduos de catalisadores	1,6	0,01
TOTAL	39.241,7	100,00

Como pode ser analisado através da Tabela 4², a principal atividade geradora de resíduos classe I é a metalúrgica. Além disso, existe uma agravante quanto a essa estatística, já que as previsões para anos posteriores indicam um crescimento percentual da representatividade desse ramo da indústria relativo à geração de resíduos perigosos⁵.

Tabela 4 – Geração de resíduos por atividade industrial e por classe. Projeção p/ o ano 2000²

Atividade da indústria geradora do resíduo	Nº empresas	Total Classe I (t/ano)	Total Classe II (t/ano)	Total Classe III (t/ano)	Total por atividade (t/ano)	%
Metalúrgica	1.401	28.818,4	240.071,6	14.474,0	283.363,9	20,09
Química	420	5.787,6	161.597,0	2.413,1	217.797,7	15,44
Produtos alimentares	826	2.278,2	209.246,2	473,3	211.997,7	15,03
Papel e papelão	106	154,4	158.017,3	117,0	158.288,6	11,22
Transformação de minerais não metálicos	1.776	4.564,0	13.101,4	120.238,4	137.903,7	9,78
Material de transporte	163	11.517,4	72.792,0	515,9	84.825,4	6,01
Mecânica	1.167	2.199,8	70.694,8	1.945,1	74.839,8	5,30
Bebidas	121	56,7	47.977,4	8.256,3	56.290,4	3,99
Têxtil	994	1.621,3	40.791,2	5.365,9	47.778,4	3,39
Borracha	89	3.633,7	26.585,4	2.743,6	32.962,7	2,34
Madeira	464	1.626,8	26.192,8	590,1	28.409,7	2,01
Perfumaria	17	3.286,8	16.580,0	370,7	20.237,5	1,43
Produtos farmacêuticos	46	3.771,8	10.779,7	477,8	15.029,2	1,07
Materiais elétricos	462	6.001,1	5.569,7	42,1	11.612,9	0,82
Produtos de matérias plásticas	249	1.492,0	6.471,7	251,7	8.215,4	0,58
Outros	4.183	963,8	17.640,0	2.596,2	21.200,0	1,51
TOTAL	12.484	125.773,8	1.124.108,2	160.871,2	1.410.753,2	100,0

Estas previsões, apontadas na Tabela 5² e esquematizadas graficamente na Figura 1 são baseadas nas tendências apontadas pela legislação. Os dados, portanto, permitem que se evidencie a atual e crescente necessidade de soluções alternativas para a disposição dos rejeitos industriais, levando-se em consideração primordialmente os fatores ambientais e econômicos.

A disposição de resíduos contendo metais pesados pode causar problemas ambientais, especialmente quando os metais estão presentes como substâncias solúveis em água; isto ocorre preferencialmente com resíduos galvânicos ou provenientes de decapagem, os quais não devem ser dispostos com outros materiais de aterro, devido ao perigo da contaminação do solo e/ou da água^{6, 7}, sendo classificados como resíduos perigosos (classe I)⁷.

Tabela 5 – Perspectivas de evolução da participação da indústria metalúrgica na geração de resíduos².

Ano	Nº empresas metalúrgicas	Total Classe I (t/ano)	Total Classe II (t/ano)	Total Classe III (t/ano)	Total (t/ano)	% participação da indústria metalúrgica
2000	1.401	28.818,4	240.071,6	14.474,0	283.363,9	20,09
2005	1.401	34.236,2	285.205,0	17.195,1	336.636,4	20,97
2020	1.401	57.345,7	477.718,4	28.801,8	563.865,9	23,16

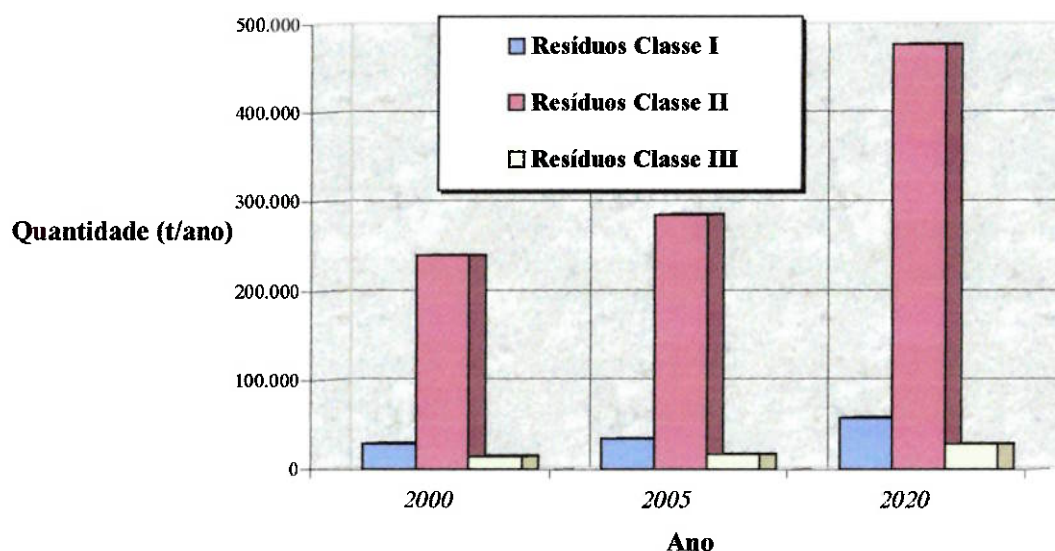


Figura 1 – Perspectiva da evolução da participação da indústria metalúrgica na geração de resíduos.

2 Co-processamento

A tecnologia de co-processamento reside basicamente na substituição de parte do combustível e das matérias primas usuais nos fornos rotativos de produção de cimento, como óleo combustível, gás natural e carvão por resíduos provenientes de outros processos industriais. Com isso, pode ocorrer, além da economia direta associada aos custos com recursos energéticos, um tratamento e disposição final para resíduos perigosos. Contudo, por questões tanto operacionais quanto ambientais, a utilização destes resíduos tem que seguir determinados padrões.

Este meio de tratamento de resíduos segue uma tendência de elevada eficiência de destruição, além de uma grande viabilidade econômica já que permite a utilização dos resíduos como alternativa de combustível ou mesmo como matéria-prima para a fabricação do clínquer, o qual é o constituinte principal do cimento portland. As principais ressalvas são relacionadas ao estudo das dosagens mais eficazes dos materiais que possam ser utilizados como matérias primas, além do controle eficiente da temperatura da chama e da transferência de calor ao longo do forno⁸.

Estabelecendo-se um termo de comparação entre o co-processamento e o processo de incineração convencional, o primeiro apresenta vantagens expressivas devido às próprias características operacionais dos fornos rotativos utilizados nas cimenteiras, que apresentam elevadas temperaturas de chama, chegando a aproximadamente 2000°C, ao maior tempo de permanência do material sob altas temperaturas e ao maior tempo para maior eficiência de mistura das matérias-primas devido à grande extensão dos fornos⁹. Essas propriedades, inerentes ao processo de

produção do clínquer, acabam por garantir os requisitos exigidos para a destruição e/ou incorporação dos resíduos.¹⁰

Tabela 6 – Parâmetros comparativos entre fornos de cimento e incineradores de resíduos perigosos¹¹.

Parâmetro	Incinerador de resíduos perigosos	Forno de cimento
Temperatura máxima dos gases	≤ 1.500°C	> 2.000°C
Temperatura máxima dos sólidos	≤ 1.300°C	1.450 – 1500°C
Tempo de retenção dos gases a mais de 1100°C	0 - 3 segundos	6 – 10 segundos
Turbulência (n° Re)	> 10.000	> 100.000
Vazão de alimentação dos gases	25.000 – 30.000 Nm ³ /h (média)	100.000 – 130.000 Nm ³ /h (média)
Processamento de matéria-prima	Nenhuma	100 t/h
Dimensões dos equipamentos	5 – 18 m (comprimento) 3 – 6 m (diâmetro) 0,5 – 2 (rpm)	50 – 230 m (comprimento) 3 – 8 m (diâmetro) 1 – 3 (rpm)
Carga de resíduos	100%	Menos de 5% Combustíveis de resíduos: 5 t/h
Produto	Nenhum	Clínquer

Ainda segundo Hartington¹², materiais orgânicos são destruídos a temperaturas acima de 1000°C para um tempo de permanência maior que 2 segundos. Contudo, a principal vantagem do forno rotativo de produção de cimento com relação aos incineradores convencionais está focada no produto final. Os incineradores fornecem como produto final as cinzas e, por sua vez, o forno de cimento produz o clínquer ao qual estarão incorporadas estas cinzas⁹. Sendo assim, alguns tipos de resíduos que o co-processamento é capaz de eliminar são¹²:

- ✓ Solventes industriais orgânicos;
- ✓ Óleos residuais contaminados;
- ✓ Resíduos de refinarias de petróleo;
- ✓ Resíduos, lodos e sólidos orgânicos;
- ✓ Pneus;
- ✓ Resíduos industriais simples.

3 *Produção do cimento portland*

O cimento portland pode ser definido como um aglomerado hidráulico, constituído basicamente por uma mistura moída de clínquer e por uma pequena quantidade de sulfato de cálcio hidratado¹³.

O clínquer de cimento portland é definido como um produto granulado, obtido por tratamento térmico até o abrandamento e sinterização de uma mistura de calcário e argila. É constituído em sua maior parte por silicatos cálcicos (75%) e em proporções menores por aluminatos e ferroaluminatos cálcicos. Estas fases são obtidas a partir de um aquecimento que mantém-se até a fusão parcial (clínquerização) de uma mistura homogeneizada e dosada de calcário e argila, denominada usualmente de farinha. A farinha é constituída por proporções de cal (CaO), sílica (SiO₂) e teores menores de alumina (Al₂O₃) e óxido de ferro (Fe₂O₃).^{13,14}

As matérias primas para a fabricação de cimento são: calcário, argilas e gesso.¹³

Os **calcários** são constituídos essencialmente por carbonato de cálcio (CaCO₃), com porcentagens variadas de magnésia, sílica, alumina e outros materiais. Fornecem o óxido de cálcio, um dos quatro constituintes para a formação dos componentes do clínquer. Para uma tonelada de calcário puro, são obtidos aproximadamente 560 kg de CaO. A condição essencial para que o calcário seja utilizado para a fabricação do cimento é que este tenha baixo teor de magnésia (máximo de 6%).¹³

Algumas indústrias utilizam para a obtenção do cimento, além de calcários, hornfels (rochas calcosilicatadas), escórias siderúrgicas básicas e carbonatos obtidos a partir do beneficiamento de carbonatitos¹³.

As **argilas** compõem-se de silicatos hidratados de alumínio e ferro, podendo compreender também álcalis. Fornecem sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3), constituintes do clínquer do cimento. Os materiais comumente explorados são: rochas sedimentares argilosas, filitos e xistos alterados além de depósitos aluvionares e eluvionares argilosos.¹³

A mistura crua, quando não satisfaz as condições requeridas para a fabricação do cimento, é corrigida, com adições de areia (sílica), minério de ferro ou limonita (óxido de ferro) e bauxita ou caulim (alumina)¹⁴.

O **gesso** é constituído de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. É adicionado ao clínquer moído, a teores de 4% em média, com a intenção de regular o tempo de início de pega do cimento¹³.

Normalmente utiliza-se uma notação a fim de designarem-se os óxidos envolvidos na química do cimento (Tabela 7), sendo depois estas notações utilizadas para se identificarem as fases presentes no processo de elaboração do mesmo. Esta identificação está explicitada na Tabela 8.

Tabela 7 – Identificação dos óxidos constantes no cimento.

Óxido	Símbolo	Denominações
CaO	C	cal
SiO ₂	S	sílica
Al ₂ O ₃	A	alumina
Fe ₂ O ₃	F	hematita

Tabela 8 – Identificação das fases presentes no cimento.

<i>Fórmula Molecular</i>	<i>Símbolo</i>
2CaO. SiO ₂	C ₂ S
3CaO. SiO ₂	C ₃ S
3CaO. Al ₂ O ₃	C ₃ A
12CaO. 7Al ₂ O ₃	C ₁₂ A ₇
4CaO. Al ₂ O ₃ . Fe ₂ O ₃	C ₄ AF

A elaboração do cimento portland envolve portanto, a sinterização através da utilização de fornos rotativos de óxidos variados constituídos principalmente por CaO, Al₂O₃, SiO₂ e Fe₂O₃. O composto originado constitui-se principalmente das fases C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF, além de um pouco de MgO e algum CaO livre.¹⁴

Observando-se num diagrama de fases a região que contém as composições possíveis para a constituição do cimento portland, percebe-se que a faixa não fica muito distante do canto do diagrama onde há predominância dos elementos CaO-SiO₂, existindo cerca de apenas 5% de Al₂O₃ e Fe₂O₃. Contudo, apesar destes elementos aparentemente não elevarem a qualidade final do cimento produzido, sua presença é vital para que se viabilize economicamente sua fabricação.

O processo de fabricação do cimento constitui-se basicamente da incorporação das matérias primas numa mistura homogênea denominada farinha, seguida de uma série de reações a altas temperaturas desta mistura no interior do forno rotativo para que possa ser formado o clínquer. A seguir, o clínquer obtido passa por um processo de cominuição (moagem), juntamente com reduzidas adições de gesso e de calcário, obtendo-se ao final um pó fino para comercialização¹⁴. A Figura 2 mostra um fluxograma envolvendo algumas etapas do processamento do cimento portland¹⁵.

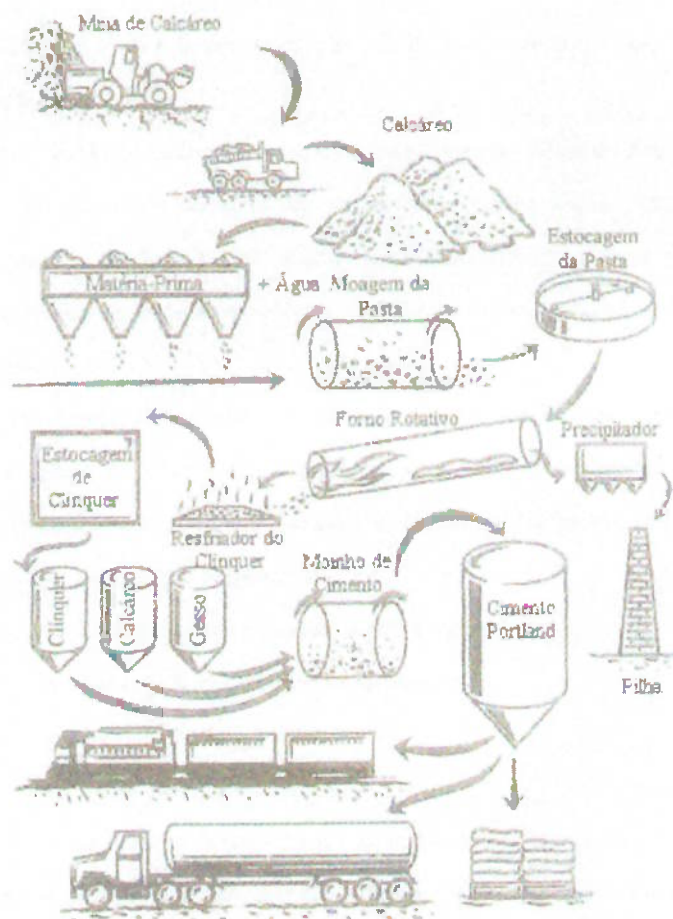


Figura 2 – Fluxograma generalizado de processo de produção de cimento portland¹⁵.

Dois métodos para a fabricação de cimento são conhecidos: o processo seco e o processo úmido, este último atualmente não mais utilizado. Nos dois métodos, os materiais são extraídos das minas e britados de formas mais ou menos parecidas. Porém a diferença é grande quanto aos processos de moagem, mistura e queima. A partir dos dois métodos produz-se o clínquer e têm-se como resultado final cimentos de qualidades idênticas.

No processo via seca, a mistura é moída totalmente seca e alimentada no forno em forma de pó. Já no processo via úmida, a mistura é moída com a adição de aproximadamente 40% de água e entra no forno rotativo sob a forma de uma pasta de

lama¹⁶. Para secar a mistura no moinho aproveitam-se os gases quentes do forno ou provenientes de um gerador de calor.

O processo úmido foi o utilizado no início da fabricação industrial de cimento e é caracterizado pela simplicidade de instalação e de operação dos moinhos e fornos. Além disso, consegue-se uma excelente mistura e produz-se muito pouca sujeira, necessitando assim de sistemas bem simples de despoeiramento¹⁶.

O processo seco tem a vantagem determinante de economizar combustível, já que não tem água para evaporar no forno. Comparativamente, um forno de via úmida consome cerca de 1250 kcal/kg de clínquer contra 750 kcal/kg de um forno por via seca¹⁶.

O forno utilizado no processo por via seca é mais curto que o forno usado no via úmida, porém as instalações dos equipamentos referentes à moagem e ao forno são muito mais complexas. A homogeneização é mais difícil e as instalações requerem equipamentos de despoeiramento muito mais complexos¹⁶.

Durante as reações a altas temperaturas, que ocorrem no interior do forno de cimento, são formados os compostos através da interação dos principais constituintes da farinha que seriam a cal, a sílica, a alumina e o óxido de ferro. A composição típica de um cimento portland abrange faixas destes óxidos dadas pela Tabela 9.

Tabela 9 – Faixas de composições dos óxidos presentes no cimento portland¹⁷.

Óxido	% Peso
CaO	58-68
SiO ₂	18-24
Al ₂ O ₃	3-8
Fe ₂ O ₃	0,5-5,5
Outros	2-4

A Tabela 10¹⁷ mostra os principais compostos constituintes do clínquer do cimento portland.

Tabela 10¹⁷ – Composição do clínquer.

<i>Composto</i>	<i>% Peso</i>
C ₃ S	50-70
C ₂ S	15-30
C ₃ A	5-10
C ₄ AF	5-15

O principal constituinte do clínquer é, sem dúvida o C₃S. Representa o maior responsável pelo surgimento da resistência à compressão dada pelo cimento nos 28 dias iniciais, já que reage rapidamente com a água. No caso do C₂S a contribuição para a resistência à compressão é maior após os 28 dias pois ele reage bem mais lentamente com a água¹⁷.

Por outro lado, o constituinte C₃A reage com uma velocidade muito alta com a água, podendo ocasionar problemas devido a um tempo de pega prematuro. A fim de evitar esse inconveniente pode-se adicionar certas proporções de gesso, retardando a reação.¹⁸

4 Legislação

O Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, no uso das atribuições que lhe são conferidas pela Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, alterada pela Lei nº 8.028, de 12 de abril de 1990, regulamentada pelo Decreto nº 99.274, de 06 de junho de 1990, considerando a necessidade de serem definidos procedimentos, critérios e aspectos técnicos específicos de licenciamento ambiental para o co-processamento de resíduos em fornos rotativos de clínquer para a fabricação de cimento, apresentou uma proposta de Resolução desta questão. Primeiramente, a Resolução não se aplica a certos tipos de resíduos como os domiciliares brutos, de serviços de saúde, radioativos, explosivos, organo-clorados e agrotóxicos¹⁹. Define ainda que a atividade de co-processamento de resíduos deve atender aos critérios técnicos fixados na Resolução, complementados, a fim de atender às particularidades locais, pelos órgãos ambientais competentes. O co-processamento tem que garantir a manutenção da qualidade ambiental, sem promover danos e riscos à saúde pública além de atender aos padrões de emissão estabelecidos pela Resolução, não devendo o produto final, cimento, agregar substâncias ou elementos em quantidades tais que possam afetar a saúde humana e o meio ambiente. Por outro lado, a necessidade de aproveitamento do resíduo para tal fim deve ser justificada. Para tanto, tem que se analisar a quantidade de rejeito gerado e/ou estocado com o intuito de se comprovar a real importância de sua utilização como substituto parcial de matéria-prima ou de combustível em uma atividade de produção de clínquer¹⁹.

São estabelecidos alguns critérios básicos para a utilização de resíduos, sendo consideradas basicamente duas categorias: os passíveis de serem utilizados como

substitutos de matéria-prima e/ou como substitutos de combustível, desde que as condições do processo assegurem o atendimento às exigências técnicas e aos parâmetros fixados na Resolução do CONAMA.

O resíduo pode ser utilizado como substituto de **matéria-prima** desde que apresente características similares às dos componentes normalmente empregados na produção de clínquer, ou que reaja com estes mesmos componentes gerando produtos não prejudiciais à formação do clínquer. Incluem-se neste caso os materiais mineralizadores e/ou fundentes. Também pode ser utilizado como substituto de **combustível**, para fins de reaproveitamento de energia, desde que o ganho de energia seja comprovado¹⁹.

5 Retenção dos metais no interior das fases do clínquer

5.1 Presença de metais pesados no clínquer

Os metais pesados, assim como quaisquer outras impurezas, fazem parte das matérias primas constituintes do cimento e conseqüentemente do próprio clínquer. Existe, contudo, uma variação das quantidades de cada elemento dependendo da origem dos materiais, o que acarreta uma diferenciação explicitada por países como na Tabela 11.

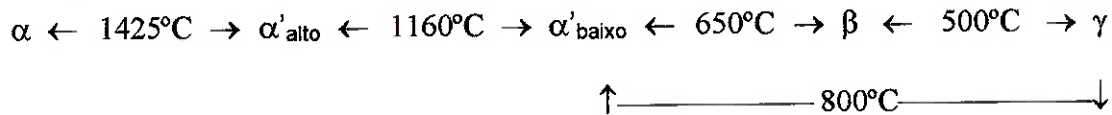
Tabela 11 - Concentração (ppm) de metais pesados em matérias primas e no clínquer²⁰

Elementos	Matéria-prima		Clínquer			
	Suíça	Alemanha	Suíça	Alemanha	Reino Unido	EUA
As	28,0	15,0	87,0	15,0	160,0	71,0
Cd	1,0	0,15	1,5	1,5	1,0	1,12
Cr	390,0	34,0	3190,0	90,0	96,0	422,0
Cu	17,0	-	136,0	-	192,0	-
Hg	0,6	-	1,2	-	-	0,039
Ni	30,0	23,0	397,0	50,0	-	129,0
Pb	23,0	15,0	105,0	105,0	88,0	75,0
Tl	6,0	0,78	1,2	-	0,48	2,68
V	102,0	-	100,0	100,0	111,0	-
Zn	90,0	47,0	531,0	350,0	198,0	-

Os diversos elementos presentes na carga são distribuídos através de todas as fases do cimento, mas integram preferencialmente as fases intersticiais (aluminatos e ferritas). É bastante improvável que um elemento esteja completamente ausente de alguma dessas fases²¹.

5.2 C_2S (Belita)

O C_2S apresenta diversas variantes polimórficas conforme a temperatura²²:



A estrutura do C_2S é formada por conjuntos de tetraedros de SiO_4^{4-} , com os respectivos Ca^{2+} em sítios octaédricos^{23,24}. As variantes α , α' e β são bastante semelhantes. Por outro lado, as transições $\beta \rightarrow \gamma$ e $\gamma \rightarrow \alpha'$ são do tipo “reconstrutivas”, implicam rupturas de ligações fortes e expansão do volume do cristal de cerca de 10%, o que pode destruir as vizinhanças do cristal (“dusting”)²². A belita do clínquer é, por essência, constituída pela variante β - C_2S , contendo de 4 a 6% de impurezas, essencialmente por átomos de Fe, de Al e por álcalis. Segundo Suzuki²⁵, no α - C_2S , o sódio e o potássio substituem primordialmente o Ca, ainda que o Fe integre indiferentemente os sítios de Si e de Ca. As quantidades de álcalis que podem fazer parte do β - C_2S são menores que as possíveis de integrarem a fase α - C_2S . Segundo Uchikawa²⁶, as variantes da belita relativas às temperaturas altas representam as principais fases aprisionadoras de impurezas. Também foi relatada a presença de Cr, de V e Ti²⁷, de Mn e Co²⁸, além de Ba²⁹ como átomos que podem ser substitutos do Ca.

5.3 C_3S (Alita)

Representa a principal fase do clínquer. Apresenta muitas variáveis polimórficas de acordo com a temperatura²²:

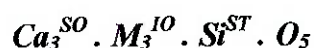
Tri → triclinico

M → monoclinico

R → romboédrico

- $Tri_I \rightarrow T < 620^\circ C$
- $Tri_{II} \rightarrow 620^\circ C < T < 920^\circ C$
- $Tri_{III} \rightarrow 920^\circ C < T < 980^\circ C$
- $M_I \rightarrow 980^\circ C < T < 990^\circ C$
- $M_{II} \rightarrow 990^\circ C < T < 1060^\circ C$
- $M_{III} \rightarrow 1060^\circ C < T < 1070^\circ C$
- $R \rightarrow T > 1070^\circ C$

As formas triclinica (Tri), monoclinica (M) e romboédrica (R) apresentam estruturas cristalinas muito próximas, baseadas em arranjos constituídos por tetraedros de SiO_2^{4-} , por pontes de O^{2-} e por cátions Ca^{2+} instalados nos sítios octaédricos²². Existem portanto mais três interstícios octaédricos desocupados. Woermann et al³⁰ propuseram uma formulação cristaloquímica seguindo a forma:

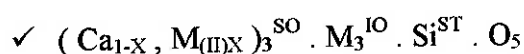


Onde os índices são representados por:

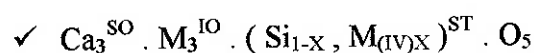
- ST → sítio tetraédrico
- SO → sítio octaédrico
- IO → interstício octaédrico
- SV → sítio vago

Os diferentes esquemas de substituição de átomos originais por impurezas no interior da fase C₃S relatados na literatura podem ser transcritos segundo o formalismo proposto por Woermann et al³⁰. O elemento introduzido será denotado no caso por M, sendo que a valência “z” deste elemento será denominada na forma M_(z).

5.3.1 Substituição de elementos com valências idênticas às originais



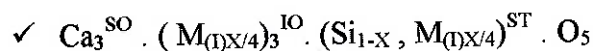
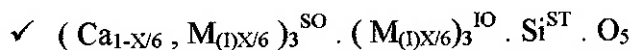
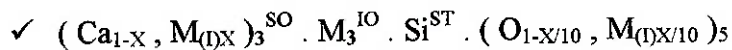
Este tipo de substituição é relatado na literatura para os casos das impurezas Sr²⁺ ³¹, Zn²⁺ ^{32,33}, Mn²⁺ ³⁴, Mg²⁺ ³⁵ e Ba²⁺ ²⁹.



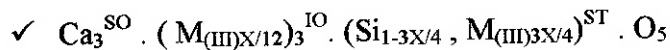
Este é o caso das substituições relativas ao Mn⁴⁺ ³⁴, Ti⁴⁺ ^{36,37} e Cr⁴⁺ ³⁸.

5.3.2 Substituição de um elemento da rede por um elemento com valência inferior

O equilíbrio das cargas deve ser restabelecido, seja pela aparição de lacunas na estrutura do oxigênio, seja pela inserção de cátions nos interstícios²².



Estes três casos são relativos à inserção de átomos de Na^+ e K^+ ³⁰.



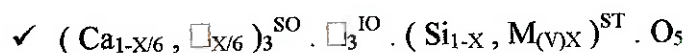
Casos relatados do La^{3+} ³³ e do Cr^{3+} ²¹.

5.3.3 Substituição de um elemento da rede por um elemento com valência superior

A compensação das cargas se faz pela formação de lacunas no interior da rede de cálcio. As lacunas são denotadas pelo símbolo \square .



Caso do Al^{3+} ³⁵.



Caso do Cr^{4+} ³⁹.

5.4 Aluminatos e ferritas

A estrutura da fase C_3A é baseada em um arranjo de 6 tetraedros de AlO_4^{4-} situados em 6 vértices de um cubo. O centro do cubo forma um grande vazio intersticial com dimensões de $1,47\text{\AA}$ ⁴⁰, o que permite a inclusão de um grande número de cátions (até 15-20% de impurezas no total). Os íons cálcio são locados em sítios octaédricos, de modo que se obtenha um número de coordenação igual a 5.

A inserção de elementos estranhos à fase C_3A leva a transições polimórficas ^{41.25}. A estrutura cúbica do C_3A puro transforma-se em ortorrômbica e depois em estrutura monoclinica, com o aumento dos teores de impurezas (Na, substituindo o Fe ou o Si) no interior do reticulado cristalino.

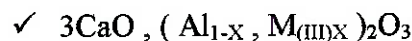
A fase ferrita (C_4AF) corresponde a uma série contínua de soluções sólidas entre C_2A e C_2F denominada como $Ca_2(Al_x, Fe_{1-x})O_5$, com $x < 0,7$. O cálcio apresenta número de coordenação médio de 7, sendo que os átomos de ferro e de alumínio estão distribuídos entre os sítios tetraédricos e octaédricos dentro das proporções que variam com a composição e com as condições de formação da fase ²³.

Não são propostos, pela literatura consultada, esquemas estruturais que permitam formulações de fenômenos de substituição no interior das fases intersticiais tão detalhados quanto os formulados para o caso dos silicatos (C_2S , C_3S). Apenas são sugeridas algumas possibilidades:

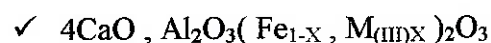
5.4.1 Substituição de elementos com valências idênticas aos originais



Este tipo de formulação pode ser aplicado para os casos do Sr^{2+} e Mg^{2+} ⁴².



Aplica-se para o caso do Mn^{3+} ⁴³, além do Fe^{3+} e do Ga^{3+} ^{42,41}.



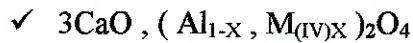
Caso do Mn^{3+} ^{38,44}.

5.4.2 Substituição de elementos com valências diferentes

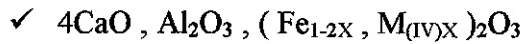
Este tipo de substituição leva à criação de lacunas de cálcio ou de oxigênio para que seja restabelecido o equilíbrio das cargas ⁴⁵. A estrutura do C_3A apresenta sítios desocupados ²³, devido à existência de sítios intersticiais grandes ^{23,40}. Isto permite a compensação das cargas livres, caso da substituição de um íon Ca^{2+} por dois Na^+ ⁴¹, e pode explicar porque se observa geralmente uma solubilidade muito maior das impurezas no interior das fases intersticiais do que através dos silicatos.



Relatado para os casos do K^+ ⁴¹ e do Na^+ ^{42,41}.



Caso do Si^{4+} ⁴² e do Cr^{4+} ³⁸.



Proposto para os casos de Mn^{2+} e Tl^{4+} ⁴⁵.

5.5 Limites de solução sólida

O limite de solução sólida corresponde ao número máximo de átomos estranhos que podem estar presentes na estrutura. A solubilidade de um átomo estranho no interior de um reticulado cristalino depende essencialmente de dois tipos de deformação que podem propiciar o seu ingresso na estrutura original.

Primeiramente, a diferença entre o raio iônico da impureza e o do elemento original (Tabela 12): a regra empírica de Fermi indica que não pode haver substituição entre dois elementos cuja diferença dos raios exceda 15% do raio do átomo menor. A inserção de um elemento estranho provoca uma distorção geométrica do reticulado e, portanto, modifica as dimensões da rede cristalina⁴⁶. Tarte⁴² estudou duas fases isomorfas, $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ e $3\text{SrO}.\text{Al}_2\text{O}_3$, as quais não apresentam diferença a não ser pelo tamanho da rede cristalina. A solubilidade de átomos “grandes” (Fe ou Ga) é inferior na fase C_3A , cuja rede cristalina é menor. Por outro lado, o íon substituído induz estas distorções como influência sobre suas vizinhanças químicas⁴⁷.

Tabela 12 - Raio iônico de diversos metais⁴⁸

Íons	Raio iônico (A)	Íons	Raio iônico (A)
Ba ²⁺	1,43	Fe ³⁺	0,67
K ⁺	1,33	Mn ⁴⁺	0,52
Sr ²⁺	1,27	As ³⁺	0,59
Na ⁺	0,98	Al ³⁺	0,57
Ca ²⁺	1,06	Si ⁴⁺	0,39
Cr ²⁺	0,83	Mn ⁶⁺	0,46
Mn ²⁺	0,91	V ⁵⁺	0,40
Fe ²⁺	0,82	Cr ⁶⁺	0,35
Mg ²⁺	0,78	P ⁵⁺	0,35
Mn ³⁺	0,70	B ³⁺	0,20
Cr ³⁺	0,54	As ⁵⁺	0,47

Alguns valores relativos às solubilidades de diversos elementos metálicos presentes nos minerais constituintes do clínquer obtidos da literatura consultada estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Limites de soluções sólidas de diversos elementos nas fases do clínquer (% peso salvas exceções)

Elemento	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Cr	1,7 mol% ³⁹	2,8 mol% ³⁹	~0 ⁴²	5,4% ³⁹
Zn	4,7% ³²	-	4-5% ⁴⁹	5-6% ⁴⁹
Mn (II)	0,7% ³⁴	1,5% ³⁴	-	-
Mn (IV)	2,5% ³⁴	2,3% ³⁴	-	-
Ba	1,75 mol% ²⁹ 1,5 mol% ⁴⁹	6 mol% ²⁹	1,5 mol% ⁴⁹	-
Sr	2 mol% ⁴⁹	-	-	-

5.6 *Influência dos elementos secundários*

5.6.1 Cromo, níquel e zinco

C_3S

Experimentos feitos por Stephan et al.²⁰ concluíram que baixas concentrações destes metais pesados não têm nenhuma influência em possíveis alterações na fase C_3S . A partir de concentrações de 0,5% em peso, os metais Cr, Ni e Zn podem transformar a modificação do C_3S e, particularmente, adições elevadas do elemento Cr levam à decomposição do C_3S . A adição dos metais Ni e Zn em qualquer concentração, bem como elevadas concentrações de Cr provocam um aumento da quantidade de cal livre presente no produto final. Já adições de até 0,5% de Cr diminuem o teor de cal livre.²⁰

Um alto teor de cal livre (1 a 5% em peso) no interior do C_3S faz com que o processo de hidratação do cimento seja acelerado. Isto pode ser observado através da Figura 3, que evidencia a energia liberada no processo de hidratação da alita, ao longo do tempo, para diversas quantidades de CaO.

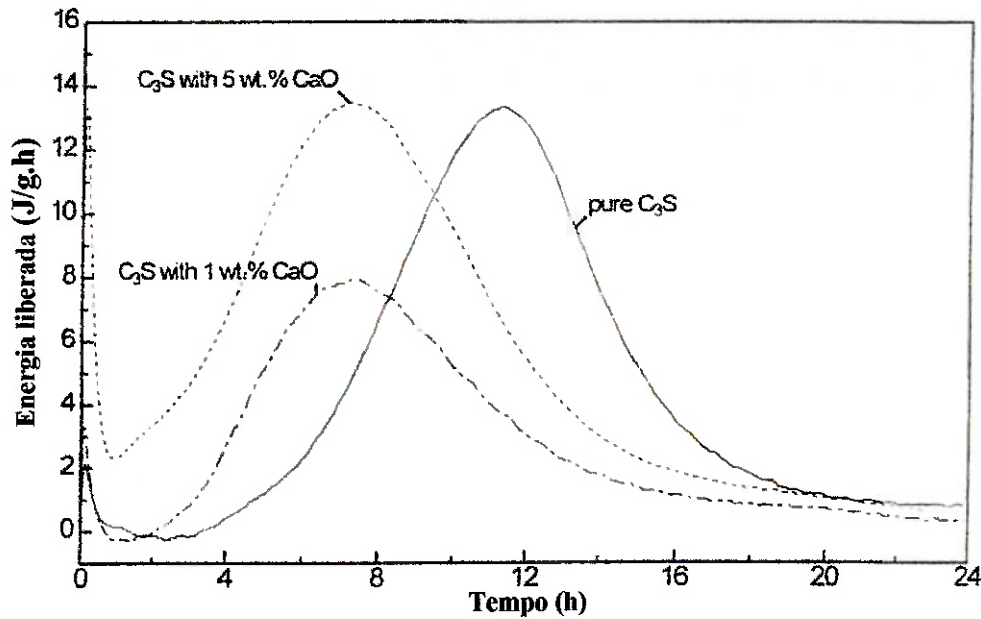


Figura 3 – Hidratação da fase C_3S com diferentes concentrações de cal livre.²⁰

Nenhum dos metais pesados observados apresentou algum efeito no processo de hidratação com teores de adição inferiores a 0,1% em peso. Por outro lado, concentrações de 2,5% de Cr aceleraram nitidamente a liberação de calor do processo. O efeito do Ni não é consideravelmente maior que o efeito de uma quantidade comparável de CaO livre no C_3S puro. Por outro lado, o Zn acaba retardando a liberação de calor, ou seja, a reação de hidratação. A Figura 4 mostra o efeito da adição de 2,5% em peso destes elementos.

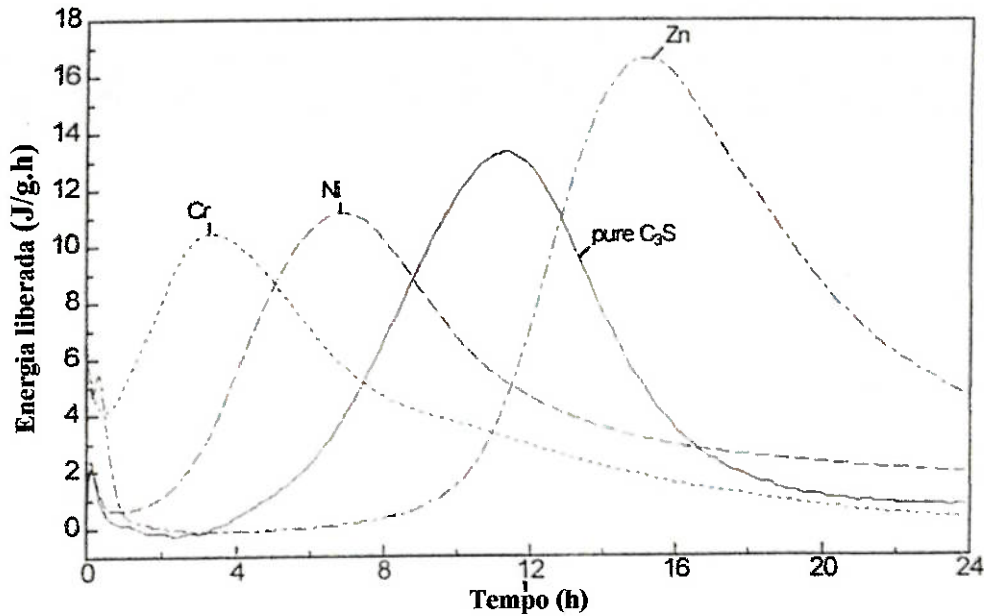


Figura 4 – Hidratação da fase pura C_3S e do C_3S com 2,5% em peso de Cr, Ni e Zn.⁵⁰

C_4AF e C_3A

Estudos^{50,51,52} concluem que concentrações baixas (até 5,0% em peso) de Cr, Ni e Zn não evidenciam mudanças durante as transformações das fases C_4AF e C_3A . Contudo, para casos de adições muito elevadas, detecta-se a presença de novos componentes. A adição de 5,0% de Cr, assim como a de Zn aumenta acentuadamente a quantidade de cal livre na fase C_3A . Já no C_4AF , esse mesmo efeito não é observado.

Ainda segundo Espinosa⁵³, durante a clínquerização praticamente todo o Cr (99,9%) fica retido no interior do clínquer e portanto não é liberado na forma de vapor.

5.6.2 SO_3 e álcalis (Na_2O e K_2O)

O volume maior dos componentes óxidos que atravessam um forno de cimento é essencialmente composto por materiais não voláteis. Entretanto, alguns elementos possuem pressões de vapor consideráveis em temperaturas de clínquerização. Isto leva a

ciclos de vaporização-condensação que têm implicações importantes na formação das fases do clínquer. Entre outros componentes voláteis importantes, presentes no interior do forno, está o enxofre, introduzido através da alimentação de matéria-prima ou mesmo pelo próprio combustível. A presença de oxigênio livre no interior do forno favorece a oxidação do S, estabelecendo imediatamente um equilíbrio entre SO_3 e SO_2 . Uma quantidade relativamente pequena é absorvida pela cal livre e fornece algum teor de CaSO_4 ao clínquer.

Os álcalis também submetem-se aos ciclos vaporização-condensação no interior do forno e suspeita-se que o transporte de S é facilitado pela presença de álcalis. Na maioria dos clínqueres, o K_2O e o Na_2O estão em excesso com relação à quantidade equivalente de SO_3 , e o K_2O é freqüentemente mais abundante que o Na_2O ¹⁷.

Nota-se que a presença do SO_3 , como um componente minoritário, pode influenciar o polimorfismo da fase C_3S (alita). Já níveis mais elevados de SO_3 podem suprimir completamente a formação do C_3S ⁵⁴, apesar de que este efeito pode ser evitado na presença de fluoretos, os quais irão estabilizar o C_3S em sistemas que contenham até 10% de SO_3 ¹⁴.

5.6.3 Chumbo

O Pb forma compostos muito voláteis, contudo são encontrados na literatura²² valores de mais de 90% de incorporação do óxido deste metal ao cimento. Por outro lado, tem que se considerar neste caso, que estes elementos volatilizam-se e são reincorporados ao forno de cimento como CKD (“cement kiln dust”), elevando assim os índices de incorporação do chumbo ao longo de ciclos sucessivos.

5.6.4 Óxido de titânio

O óxido de titânio (TiO_2) presente no interior do cimento portland (0,2 a 0,3 %) associa-se principalmente à fase C_4AF^{14} . Contudo, em cimentos aluminosos, onde o teor de TiO_2 é geralmente mais elevado (1,5 a 2,0 %), a alta solubilidade do titânio no aluminato de cálcio líquido leva à cristalização de uma nova fase, a perovskita (idealmente CaTiO_3), a qual não se consegue distinguir, utilizando técnicas de raios-X, da fase C_3A^{14} . Além disso, pesquisas recentes⁵⁵ têm observado que adições de reduzidos teores de TiO_2 levam à formação de um eutético, com conseqüente diminuição da temperatura necessária à clinquerização. As principais vantagens neste caso seriam uma economia de óleo combustível e um aumento da vida útil do refratário que recobre o interior do forno.

5.6.5 Molibdênio

Segundo estudos de Kindness et al⁵⁶, os quais avaliam a incorporação e a fixação do molibdênio no interior da estrutura do cimento portland, a solubilidade deste contaminante parece ser controlada através de mecanismos de precipitação. Surgem novas fases portanto, que limitam esta solubilidade. Uma delas é identificada como CaMoO_4 .

5.6.6 Cádmi

A principal forma de introdução deste metal pesado na composição do cimento portland é através das próprias variações de composição das matérias primas, já que na

maior parte das vezes, apenas traços de Cd são observados nos combustíveis. O tempo de pega do cimento, bem como sua resistência à compressão após 24 horas são diminuídos na presença de Cd⁵⁷. Com relação à microestrutura, Murat et al⁵⁸ afirmam que o Cd encontra-se aprisionado, principalmente, no interior das fases C₂S e C₃S.

5.6.7 Retenção de alguns metais através da linha de produção do cimento

A maior parte das espécies metálicas ditas refratárias (Ag, Ba, Be, Cr, Ni, V, Zn) mantém-se na forma de óxidos ao longo do processo de produção do cimento²². Certas espécies (Cu, Sb) produzem vapores na zona de clínquerização e depois se recondensam sobre as zonas mais frias do forno, circulando internamente⁵⁹. Estes metais portanto, são encontrados integralmente ao longo das fases do clínquer, com suas taxas de retenção variando de 99,8 a mais de 99,9%^{59,60,61,62,63,64}. Por outro lado, alguns metais mais voláteis (Pb, Tl, Cd) são arrastados pelos gases que fluem do interior do forno para as partes externas e acabam por condensar-se, em geral na forma de sais (sulfatos, cloretos). As poeiras aprisionadas nos filtros que restringem a emissão ao meio ambiente são geralmente reintroduzidas à linha de produção do clínquer, concentrando assim estes metais no circuito externo de poeiras, já que eles podem eventualmente ser arrastados juntamente com as partículas ultrafinas de pó, o que explica a ocorrência, em alguns casos, de valores de taxas de retenção dos metais Cd, Pb e Tl mais elevados que os reais²². A Tabela 14 mostra alguns destes teores de incorporação classificando os metais por ordem crescente de volatilidade.

Tabela 14 – Teores de metais incorporados ao clínquer. Classificação dos elementos em ordem decrescente de volatilidade⁶⁵

Metal	Teor presente no clínquer (ppm)		
	Mínimo	Médio	Máximo
<i>Hg</i>	< 0,001	0,014	0,039
<i>Se</i>	0,62	-	2,23
<i>Tl</i>	0,01	1,08	2,68
<i>Cd</i>	0,03	0,34	1,12
<i>Pb</i>	1	12	75
<i>Ag</i>	6,75	9,2	19,9
<i>As</i>	5	19	71
<i>Ni</i>	5	19	71
<i>Ba</i>	91	280	1402
<i>Be</i>	0,32	1,13	3,05
<i>Cr</i>	25	76	422

↑
+ volátil

6 Diagramas de fases

6.1 Diagramas de fases binários

É importante a análise dos diagramas de fases que contêm os principais elementos presentes no clínquer do cimento portland. No caso, apesar da presença de outros compostos como o Fe_2O_3 , foram considerados apenas os componentes Al_2O_3 , CaO e SiO_2 , fazendo-se o estudo dos respectivos diagramas binários e do ternário.

A nomenclatura das reações imposta para os diagramas binários citados segue para o diagrama ternário.

6.1.1 Sistema Al_2O_3 - SiO_2

A Figura 5 mostra o diagrama de equilíbrio do sistema binário Al_2O_3 - SiO_2 . A seguir são relacionadas as fases presentes e as reações que ocorrem no referido sistema.

Fases presentes

Existem basicamente três fases sólidas presentes neste sistema binário. Como pode-se observar, existe um componente binário estável apenas.

1. Mulita ($3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$)
2. Tridimita / Cristobalita (SiO_2)
3. Alumina ou Corundum (Al_2O_3)

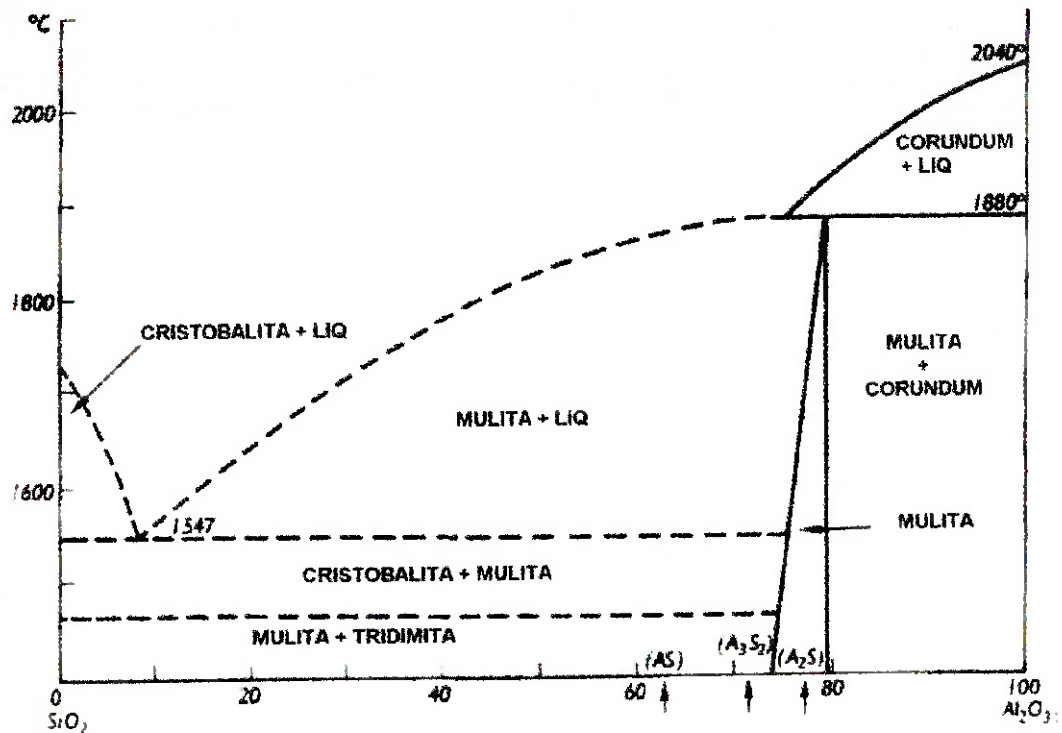


Figura 5 – Diagrama binário $Al_2O_3-SiO_2$.⁶⁶

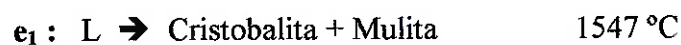
Reações Invariantes

As reações invariantes que ocorrem no sistema $Al_2O_3 - SiO_2$ são evidenciadas pelos patamares eutético e peritético.

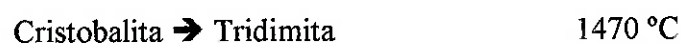
✓ Peritética



✓ Eutética



✓ Mudança de Fase



6.1.2 Sistema CaO-SiO₂

A Figura 6 mostra o diagrama de equilíbrio do sistema binário CaO - SiO₂. Na sequência são relacionadas as fases presentes e as reações que ocorrem no referido sistema.

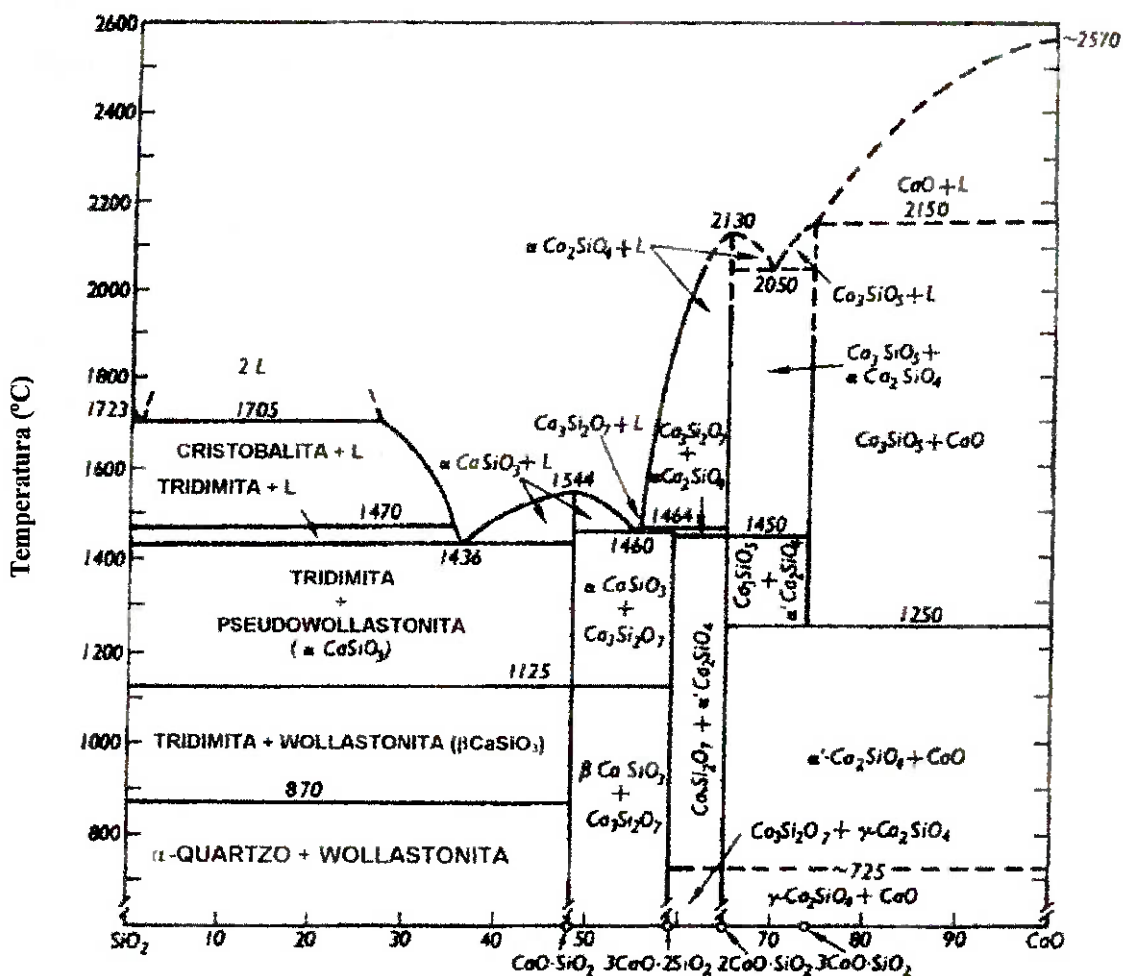
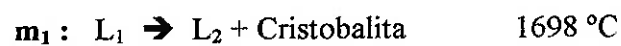
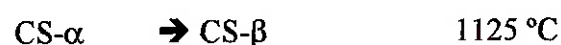
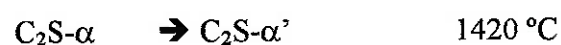


Figura 6 – Diagrama binário CaO-SiO₂.⁶⁶

Fases presentes

As principais fases presentes no sistema CaO - SiO₂ estão relacionadas a seguir.

1. CS
2. C₃S₂
3. C₂S
4. C₃S

Reações Invariantes✓ *Peritéticas*✓ *Eutéticas*✓ *Monotética*✓ *Mudança de Fase*

Tridimita	→	Quartzo- α	870 °C
Quartzo- α	→	Quartzo- β	573 °C
C ₂ S- α'	→	C ₂ S- γ	725 °C
Cristobalita	→	Tridimita	1470 °C

6.1.3 Sistema CaO-Al₂O₃

A Figura 7 mostra o diagrama binário CaO-Al₂O₃. Na sequência, são denominadas as fases presentes bem como as reações pertinentes a este sistema.

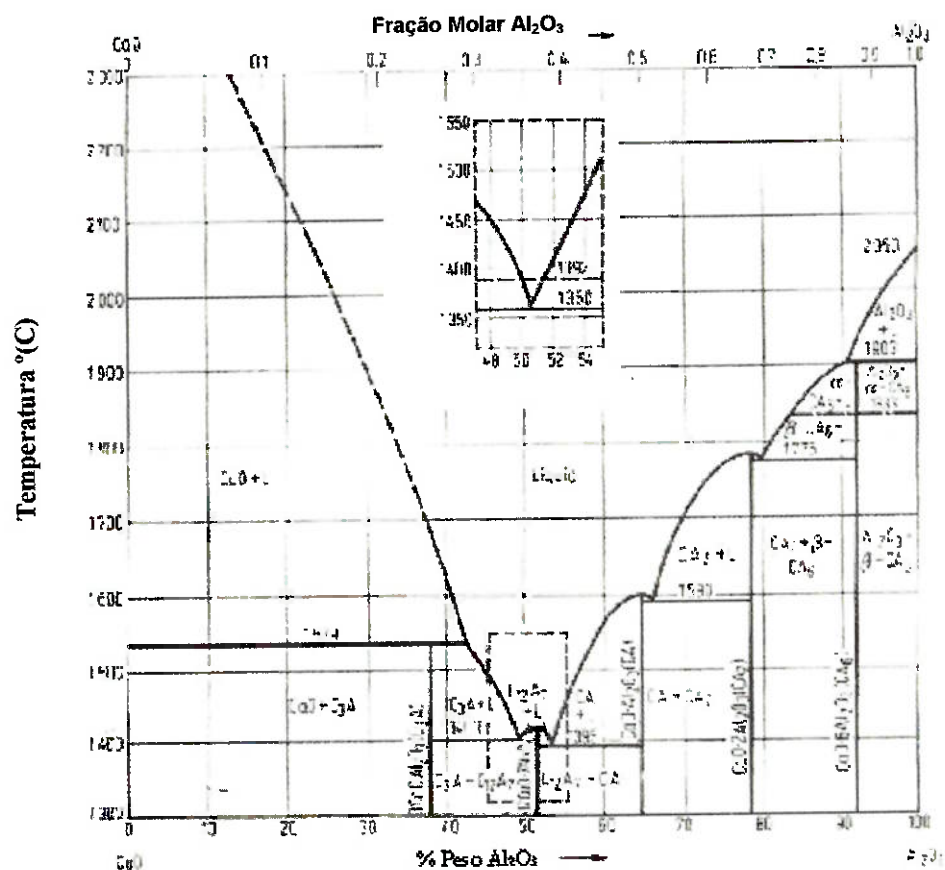


Figura 7 – Diagrama binário CaO-Al₂O₃.⁶⁷

Fases presentes

As fases listadas a seguir são as possíveis de serem encontradas no sistema binário CaO-Al₂O₃. Deve-se ressaltar que a fase C₁₂A₇ trata-se de um composto metaestável.

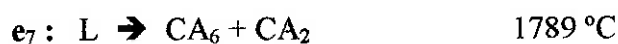
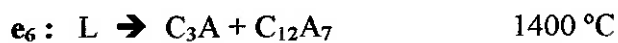
1. C₃A
2. C₁₂A₇
3. CA
4. CA₂
5. CA₆

Reações Invariantes

✓ Peritéticas



✓ Eutéticas



✓ Mudança de Fase



6.2 Sistema Ternário CaO-SiO₂-Al₂O₃

Apesar da presença de um grande número de fases ternárias no sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃, 90% das composições de cimento portland são determinadas por fases binárias, sendo estas na sua maioria fases ricas em CaO. A fim de analisar-se a produção do cimento, deve-se dar atenção às temperaturas normais de trabalho que variam de 1400 a 1450°C¹⁴.

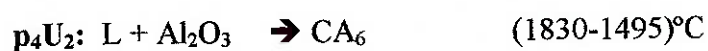
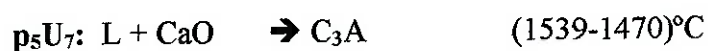
Reações Univariantes

✓ Calhas Eutéticas

e_1E_1	: L → Cristobalita + Mulita	(1670-1345)°C
e_2E_2	: L → CS + Tridimita	(1436-1170)°C
e_3E_4	: L → C ₃ S ₂ + CS	(1460-1310)°C
e_4U_6	: L → C ₃ S + C ₂ S	(2050-1455)°C
e_5E_8	: L → C ₁₂ A ₇ + CA	(1392-1335)°C
e_6E_6	: L → C ₃ A + C ₁₂ A ₇	(1400-1335)°C
e_7U_4	: L → CA ₆ + CA ₂	(1789-1475)°C
e_8E_7	: L → CA + CA ₂	(1605-1500)°C

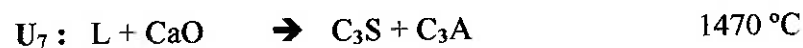
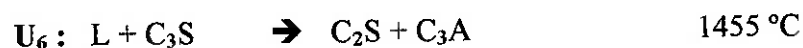
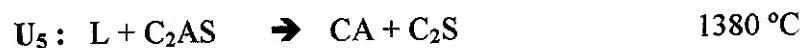
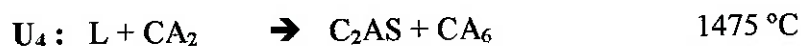
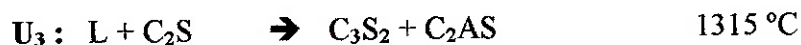
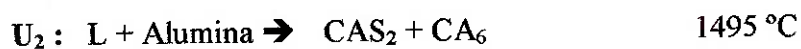
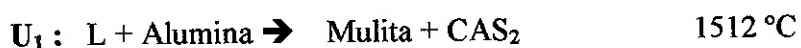
✓ Calhas Peritéticas

p_1U_1	: L + Al ₂ O ₃ → Mulita	(1880-1512)°C
p_2U_3	: L + C ₂ S → C ₃ S ₂	(1464-1315)°C
p_3U_7	: L + CaO → C ₃ S	(2150-1470)°C

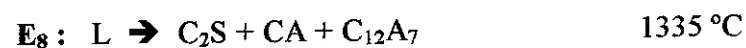
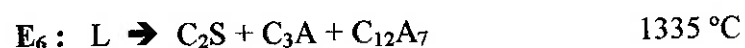
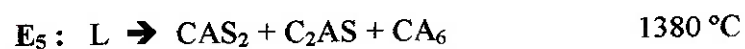
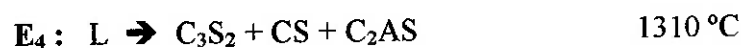
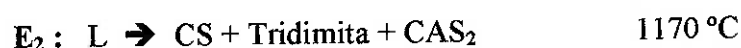
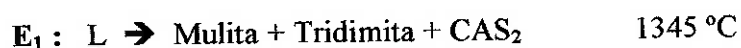


Reações Invariantes

✓ Intermediárias



✓ Eutéticas



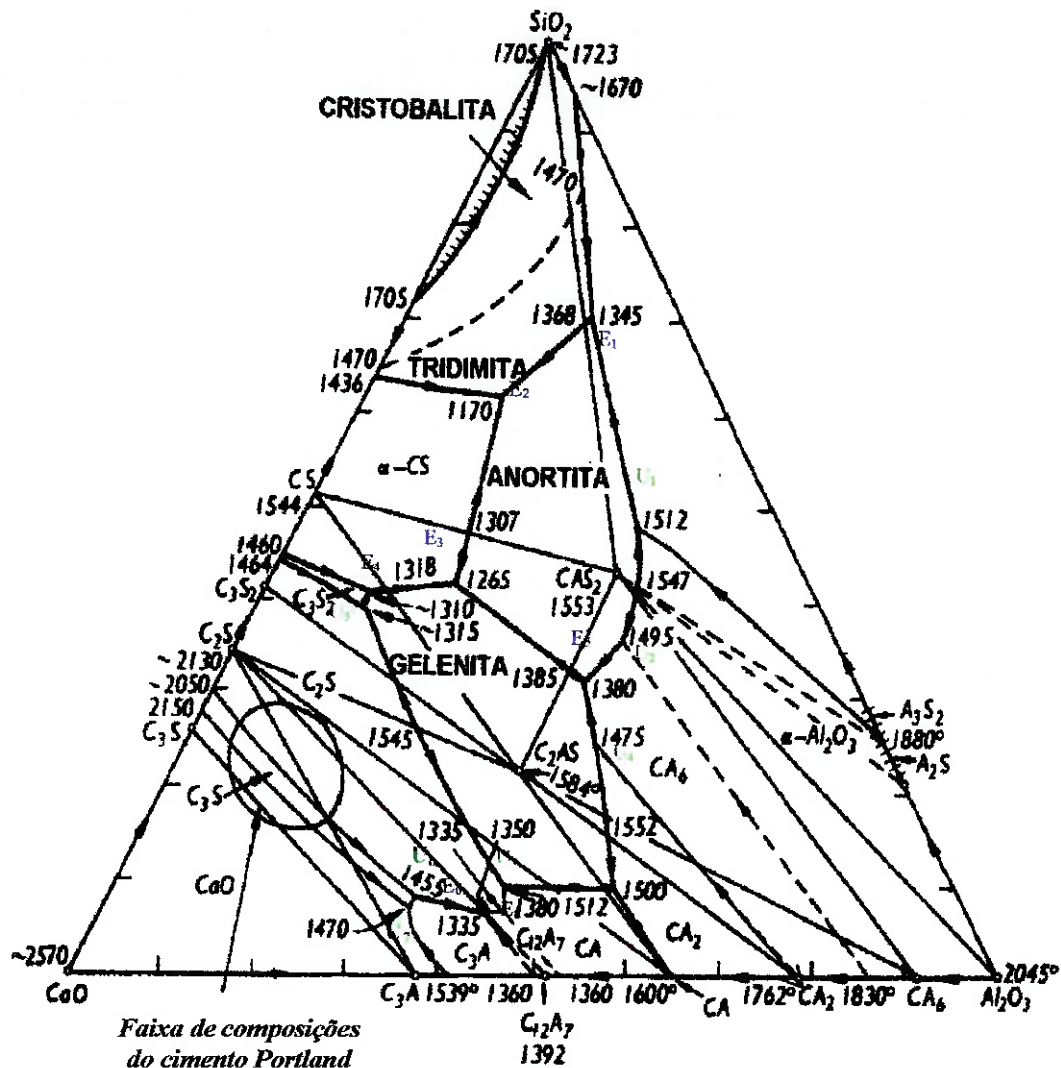


Figura 8 – Diagrama ternário Al_2O_3 - CaO - SiO_2 .⁶⁷

Resfriamento

Podem ser observados basicamente três comportamentos diferentes para o clínquer líquido durante seu resfriamento. Numa das formas é continuamente mantido o equilíbrio entre as fases sólidas e o líquido presente ($L + C_3S + C_2S$). Sendo assim, há possibilidade da transferência de matéria entre os componentes durante o intervalo que ainda houver líquido, sendo essa situação denominada de cristalização de equilíbrio.

Noutra situação, o líquido forma um vidro em vez de cristalizar-se. A terceira compreende uma cristalização do líquido sem que haja interação com as fases sólidas presentes.

Analisando-se o diagrama ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$, Figura 8, pode-se perceber que dentro da faixa de composições que contêm o cimento portland, as misturas dos 3 componentes observadas às temperaturas próximas a temperatura de clinquerização apresentam uma fase líquida e uma ou duas fases sólidas, dependendo da composição destes óxidos relativa às calhas.

Considerando-se a temperatura de clinquerização como de aproximadamente 1500°C , podem-se estabelecer algumas composições pertencentes à região que envolve o cimento portland e determinar-se as possíveis sequências de resfriamento das mesmas seguindo a princípio as condições de equilíbrio.

Tabela 15 – Composições hipotéticas a serem analisadas.

Composição	% CaO	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃
X	69,5	20,5	10
Y	68	22	10
Z	63	22	15

A composição denominada X apresenta, na temperatura de 1500°C , uma fase líquida e uma fase sólida, o C_3S . Pelas *liquidus* podemos notar que a fase que cristaliza-se primariamente é o C_3S , já que X localiza-se entre as calhas $e_4U_6 - p_3U_7$. Traçando-se uma tie-line para a temperatura de 1500°C , dada pela união do ponto que contém a fase estequiométrica C_3S passando pela composição X e chegando até a isoterma de 1500°C , obtenho neste último ponto de cruzamento a composição do líquido a esta temperatura. Conforme resfria-se X, vai-se precipitando uma maior quantidade da fase C_3S e a

composição do líquido vai se modificando ao longo desta linha, sempre verificando-se o cruzamento com a isoterma referente à temperatura em questão.

Esta tie-line chega a uma certa temperatura à calha eutética U_7U_6 , onde tem início a reação eutética $L \rightarrow C_3A + C_3S$, e portanto o início da precipitação da fase C_3A . O líquido tem sua composição dada pela calha e vai empobrecendo em SiO_2 até que se atinja a temperatura de $1455^\circ C$ referente à reação invariante $U_6 : L + C_3S \rightarrow C_2S + C_3A$. Como se pode observar na Figura 9, que mostra as linhas de Alkemade, a composição X cai no interior do triângulo $C_3S-C_2S-C_3A$, o que determina que X passa pelo invariante U_6 e tem todo o líquido consumido ao final da reação antes que seja consumido todo o reagente C_3S , resultando em uma estrutura solidificada contendo essas três fases.

A composição Y apresenta a $1500^\circ C$ uma fase líquida e duas fases sólidas, o C_3S e o C_2S , já que cai aproximadamente sobre a linha *liquidus* que contém a reação eutética $e_4U_6 : L \rightarrow C_3S + C_2S$. Com isso, provavelmente não há cristalização primária de nenhuma das fases, iniciando-se diretamente a formação dos dois compostos a partir do líquido. A composição do líquido é dada pelo cruzamento da isoterma de $1500^\circ C$ com a calha eutética e_4U_6 e vai modificando-se ao longo da calha segundo as isotermas correspondentes às temperaturas de resfriamento. Portanto, com o decréscimo da temperatura, o líquido remanescente vai enriquecendo seu teor de Al_2O_3 , empobrecendo-se por consequência em SiO_2 . Como a composição Y também pertence ao triângulo $C_3S-C_2S-C_3A$, ao chegar a temperatura de $1455^\circ C$, sofrerá a reação invariante $U_6 : L + C_3S \rightarrow C_2S + C_3A$, sendo todo o líquido e uma parte da fase C_3S consumidos ao final da reação, restando ao final novamente as três fases.

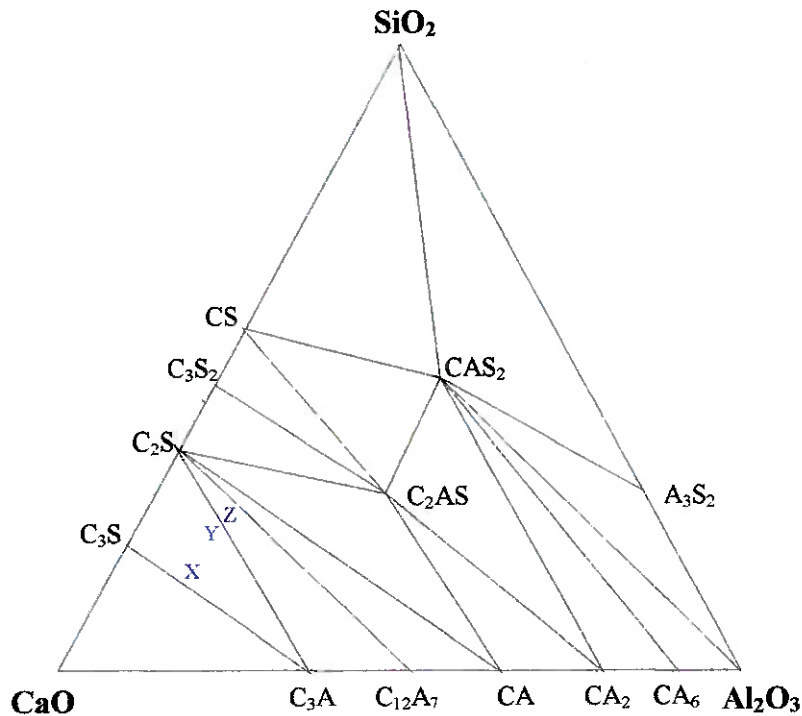


Figura 9 – Linhas de Alkemade.

A composição Z cai no campo de cristalização primária da fase sólida C_2S . Contudo, à temperatura de clínquerização (1500°C), Z já apresenta duas fases sólidas, provenientes da reação eutética que ocorre na calha e_4U_6 : $L \rightarrow C_3S + C_2S$. Similarmente à composição Y podem-se obter as composições do líquido seguindo o resfriamento até que se atinja a temperatura da reação invariante U_6 : $L + C_3S \rightarrow C_2S + C_3A$, ou 1455°C . A reação ocorre com consumo de toda a fase C_3S . A partir daí a composição do líquido segue a calha eutética U_6E_6 : $L \rightarrow C_2S + C_3A$, com empobrecimento do líquido em CaO até que se atinja a temperatura final da calha de 1335°C , onde ocorre a reação invariante eutética ternária E_6 : $L \rightarrow C_2S + C_3A + C_{12}A_7$. Ao final da reação, tenho o consumo de todo o líquido e a estrutura final contendo $C_2S + C_3A + C_{12}A_7$. Isso é comprovado através das linhas de Alkemade, onde

observa-se que a composição Z cai no interior do triângulo de composições $C_2S-C_3A-C_{12}A_7$.

7 Efluentes gerados pelos processos de eletrodeposição

7.1 Eletrodeposição de cádmio

A maioria dos processos de eletrodeposição de cádmio é feita utilizando-se banhos de cianetos, os quais são geralmente produzidos pela dissolução de óxido de Cd em uma solução de cianeto de sódio. O cianeto de sódio fornece a condutividade necessária à solução e torna a corrosão dos anodos de Cd possível.⁶⁸

Portanto, os processos de revestimento acabam inevitavelmente produzindo altas quantidades de efluentes líquidos contendo cianetos além dos próprios metais pesados, que em excesso acumulam-se na solução. Existe, então, a necessidade de se tratar esse efluente antes de sua disposição final. O tratamento todavia gera um resíduo sólido que contém hidróxidos dos metais pesados e apresenta-se na forma de lodo. A norma brasileira, NBR-10004, classifica esse lodo como resíduo perigoso, ou classe I¹.

7.2 Tratamento de efluentes líquidos

A maioria dos sistemas de tratamento de resíduos líquidos industriais dentro das próprias empresas geradoras utiliza tecnologias de remoção de íons metálicos a partir de hidróxidos metálicos relativamente insolúveis⁶⁹. Um menor número de indústrias utiliza a precipitação de sulfetos. Os únicos requisitos químicos essenciais da precipitação de

hidróxidos são que os íons metálicos presentes no líquido contaminado estejam livres (não combinados) e que o pH seja elevado para assegurar a precipitação dos hidróxidos^{69,70}. A necessidade de que os íons estejam livres cria problemas adicionais para empresas que realizam galvanização com banhos de cianetos, eletrodeposição de cromo, gotejamento de ácido crômico e produção de circuitos impressos. É vital que se assegure que estas águas de lavagem sejam segregadas de todas as outras águas ácidas ou alcalinas, já que necessitam de um tratamento especial⁶⁹.

Pode-se subdividir o tratamento dos efluentes gerados pelos processos de eletrodeposição em algumas etapas principais.

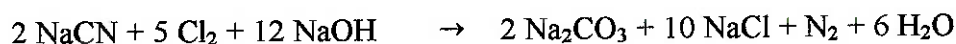
7.2.1 Oxidação de cianetos

O processo de destruição de cianetos mais econômico e confiável é a cloração alcalina. Esta reação, que pode ser definida quimicamente como uma oxidação, envolve vários estágios mas pode ser dividida em dois estágios distintos.

Num primeiro, em pH mantido entre 11,5 – 12,8, oxidam-se os cianetos a cianatos. Na segunda etapa, reduz-se o pH para uma faixa de 8,0 – 8,5 a fim de oxidar-se o cianato a gás carbônico e nitrogênio. Esta nem sempre é exigida pelos órgãos de controle, já que o cianato é cerca de 1000 vezes menos tóxico que o cianeto e sob pH neutro tende a hidrolizar-se com o decorrer do tempo⁷⁰.

A oxidação do cianeto ocorre segundo as reações (completas)^{69,70}:

- ✓ Oxidação com Cl₂ e NaOH



- ✓ Oxidação com NaOCl e NaOH

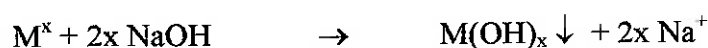


7.2.2 Neutralização e sedimentação

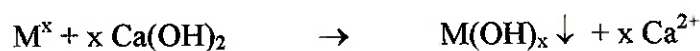
O tratamento químico consiste basicamente na utilização de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou NaOH para precipitar os metais na forma de hidróxidos insolúveis. Contudo, apesar do custo relativo do NaOH ser mais elevado que o do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a utilização da soda cáustica produz menor quantidade de lodo quando comparada ao hidróxido de cálcio⁶⁹. Um parâmetro operacional importante refere-se ao valor do pH, o qual deve ser ajustado para que a solubilidade do composto que se pretende retirar seja a menor possível. A remoção dos metais é acompanhada pela precipitação e pela remoção dos compostos insolúveis formados.

As reações formadoras dos hidróxidos relativamente insolúveis, sendo M o íon do metal a ser neutralizado, podem ser representadas por^{69,70}:

✓ Soda cáustica



✓ Hidróxido de cálcio



Após a neutralização, os hidróxidos de metais pesados devem ser separados do restante da solução que está descontaminada. Essa separação pode ser feita por meio de clarificação ou sedimentação. Utilizam-se portanto, floculantes para uma otimização

deste processo de sedimentação, visto que as partículas de hidróxidos são bastante finas e de densidades próximas a da água⁷⁰.

7.2.3 Secagem do lodo

Alguns estudos comprovam que é praticamente nula a presença de cromo hexavalente, cianetos livres e íons de metais pesados na água aprisionada nos interstícios dos lodos⁶⁹. Este é um dos motivos pelos quais utiliza-se o processo de secagem do lodo para aumentar a sua concentração, diminuindo o volume de resíduo gerado. A principal vantagem é decorrente das grandes restrições e do elevado custo com relação à disposição final deste tipo de resíduos, seja ela qual for.

Materiais e Métodos

O procedimento experimental pode ser dividido em duas partes principais. A primeira etapa consiste nos ensaios de caracterização das matérias-primas, ou seja, a farinha a ser utilizada e os resíduos ou lodos galvânicos. A segunda parte compreende os ensaios de simulação do processo de clínquerização das misturas a serem analisadas, bem como a caracterização dos produtos obtidos a partir destes ensaios.

1 Caracterização das matérias primas

1.1 Caracterização da farinha

A matéria-prima que funcionou como base para a confecção das amostras foi a farinha proveniente da empresa de cimento Itambé, localizada no município de Balsa Nova, no estado do Paraná. A caracterização envolveu análise química para verificação da composição da farinha, análise granulométrica e análise térmica diferencial (DTA/TG).

1.1.1 Análise granulométrica

A análise granulométrica seguiu a norma ASTM-B 214⁷¹. Foram utilizadas as peneiras na sequência de 106, 75, 53, 45 e 37 μm (150#, 200#, 270#, 325# e 400#). A farinha seca foi colocada sobre as peneiras e todo o conjunto foi submetido a movimento vibratório durante aproximadamente 20 minutos.

1.1.2 Análise química

A técnica empregada para a análise da composição química da farinha a ser utilizada para a confecção das misturas foi a espectrometria de absorção atômica. Foram observados, além dos elementos essenciais à composição deste tipo de matéria-prima, elementos tipicamente presentes em resíduos galvânicos. No caso, analisou-se a presença de Cd, Cr, Ni, Pb e Zn, considerando-se que a presença destes e de outros elementos estranhos à composição de uma farinha ideal é prevista e varia conforme a procedência das matérias-primas²⁰.

Na técnica de espectrometria de absorção atômica, os elementos presentes na chamada cela de atomização absorvem energia na forma de luz com um determinado comprimento de onda. Nesta técnica, o reservatório ou cela é composto por uma chama de combustão química⁷².

1.1.3 Análise térmica

O ensaio utilizando as técnicas de DTA/TG foi efetuado com o equipamento da NETZCH STA-409. A farinha Itambé foi submetida a um ciclo térmico que simulasse o processo de clínquerização industrial, tomando-se o cuidado de atender às limitações do forno em escala de laboratório. A atmosfera utilizada foi oxigênio de grau comercial mantendo-se um fluxo de gás constante de 30ml/min. Estabeleceu-se uma velocidade de aquecimento de 10°C/min até que se atingisse a temperatura de 1450°C, mantendo-se aí um patamar de 20 minutos. Após esse período, a farinha foi resfriada a uma velocidade de 50°C/min até 900°C. O recipiente utilizado para a acomodação da farinha foi um cadinho de platina, mantendo-se um outro cadinho vazio de massa similar como referência para a tomada de dados. A massa inicial de farinha a ser analisada foi de aproximadamente 100mg.

A técnica de análise térmica diferencial (DTA) constitui-se primordialmente na medição da diferença de temperaturas entre um material de referência e a respectiva amostra a ser analisada, submetendo o conjunto a ciclos de aquecimento/resfriamento uniformes⁷². As diferenças de temperatura entre a referência e a amostra são medidas ao longo do ciclo térmico por meio de termopares que monitoram essa variação apresentado os resultados em função da variável tempo ou da temperatura do forno^{72,73}. Este esquema de medição é mostrado na Figura 10.

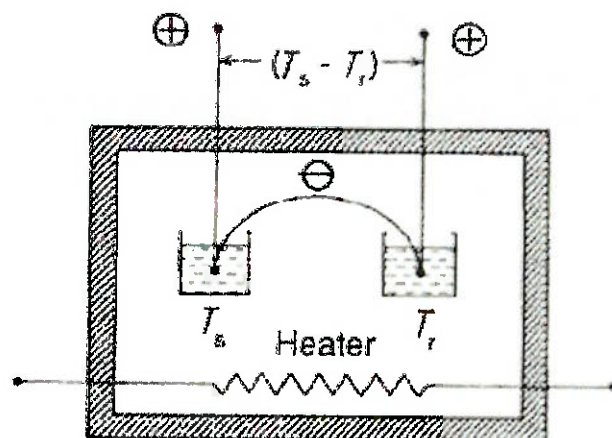


Figura 10 – Método de medida de um aparelho de DTA típico⁷².

As alterações físicas ou químicas que ocorrem durante o transcorrer do ciclo térmico no interior do forno representam variações sensíveis de temperatura. Quando há absorção de energia na forma de calor por parte da amostra ensaiada, o termopar registra decréscimo da temperatura da amostra com relação à referência, constituindo portanto uma reação endotérmica. No caso de liberação de calor decorrente de uma reação tipicamente de caráter exotérmico será registrado portanto um aumento do ΔT . Com isso, a diferença de temperaturas provocada por reações que envolvam calor acaba por estabelecer a formação de picos cujas áreas são proporcionais à entalpia da reação correspondente e à massa da amostra^{72,73}.

A curva representada pela DTA pode ser afetada por um grande número de fatores, tanto do próprio instrumento quanto da amostra que está sendo ensaiada⁷³. Dentro dos fatores representados pelo aparelho estão a velocidade de aquecimento/resfriamento imposta e o tipo de atmosfera presente no interior do forno, os quais podem resultar em alterações significativas nas áreas dos picos e na própria determinação de picos adjacentes relativamente próximos. As características da amostra, sendo a principal delas a massa, também exercem influência sobre a curva

resultante do ensaio e devem ser consideradas quando do cálculo da área relativa aos picos de reação⁷³.

1.2 *Caracterização dos resíduos*

Os resíduos ou lodos utilizados no estudo são provenientes de duas empresas. Contudo, ambos provêm de estações de tratamento de efluentes gerados por processos de galvanização. No caso do primeiro, os principais metais de restrição são o Cd e o Pb, sendo no segundo importante a presença do Cu e do Ni como elementos passíveis de controle. A caracterização dos lodos galvânicos compreendeu análise química, ensaio higroscópico, análise granulométrica, seguindo a mesma norma do ensaio efetuado com a farinha, e análise térmica diferencial.

1.2.1 Análise granulométrica

As peneiras escolhidas para o ensaio seguiram a mesma seqüência estabelecida pela análise granulométrica realizado com a farinha. Isso é feito já que é interessante que as distribuições granulométricas das matérias-primas sejam compatíveis. Desta forma, a molhabilidade entre farinha e lodo pode ser maior, resultando em maior facilidade de mistura dos componentes. No caso do resíduo rico em Cu e Ni, as peneiras utilizadas foram com aberturas maiores devido ao resíduo seco apresentar-se com uma granulometria mais grossa.

Os lodos galvânicos foram secos em estufa sob temperatura média de 60°C durante aproximadamente 48 horas. Após a secagem, os lodos foram moídos manualmente com o auxílio de almofariz e pistilo. A seguir, os resíduos foram

colocados sobre as peneiras e o conjunto foi submetido a um movimento vibratório. O tempo de ensaio foi de aproximadamente 15 minutos.

1.2.2 Análise química

A análise química preliminar do resíduo contendo Cd e Pb foi efetuada pela técnica de fluorescência de raios-X. Posteriormente, foi realizada também uma análise por espectrometria de absorção atômica a fim de se confirmar a presença de alguns elementos de interesse do estudo. Para tanto, foram analisados o Cd, o Pb e o Zn, podendo-se assim determinar com maior confiabilidade a porcentagem destes metais no lodo. Já a análise dos elementos presentes no resíduo proveniente da outra empresa de galvanização (lodo Cu-Ni) foi realizada através da técnica de fluorescência de raios-X.

1.2.3 Ensaio higroscópico

Com o intuito de verificar o comportamento higroscópico ou não dos lodos (resíduo puro não moído), estes foram colocados dentro de beckers abertos no interior de uma estufa com temperatura de 60°C, tomando-se o cuidado de pesar as amostras antes do começo do processo de secagem. A seguir, foram sendo efetuadas medidas do peso das amostras, em balança digital, a intervalos iniciais de 15 minutos e posteriormente de 1 hora, até que se observasse a constância das medições.

Além disso, também foi realizado um ensaio para que se verificasse a capacidade de absorção de água por parte dos lodos previamente secos em estufa. Para tanto, foram pesadas as amostras dos dois resíduos secos, colocados sobre um vidro de relógio. Na sequência, os vidros foram mantidos em um ambiente não viciado, ou seja,

aberto e sujeito à umidade e à variação de temperatura, sendo realizadas medidas do peso das amostras em intervalos inicialmente de 15 minutos. Os intervalos de medida foram sendo progressivamente aumentados assim que a variação de peso ia se tornando mais lenta.

1.2.4 Análise térmica

O ensaio utilizando as técnicas de DTA/TG foi efetuado com o mesmo equipamento com o qual foi analisada a farinha. Os resíduos foram submetidos a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até que se atingisse a temperatura de 1450°C, mantendo-se por um período de 20 minutos. Após esse tempo, as amostras foram resfriadas a uma taxa de 50°C/min até a temperatura de 900°C. Utilizou-se oxigênio de grau comercial como atmosfera para o experimento, mantendo-se um fluxo constante de 30 ml/min. Os resíduos também foram depositados no interior de um cadinho de platina. A massa inicial das amostras de lodo foi de cerca de 100 mg.

Além destes ensaios, foram também realizados ensaios de DTA acoplada a um espectrômetro de massa para ambos os resíduos. As condições de taxa de aquecimento e temperatura final de ensaio foram as mesmas das experiências efetuadas anteriormente, ou seja, 10°C/min e 1450°C, utilizando-se também um cadinho de platina. O resfriamento foi realizado a uma taxa de 10°C/min até se chegar a temperatura de 200°C. Com a utilização desta técnica objetiva-se o acompanhamento da evolução das prováveis fases gasosas que podem formar-se ao longo do processo. No caso, foram analisados os gases CO, CO₂, SO₂, além do H₂O. Com exceção feita ao CO, onde foi considerado um pico secundário (massa molecular = 14), foram considerados os picos principais dos gases, tendo estes maior intensidade. Torna-se necessária a observação

desse pico do CO, ao invés do principal, já que o pico principal do monóxido de carbono confunde-se com um dos picos secundários do dióxido (massa molecular = 28). As atmosferas utilizadas foram duas para cada um dos resíduos, o argônio (Ar) e o ar sintético (N₂ + O₂). Os dados são observados na forma de pressões parciais dos gases em função da temperatura de ensaio.

2 Preparação e caracterização das misturas e briquetes

2.1 Misturas farinha + resíduos galvânicos

Foi estabelecida uma seqüência de 7 misturas de farinha com proporções crescentes de resíduo previamente seco e moído. As composições escolhidas foram 0,25 ; 0,50 ; 1,00 ; 2,00 ; 3,00 ; 5,00 e 8%, todas porcentagens em peso. As mesmas proporções de adição foram utilizadas para o caso do lodo que continha Cd e Pb e para o que apresentava os metais Cu e Ni como restrição.

As amostras destinadas aos ensaios da DTA/TG foram misturadas no almofariz, separadamente, com cerca de 3 g de material para cada composição.

Já as misturas para a manufatura dos briquetes possuíam uma massa de cerca de 200 g de material para cada composição, suficiente para a confecção de 7 ou 8 briquetes. As misturas foram homogeneizadas no interior de um moinho de bolas, contendo 3 bolas de alumina em cada pote de mistura. O tempo de mistura foi de aproximadamente 2 horas, tempo suficiente para o estabelecimento de uma composição homogênea e inferior a um período em que poderia se iniciar a segregação gravimétrica dos componentes. As misturas foram então submetidas ao processo de briquetagem, no qual foi utilizada uma prensa manual e uma matriz de aço inoxidável de 25mm de diâmetro, aplicando-se uma carga de aproximadamente 7 t para a confecção dos briquetes. Foram preparados 8 briquetes para cada uma das composições escolhidas.

Como foram utilizados dois resíduos, provenientes de empresas diferentes e que contêm elementos de restrição também distintos, foi estabelecida uma nomenclatura para as misturas entre a farinha e os resíduos. Além disso, também convencionou-se

chamar um lodo de “resíduo Cd-Pb”, o qual apresenta o Cd e o Pb como principais metais de restrição e o outro de “resíduo Cu-Ni”, que tem grande presença dos metais Cu e Ni na sua composição. A Tabela 16 apresenta estas designações que serão utilizadas posteriormente.

Tabela 16 - Nomenclatura das misturas entre resíduos e farinha

Resíduo Cd-Pb		Resíduo Cu-Ni	
% resíduo	Nomenclatura	% resíduo	Nomenclatura
0,25	CDPB025	0,25	CUNI025
0,50	CDPB050	0,50	CUNI050
1,00	CDPB100	1,00	CUNI100
2,00	CDPB200	2,00	CUNI200
3,00	CDPB300	3,00	CUNI300
5,00	CDPB500	5,00	CUNI500
8,00	CDPB800	8,00	CUNI800

2.2 Análise térmica

Foram efetuados ensaios de DTA/TG com todas as misturas, seguindo o mesmo ciclo térmico empregado na caracterização dos resíduos puros, diferindo apenas na massa analisada que era de aproximadamente 200 mg inicialmente.

A análise termogravimétrica (TG) estabelece as perdas de massa decorrentes das seqüentes etapas do processo, enquanto que a análise térmica diferencial (DTA) é capaz de observar o efeito das diversas adições de resíduo nas temperaturas das reações presentes na clinquerização.

3 Simulação da produção do clínquer

Os ensaios de clinquerização foram realizados no interior de um forno elétrico do tipo tubular. O forno modelo *STF54434C* da Lindberg/Blue M é monitorado por um controlador programável modelo *CC59256PCOMC* também da Lindberg/Blue M, com o qual são estabelecidas taxas de aquecimento/resfriamento, além de patamares de manutenção de temperaturas. O aparato experimental é mostrado na Figura 11, onde são identificados os diversos equipamentos utilizados.

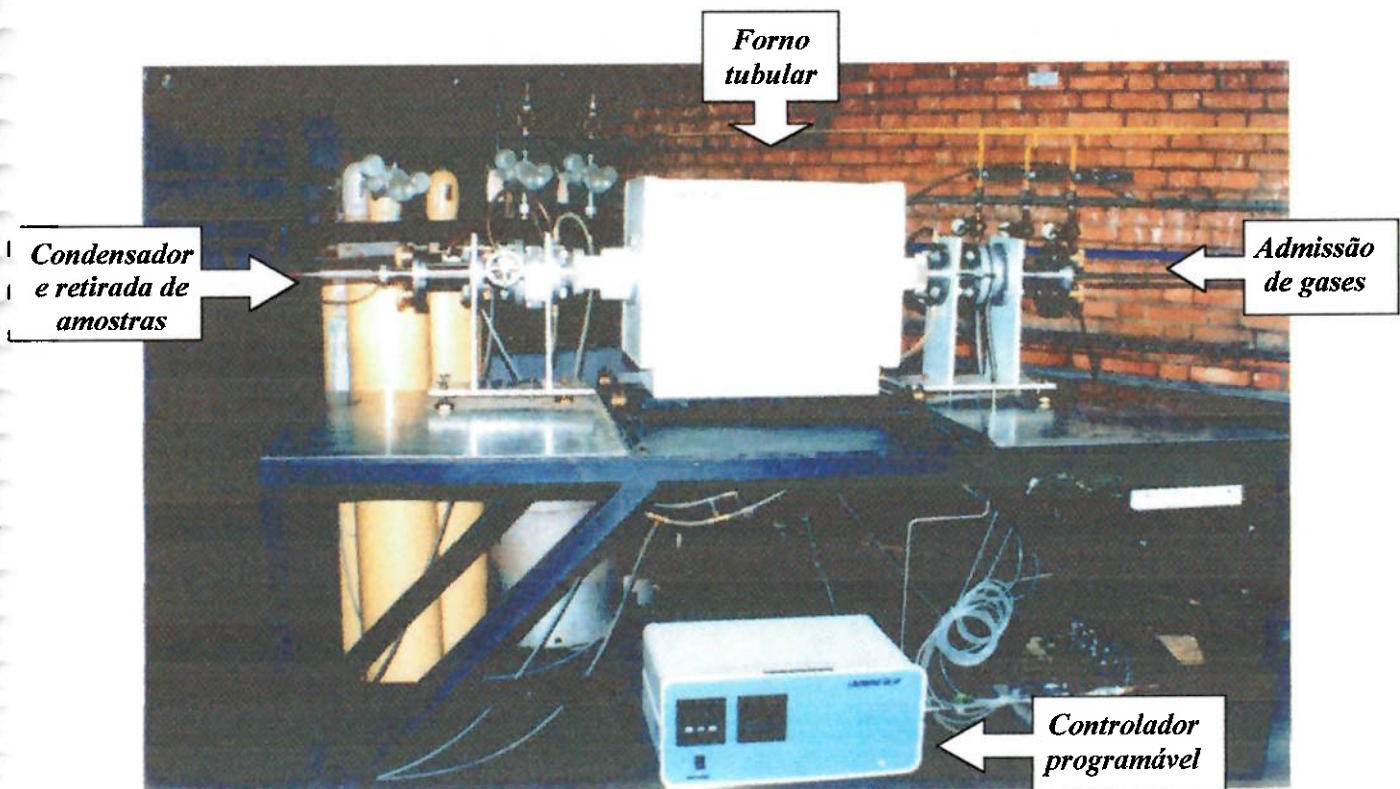


Figura 11 – Esquema do aparato experimental para clinquerização. Forno tubular e respectivo controlador programável Lindberg, condensador e sistema de admissão de gases.

O ciclo térmico imposto ao forno foi praticamente o mesmo utilizado na DTA/TG. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1450°C com uma

taxa de 10°C/min e mantidas a este patamar durante 24 minutos. Após este tempo, foi imposta uma taxa de resfriamento de 10°C/min até que se atingisse 300°C. A atmosfera utilizada foi o ar sintético, com fluxo de 0,8 ml/min de nitrogênio misturado a um de 0,2 ml/min de oxigênio, sendo esta mistura monitorada por um equipamento controlador de fluxo mássico (“*Mass Flow Controller*”), marca MKS, a fim de manter um fluxo de gás constante.

Foi colocado um tubo de alumina de cerca de 800 mm de extensão no interior do forno, onde eram depositados os cadinhos com as amostras a serem ensaiadas. Os cadinhos de alumina inseridos no forno possuíam um comprimento aproximado de 125 mm, extensão similar à da zona efetivamente aquecida do forno. Cada cadinho continha 4 briquetes ou material moído (no caso dos resíduos puros).

Um condensador (“dedo-frio”), constituído por um tubo com ponta de cobre refrigerado com um sistema de circulação interna de água é colocado por uma das extremidades do tubo, sendo posicionado próximo ao cadinho de alumina. Com a outra extremidade do tubo fechada, os subprodutos voláteis surgidos durante o processo de clinquerização acumulam-se na superfície do condensador.

4 Caracterização dos produtos

Os produtos obtidos a partir das experiências de simulação do processo de clinquerização foram amostras coletadas no “dedo-frio” e amostras do clínquer produzido a partir de misturas com diversas concentrações dos resíduos.

A Tabela 17 designa uma nomenclatura para as amostras clinquerizadas a partir das misturas entre a farinha e os dois resíduos estudados, Cd-Pb e Cu-Ni.

Tabela 17 - Nomenclatura das amostras clinquerizadas.

Amostras clinquerizadas a partir das misturas com resíduo Cd-Pb		Amostras clinquerizadas a partir das misturas com resíduo Cu-Ni	
<i>% resíduo</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>% resíduo</i>	<i>Nomenclatura</i>
0,25	CP025	0,25	CC025
0,50	CP050	0,50	CC050
1,00	CP100	1,00	CC100
2,00	CP200	2,00	CC200
3,00	CP300	3,00	CC300
5,00	CP500	5,00	CC500
8,00	CP800	8,00	CC800

A Tabela 18 designa uma nomenclatura para os produtos volatilizados durante o processo de clinquerização das misturas entre a farinha e os dois resíduos estudados, Cd-Pb e Cu-Ni.

Deve-se ressaltar que no caso das amostras coletadas a partir das misturas com o resíduo Cu-Ni foram realizados apenas dois ensaios. O primeiro contendo 4 briquetes: as amostras CUNI800, CUNI500, CUNI300 e CUNI200 - e o segundo contendo 3 briquetes: CUNI100, CUNI050 e CUNI025. Os briquetes foram posicionados no

interior de um cadinho de alumina forrado com farinha em forma de pó. A fim de se determinar o peso da carga, cada um dos briquetes foi pesado em balança digital.

Para o caso das experiências efetuadas com as misturas adicionadas do resíduo Cd-Pb foram acomodados 4 briquetes de mesma composição para cada ensaio com o intuito de se obter uma quantidade maior de material condensado no “dedo-frio”. Além disso, pôde-se avaliar individualmente a composição dos subprodutos volatilizados por cada mistura.

Tabela 18 – Nomenclatura dos subprodutos, provenientes da clinquerização das misturas, condensados no “dedo-frio”.

Material condensado das misturas com resíduo Cd-Pb		Material condensado das misturas com resíduo Cu-Ni	
<i>% resíduo</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>% resíduo</i>	<i>Nomenclatura</i>
0,25	DP025	0,25	DC002
0,50	DP050	0,50	
1,00	DP100	1,00	
2,00	DP200	2,00	DC001
3,00	DP300	3,00	
5,00	DP500	5,00	
8,00	DP800	8,00	

4.1 Análise química e Difração de raios-X

Análise química

A análise química dos produtos obtidos a partir da simulação do processo de clinquerização envolveu várias técnicas, dependendo principalmente da quantidade de material coletado e dos elementos a serem analisados. As técnicas utilizadas foram: fluorescência de raios-X, espectrometria de absorção atômica e análise por micro-

regiões por EDS (dispersão de energia). Além destas análises também foi utilizada a difração de raios-X para a determinação da mineralogia de alguns produtos. A Tabela 19 especifica qual ou quais técnicas foram adotadas para cada uma das amostras.

Tabela 19 – Técnica utilizada para determinação da composição elementar dos produtos obtidos após a clinquerização.

Material	Técnica utilizada			
	Fluorescência de raios-X	Espectrometria de absorção atômica	EDS	Difração de raios-X
CP025	✓	✓		
CP050	✓	✓		
CP100	✓	✓		
CP200	✓	✓		
CP300	✓	✓		
CP500	✓	✓		
CP800	✓	✓		
CC025	✓			
CC050	✓			
CC100	✓			
CC200	✓			
CC300	✓			
CC500	✓			
CC800	✓			
DP025			✓	
DP050			✓	
DP100			✓	
DP200			✓	
DP300	✓			✓
DP500	✓			✓
DP800	✓			✓
DC001	✓			
DC002	✓			

Difração de raios-X

Os experimentos utilizando a técnica de difração de raios-X foram efetuados com um difratômetro vertical com radiação de $\text{Cu-K}\alpha$. O resultado obtido surge na forma de uma tabela que contém a intensidade de picos de difração relacionados aos correspondentes ângulos nos quais surgem interferências construtivas a partir da incidência do feixe. Com estes dados, constrói-se um gráfico onde observa-se um mapa dos picos de difração. A partir daí, a lei de Bragg permite, sabendo-se o comprimento de onda do feixe incidente, que se determine os espaçamentos interplanares (d) das reflexões correspondentes às fases incididas pela radiação, como pode ser observado na Figura 12. As reflexões são determinadas pelos índices (hkl). Portanto, a presença de uma determinada fase é percebida através da comparação dos valores de espaçamento entre planos obtidos pela lei de Bragg com os listados em cartões padronizados (J.C.P.D.S)⁷⁴.

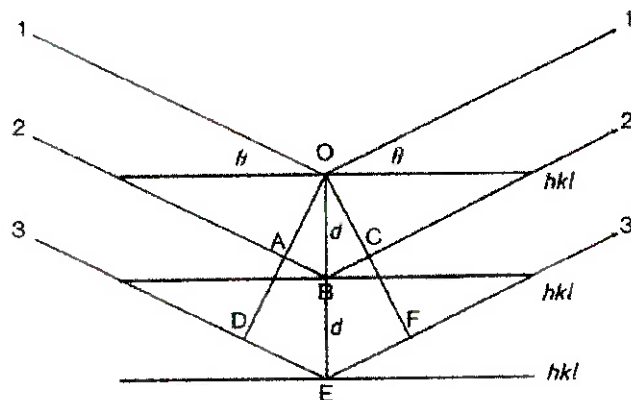


Figura 12 – Difração dos raios-X nos planos de uma estrutura cristalina.

No caso, foi utilizado o software IDENTIFY da empresa Philips para que se efetuasse a comparação entre os padrões J.C.P.D.S e os espectros obtidos. Este

programa apresenta uma prévia das fases mais prováveis presentes no espectro, sendo a partir destas selecionadas as respostas mais coerentes, a critério do usuário.

4.2 Ensaios de lixiviação/solubilização

Os ensaios de lixiviação seguiram os procedimentos descritos pela norma brasileira de lixiviação de resíduos, NBR-10005⁷⁵. Para tanto, foi executada uma moagem das amostras clínquerizadas e pesados 100g de cada uma das misturas. Cada ensaio foi realizado num recipiente contendo água deionizada na proporção de 16:1, ou 1600 ml de água. Também foi preparada uma solução de ácido acético 0,5 N para ser utilizada no controle do pH durante o experimento. As amostras foram submetidas à agitação, imposta por agitadores magnéticos durante todo o decorrer do ensaio. O pH inicial foi ajustado para um valor maior ou igual a $5,0 \pm 0,2$ através da adição do ácido acético 0,5 N, anotando-se o volume de adição inicial. Durante o transcorrer do ensaio, o pH das amostras foi sendo medido em tempos determinados e ajustado sempre para valores que não ultrapassassem $5,0 \pm 0,2$, anotando-se sempre os volumes parciais de ácido adicionados. O volume máximo de ácido acético a ser adicionado, imposto pela norma é de 4 ml/g de amostra, ou 400ml, não podendo ser ultrapassado mesmo que o pH não chegue ao valor determinado. Ao final de 24 horas de ensaio, mede-se o pH em intervalos de 1 hora até que se completem 28 horas ou não haja mais variação sensível deste parâmetro. Este ajuste também é feito com a adição do ácido. Caso houvesse alguma amostra em que não tivesse sido adicionada a quantidade máxima de ácido, deveria ser adicionada água deionizada na proporção:

$$m \text{ (água deionizada)} = 4 \times \text{massa da amostra} - \text{Volume ácido acético adicionado}$$

Contudo, em todos os ensaios o volume máximo de ácido adicionado foi atingido. A Tabela 36, explicitada no Anexo 1, mostra as medidas efetuadas durante os ensaios de lixiviação feitos com as amostras contendo adições do resíduo Cd-Pb, no caso 7 amostras. Foi realizado apenas um ensaio com amostras contendo adição do resíduo Cu-Ni, a amostra com teor mais elevado CC800, com 8%. Este procedimento foi diferenciado já que, para o caso do resíduo Cd-Pb, a análise teve que avaliar as presenças dos elementos Cd e Pb, cuja restrição determinada pela norma¹ é bem maior que a dos elementos analisados na CC800, que foram o Cu e o Ni.

Os ensaios de solubilização não foram efetuados primeiramente porque a quantidade de amostra necessária para a sua execução conforme a norma NBR-10006⁷⁶ não era suficiente em nenhum dos casos. Contudo, como os resultados referentes aos ensaios de lixiviação revelaram níveis algumas ordens de grandeza abaixo dos limites tolerados pela norma, os ensaios de solubilização tornam-se menos críticos.

Resultados e Discussões

1 Caracterização da farinha

1.1 Análise granulométrica

A Tabela 20 mostra as peneiras utilizadas para o ensaio, além das quantidades retidas e porcentagens retidas acumuladas.

Tabela 20 - Resultados da análise granulométrica da farinha

Abertura (mm)	Abertura (#)	Quantidade retida (g)	% retida	% retida acumulada
+ 0,106	150	15,87	16,01	16,01
- 0,106 + 0,075	-150 +200	9,19	9,27	25,28
- 0,075 + 0,053	-200 +270	44,30	44,69	69,97
-0,053 + 0,045	-270 +325	25,90	26,13	96,10
- 0,045 +0,037	-325 +400	0,69	0,70	96,80
- 0,037	-400	3,18	3,20	100,00

1.2 Análise química

A composição da farinha, obtida por meio de espectrometria de absorção atômica, tomando-se como base os elementos puros, é mostrada na Tabela 21. Nota-se a presença de certa quantidade de Ni e de uma quantidade reduzida (traços) de Pb na própria matéria-prima, o que pode afetar as análises com relação à incorporação destes elementos ao clínquer.

Tabela 21 - Análise química por absorção atômica da farinha.

Elemento	Teor (%)
Al	1,45
Ca	25,30
Fe	1,18
Si	6,75
Mg	1,74
Cr	21,0 ppm
Ni	57,7 ppm
Zn	41,7 ppm
Cd	n.d.
Pb	<<

1.3 Análise térmica

A Figura 13 ilustra a curva DTA referente ao aquecimento da farinha Itambé. Foram identificados picos endotérmicos às temperaturas de 70,3 ; 798,1 ; 901,0 ; 1330,5 e 1352,1°C e picos exotérmicos a 326,3 ; 491,2 ; 567,1 e 1280,5°C. O pico que ocorre a 70,3°C refere-se à reação endotérmica de perda de água livre. Já a reação exotérmica referente à temperatura de 567,1°C pode ser associada à decomposição da caulinita, como visto por Ramachandran⁷⁷. Às temperaturas de 798,1 e 901,0°C ocorrem dois picos endotérmicos que são relacionados respectivamente às decomposições do carbonato de magnésio ($MgCO_3$) e do carbonato de cálcio ($CaCO_3$). Os três picos identificados a seguir são referentes às reações de clinquerização. A 1280,5°C ocorre a reação exotérmica de formação da belita (C_2S), seguida da formação da fase líquida que é evidenciada pelo pico endotérmico na temperatura de 1330,5°C. A presença desta fase

líquida é essencial para que o C_2S reaja com o CaO livre na reação de formação da alita (C_3S) que ocorre como indicada pelo pico endotérmico obtido a $1352,1^{\circ}C^{14}$.

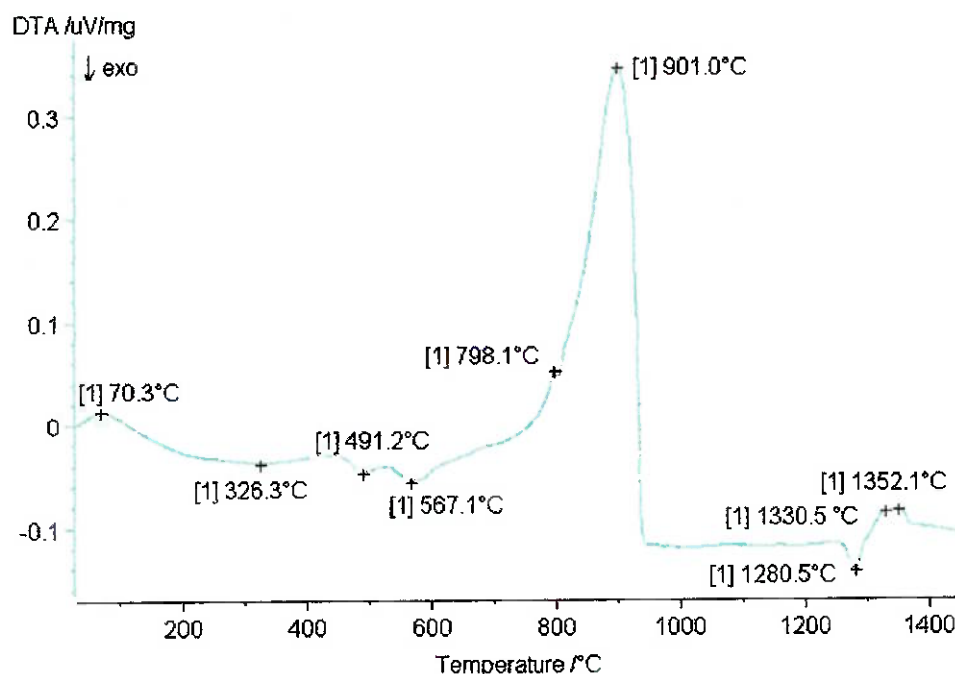


Figura 13 – Curva de DTA da farinha Itambé.

A Figura 14 mostra a curva referente à perda de massa obtida pelo ensaio termogravimétrico (TG) e sua respectiva derivada (DTG), durante o aquecimento da farinha. Foram evidenciados 4 eventos parciais de perda de massa: 1,17% ; 4,78% ; 29,54% e 0,74%, totalizando uma perda de 36,23% ao longo de todo o processo de clínquerização. A derivada mostra que as taxas máximas de decomposição ocorrem às temperaturas de $795,5^{\circ}C$ e $899,5^{\circ}C$, correspondendo às reações envolvendo o $MgCO_3$ e o $CaCO_3$.

Pode-se associar a primeira perda de massa (1,17%) à evaporação tanto da água livre quanto da água estrutural. No caso da último decréscimo de massa (0,74%), o evento associado refere-se à volatilização dos haletos presentes¹⁷. Já o caso das perdas referentes ao segundo (4,78%) e ao terceiro (29,54%) eventos podem ser relacionadas

respectivamente às decomposições dos carbonatos de magnésio e de cálcio. Contudo, não se pode deixar de considerar que estas reações se sobrepõem, ocorrendo quase que simultaneamente. Deste modo, o valor obtido para a perda de massa referente à reação de decomposição do MgCO_3 pode estar contabilizando uma parte da perda devida à decomposição do CaCO_3 , prejudicando as duas medidas.

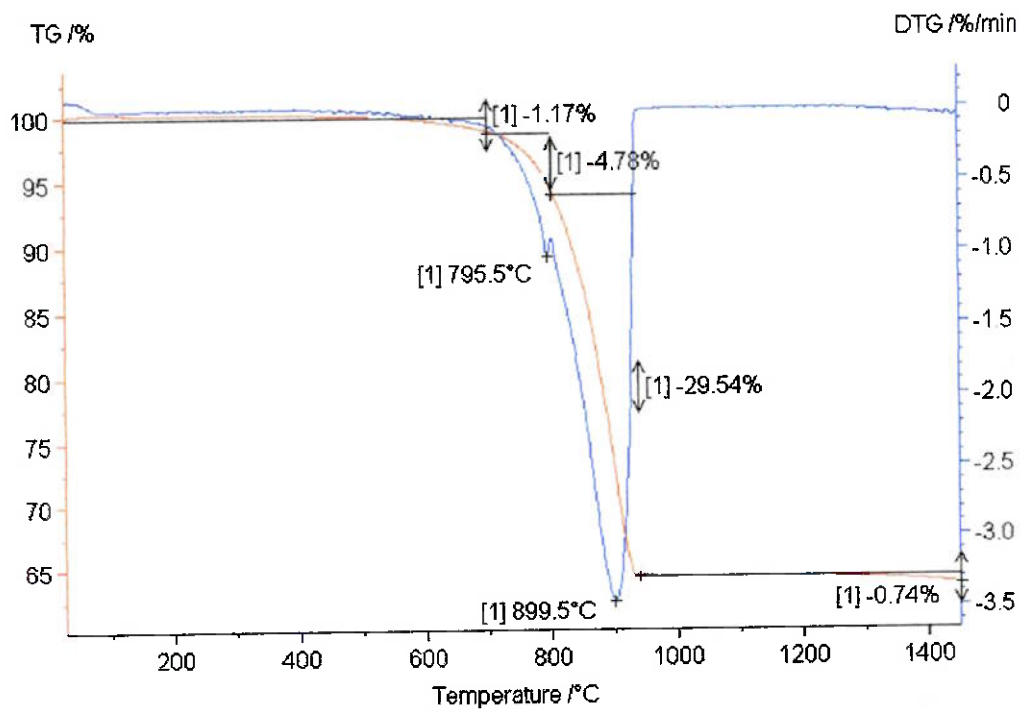


Figura 14 – Curva de TG/DTG da farinha Itambé.

2 Caracterização dos resíduos

2.1 Análise granulométrica

Resíduo Cd-Pb

A Tabela 22 mostra as peneiras utilizadas para o ensaio, além das quantidades retidas e porcentagens retidas acumuladas para o caso do resíduo Cd-Pb.

Tabela 22 - Resultados da análise granulométrica do resíduo Cd-Pb.

Abertura (mm)	Abertura (#)	Quantidade retida (g)	% retida	% retida acumulada
+ 0,106	+150	103,85	56,07	56,07
-0,106 +0,075	-150 +200	17,59	9,50	65,57
-0,075 +0,053	-200 +270	50,57	27,29	92,86
-0,053 +0,045	-270 +325	10,37	5,60	98,46
-0,045 +0,037	-325 +400	1,92	1,04	99,50
-0,037	-400	0,93	0,50	100,00

Resíduo Cu-Ni

A Tabela 23 mostra as quantidades retidas e porcentagens retidas acumuladas para as peneiras que foram utilizadas no ensaio com o resíduo Cu-Ni. As aberturas usadas foram diferentes das anteriores, já que a distribuição granulométrica apresentou-se muito concentrada nas peneiras mais grossas. Portanto, foram utilizadas peneiras com maiores aberturas para que pudesse ser especificada mais corretamente a granulometria do resíduo.

Tabela 23 - Resultados da análise granulométrica do resíduo Cu-Ni.

Abertura (mm)	Abertura (#)	Quantidade retida (g)	% retida	% retida acumulada
+ 0,710	+24	10,80	11,23	11,23
-0,710 +0,300	-24 +50	16,06	16,70	27,93
-0,300 +0,150	-50 +100	18,12	18,84	46,77
-0,150 +0,106	-100 +150	15,85	16,48	63,25
-0,106 +0,075	-150 +200	8,38	8,71	71,96
-0,075 +0,053	-200 +270	8,67	9,01	80,97
-0,053	+270	18,30	19,03	100,00

Pode-se perceber que a diferença entre as granulometrias de ambos os resíduos e a matéria-prima (farinha) é muito grande. Com isso, torna-se bastante difícil evitar a segregação dos componentes na mistura a ser feita. Contudo, como descrito anteriormente, as misturas foram preparadas no interior de um moinho de bolas, para que se garantisse a melhor homogeneização possível.

2.2 Ensaio higroscópico

Resíduo Cd-Pb

A fim de se estabelecer uma curva correspondente ao comportamento do resíduo frente a secagem, colocou-se uma amostra de resíduo úmido sobre um vidro de relógio pesando-se a massa inicial de lodo. A massa inicial pesada em balança analítica foi de 40,40 g. O ensaio de secagem teve a duração aproximada de 32 horas e os resultados estão expressos na Figura 15. Analisando-se os resultados pode-se concluir que o tempo

aproximado de secagem do resíduo Cd-Pb é de 600 minutos e que o máximo de umidade que ele perdeu a 60° C foi cerca de 6,21%, referente à perda de água livre.

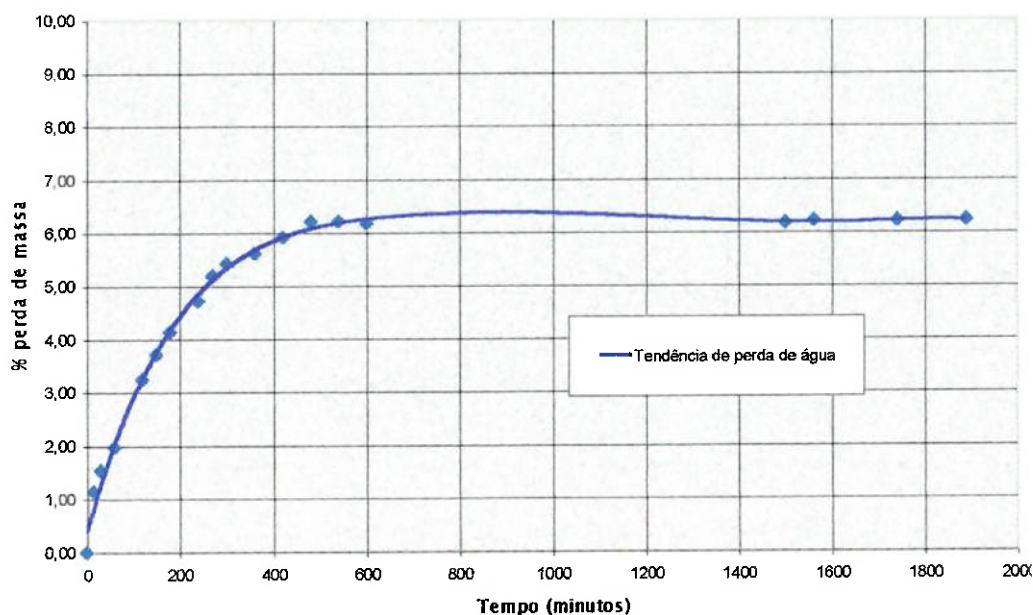


Figura 15 - Curva de secagem do resíduo Cd-Pb (60°C)

As medidas para verificação da capacidade de absorção de água por parte do resíduo Cd-Pb previamente seco acusaram uma massa inicial de 38,12g. O ensaio teve a duração aproximada de 14.000 minutos e através da observação da Figura 16 pode-se concluir que o resíduo Cd-Pb não apresenta comportamento higroscópico, já que a absorção de água durante este intervalo de tempo chegou a apenas cerca de 2,44% da massa inicial de resíduo.

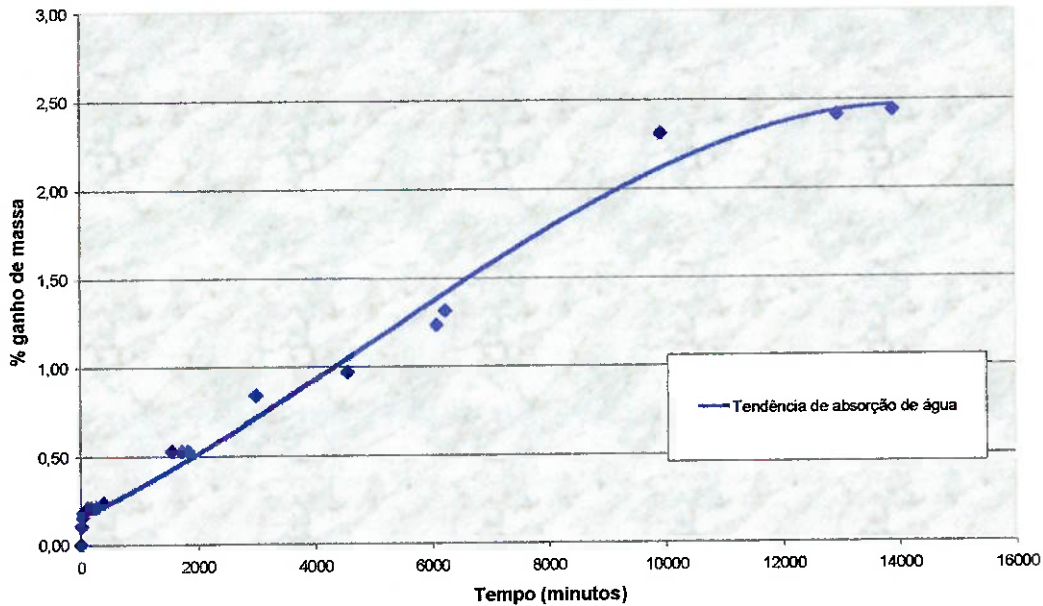


Figura 16 - Curva de absorção de água do resíduo Cd-Pb seco (temperatura ambiente).

Resíduo Cu-Ni

Para que pudesse determinar-se o tempo de secagem do resíduo Cu-Ni, pesou-se 99g da lama sobre um vidro de relógio de massa conhecida. A seguir, ambos foram colocados na estufa a uma temperatura de 60° C, pesando-se o conjunto a intervalos de aproximadamente 1 hora até que se atingisse uma estabilização das medidas. A duração do ensaio foi de cerca de 30 horas. Analisando-se a Figura 17, onde estão contidos os valores de perda de massa em função do tempo, conclui-se que o tempo aproximado de secagem do resíduo Cu-Ni é de 900 minutos e que a água livre é responsável por cerca de 60% do peso inicial da lama. Pode-se observar que comparativamente ao resíduo Cd-Pb, o resíduo Cu-Ni apresenta-se muito mais úmido. Isto talvez deva-se ao próprio processamento que originou a lama, ou a uma etapa de secagem menos eficiente.

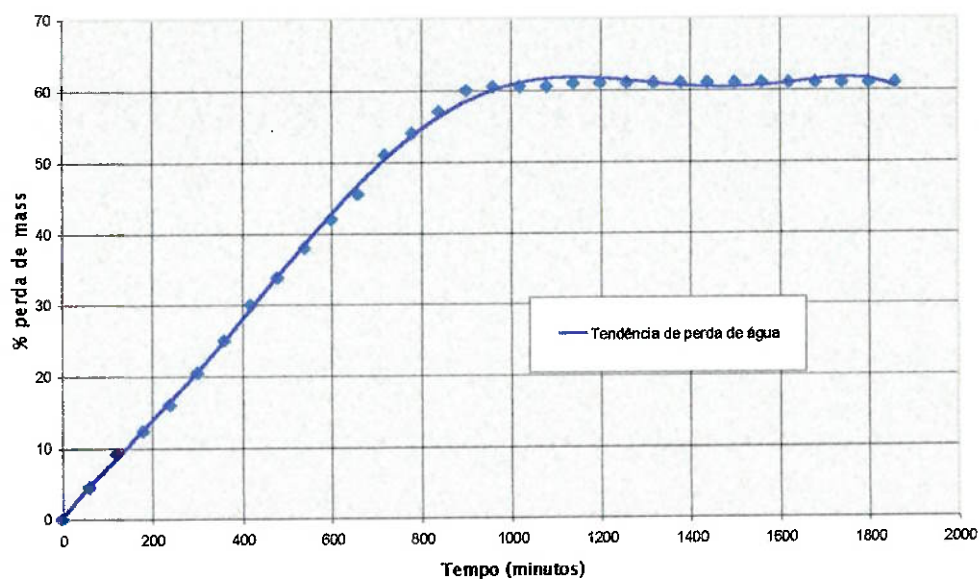


Figura 17 - Curva de secagem do resíduo Cu-Ni (60°C)

A capacidade de absorção de água por parte do resíduo Cu-Ni previamente seco em estufa foi analisada colocando-se sobre o vidro de relógio uma massa inicial de 11,20g. A duração aproximada do ensaio foi de 12.000 minutos. Através da observação da Figura 18 pode-se concluir que o resíduo Cu-Ni não apresenta comportamento higroscópico, apesar da absorção de água durante este intervalo de tempo chegar a cerca de 6,43% da massa inicial de resíduo, valor relativamente superior ao resíduo Cd-Pb.

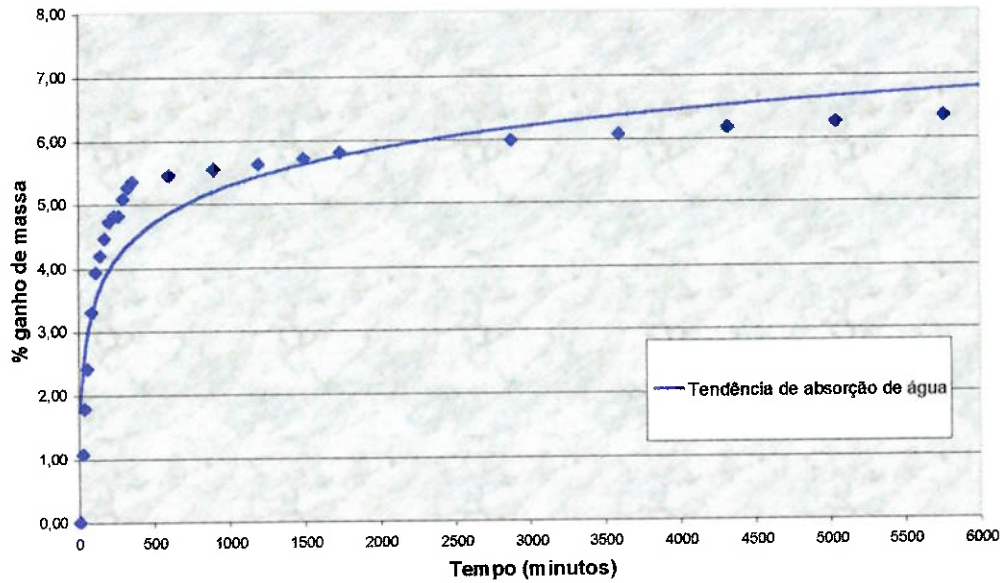


Figura 18 - Curva de absorção de água do resíduo Cu-Ni seco (temperatura ambiente).

2.3 Análise química

Resíduo Cd-Pb

A análise química do resíduo Cd-Pb, puro, está apresentada na Tabela 24. Pode-se constatar a presença dos metais pesados a serem analisados neste caso, cádmio e chumbo. Outros metais presentes, como o Cu e o Ni também serão alvos de especial atenção, já que também serão analisados para termos de comparação com os resultados obtidos a partir do estudo do lodo Cu-Ni, mais rico nestes metais.

Tabela 24 - Composição do resíduo Cd-Pb. Análise química por fluorescência de raios-X.

Elemento	Quantidade	Unidade
Alumínio	< 5	ppm
Arsênio	< 0,01	ppm
Bário	< 5	ppm
Cádmio	26	ppm
Cálcio	15,00	%
Chumbo	15,5	ppm
Cianetos	< 1	ppm
Cloretos	140	ppm
Cobre	0,18	%
Cromo total	0,54	%
Cromo VI	23,7	ppm
Enxofre total	3,16	%
Ferro	9,37	ppm
Fósforo total	< 5	ppm
Magnésio	0,85	%
Níquel	947	ppm
Potássio	107	ppm
Sílica	12,4	%
Sódio	0,11	%
Zinco	0,22	%

Além da análise por fluorescência de raios-X, também foi efetuada uma contra-prova a fim de se determinar a quantidade, de uma forma mais precisa, de alguns dos elementos presentes no lodo. Atenção maior foi dada então aos teores de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, que foram obtidos através da técnica de espectrometria de absorção atômica. Os valores referentes a estas quantidades estão expressos na Tabela 25. Esta análise foi considerada a de maior confiabilidade.

Tabela 25 - Resultados da análise química por espectrometria de absorção atômica do resíduo Cd-Pb.

Elemento analisado	Teor (ppm)
Cd	50
Cu	9635
Ni	7482
Pb	30
Zn	3000

Resíduo Cu-Ni

A análise química do resíduo Cu-Ni, realizada por fluorescência de raios-X, está explicitada na Tabela 26. Nota-se uma presença elevada dos elementos de restrição, cobre e níquel, além de alguns outros metais pesados em menor quantidade. A presença de elementos como o Ca e outros que são tipicamente componentes da matéria-prima de produção do clínquer é explicada pela inclusão destes agentes durante o processo de geração do lodo galvânico. O mesmo pode ser notado no caso do resíduo Cd-Pb.

Tabela 26 - Composição do resíduo Cu-Ni.

Elemento	Quantidade (%)	Elemento	Quantidade (%)
Ca	43,187	Sr	0,207
Si	9,022	Ti	0,154
Mg	2,770	Cr	0,144
Cu	2,410	P	0,127
Al	2,331	Sn	0,119
Fe	1,877	Mn	0,081
Ni	1,220	Zn	0,034
S	0,780	Zr	0,016
K	0,594	Cl	0,013

2.4 Análise térmica

Resíduo Cd-Pb

No ensaio de DTA do lodo Cd-Pb, mostrado na Figura 19, foram identificados 5 picos endotérmicos nas temperaturas de 106,1; 142,6; 747,6; 984,5 e 1047,5°C e 1 pico exotérmico a 352,0°C. Além disso foram encontradas duas reações cujo caráter não foi identificado às temperaturas de 224,5 e 306,6°C.

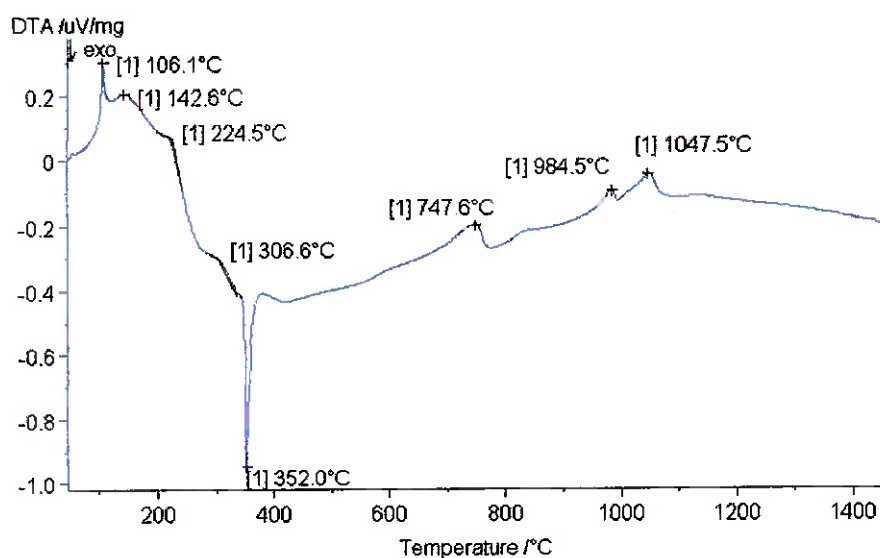


Figura 19 - Curva de DTA do resíduo Cd-Pb puro.

A Figura 20 mostra os resultados referentes aos ensaios de termogravimetria, TG e a respectiva derivada, DTG. A curva de TG evidencia as perdas de massa referentes a diversos eventos, resultando na perda total de massa do resíduo Cd-Pb de 35,82%. Já a DTG mostra as temperaturas referentes aos pontos onde ocorreram as máximas taxas de decomposição durante o aquecimento do lodo. A perda de massa inicial correspondente ao valor de 5,35% refere-se muito provavelmente à evaporação da água livre, o que pode ser confirmado pela temperatura do pico referente a esta perda, o qual localiza-se à temperatura de 104,9°C.

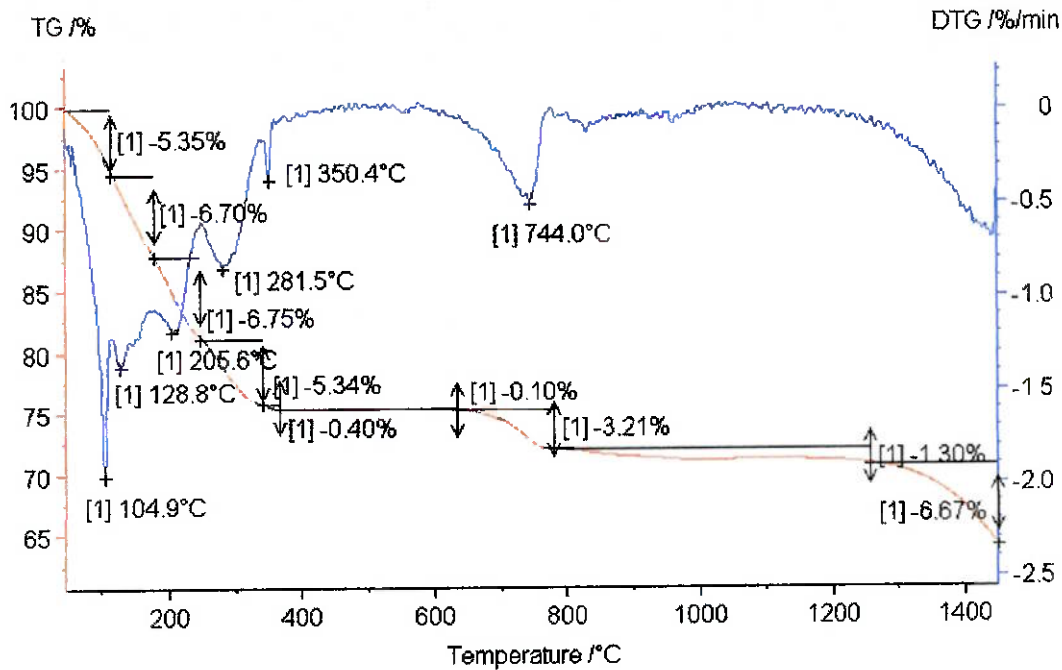


Figura 20 - Curva de TG/DTG do resíduo Cd-Pb puro.

Resíduo Cu-Ni

A Figura 21 mostra a curva de análise térmica diferencial do lodo Cu-Ni. Foram identificados picos endotérmicos às temperaturas de : 183,0 ; 373,9 ; 746,0 ; 1068,3 e 1172,1°C. Os picos exotérmicos foram observados a : 311,7 ; 1298,3 e 1427,3°C. Devido à grande diversidade de elementos presentes no lodo denominado Cu-Ni, torna-se difícil estabelecer-se a quais reações correspondem estes picos.

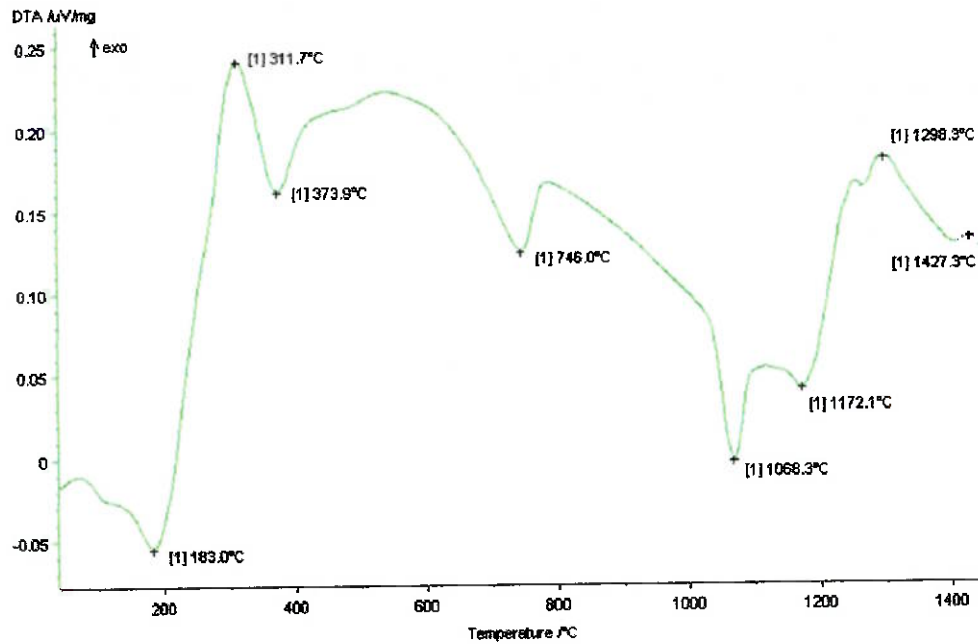


Figura 21 - Curva de DTA do resíduo Cu-Ni puro.

Já as curvas correspondentes às perdas de massa (TG), bem como sua respectiva derivada (DTG), estão explicitadas na Figura 22. A perda de massa total durante o aquecimento foi de 30,88%, considerando-se todos os eventos parciais. A perda de massa inicial (17,28%) deve se referir à evaporação da água livre e da água de cristalização. Contudo, alguma outra reação também pode estar ocorrendo simultaneamente a essa evaporação, visto que existem picos intermediários dentro do intervalo referente a esta perda de massa.

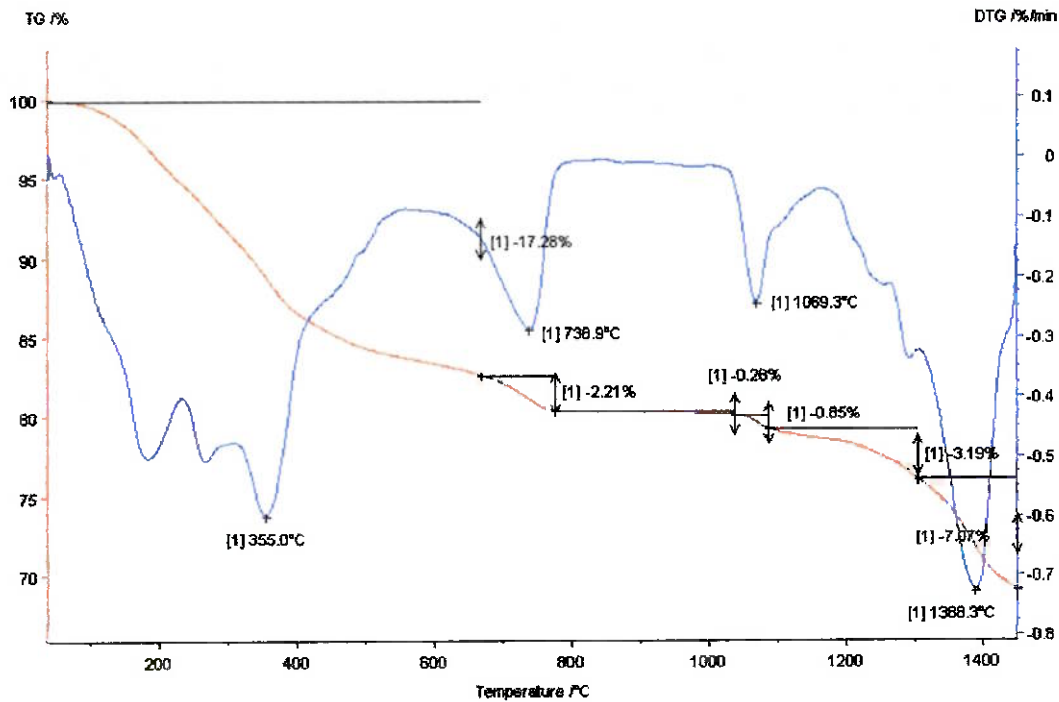


Figura 22 - Curva de TG/DTG do resíduo Cu-Ni puro.

2.5 DTA acoplada a espectrômetro de massa

Resíduo Cd-Pb

No ensaio do lodo Cd-Pb, foram analisadas as evoluções de possíveis gases provenientes do aquecimento até cerca de 1450°C. Foram impostos aos testes dois tipos de atmosferas, o ar sintético e o argônio. A Figura 23 mostra a curva referente à evolução do CO₂ sob atmosfera de ar sintético. A máxima pressão parcial atingida pelo gás coincide com as temperaturas referentes às decomposições dos carbonatos (CaCO₃ e MgCO₃). O fenômeno pode então ser associado à reação endotérmica que apresenta um pico à temperatura de 984,5°C, mostrada na Figura 19, relativa ao aquecimento do lodo Cd-Pb puro. Esta reação pode ser decorrente portanto, da decomposição do CaCO₃ ou do MgCO₃, já que tanto o Ca quanto o Mg estão presentes na composição do lodo.

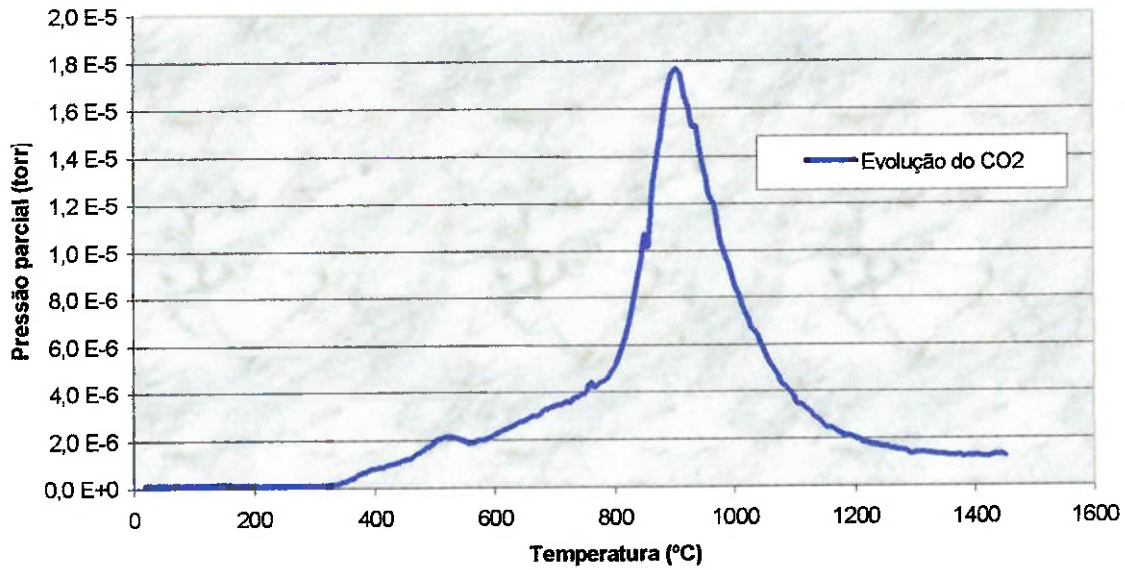


Figura 23 – Curva correspondente à evolução do gás CO_2 durante aquecimento até 1450°C do lodo Cd-Pb puro. Atmosfera: ar sintético. DTA acoplada a espectrômetro de massa.

A Figura 24 também corresponde à evolução do CO_2 , contudo a atmosfera utilizada é o argônio. Os resultados são similares ao caso do ar sintético.

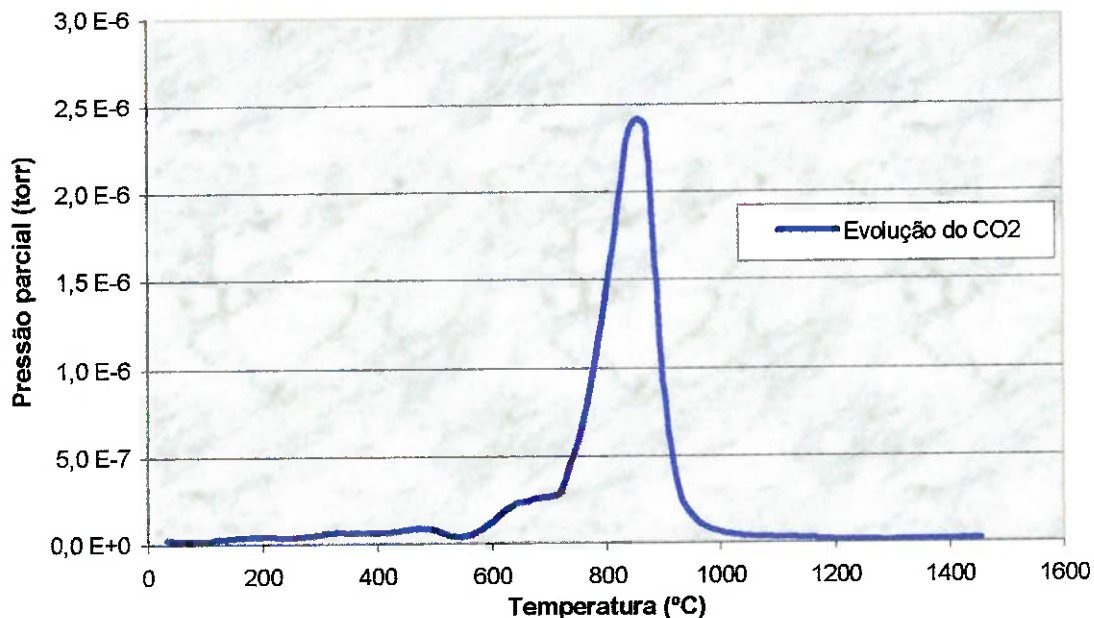


Figura 24 - Curva correspondente à evolução do gás CO_2 durante aquecimento até 1450°C do lodo Cd-Pb puro. Atmosfera: argônio. DTA acoplada a espectrômetro de massa.

A perda de água por meio de vaporização pode ser observada na Figura 25, onde as pressões parciais são mais elevadas nos estágios iniciais de aquecimento. Praticamente toda a água é perdida até cerca de 600°C, apesar de ainda existirem perdas até o final do aquecimento do lodo. Os resultados são bastante próximos tanto para a atmosfera de argônio quanto para o ar sintético.

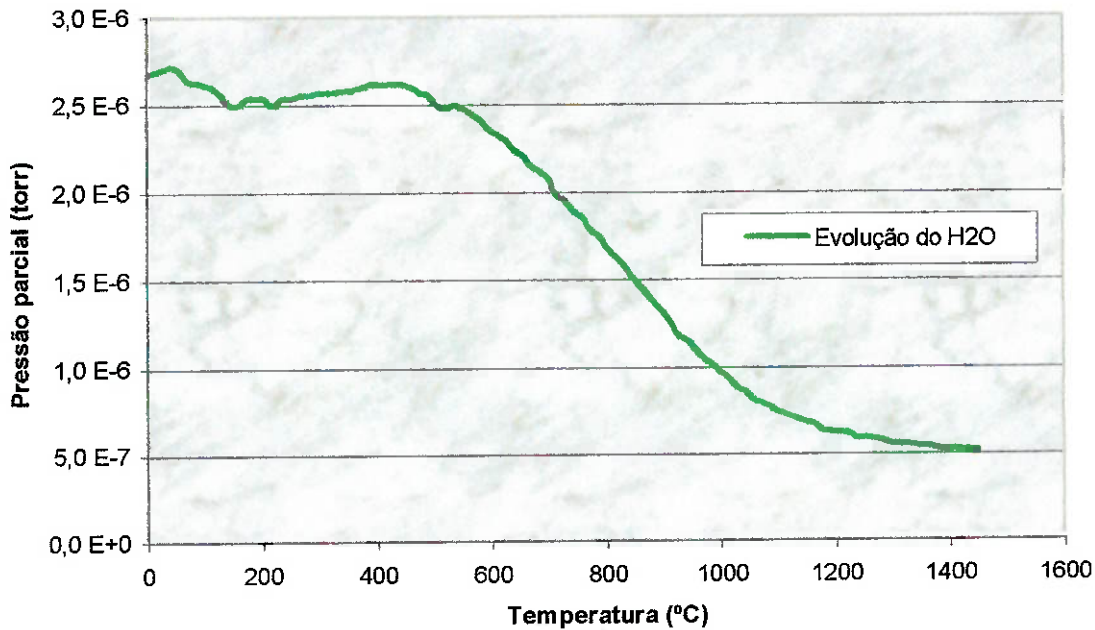


Figura 25 - Curva correspondente à evolução do vapor de água durante aquecimento até 1450°C do lodo Cd-Pb puro. Atmosfera: argônio. DTA acoplada a espectrômetro de massa.

A Figura 26 refere-se à evolução do SO₂ durante o aquecimento do lodo Cd-Pb até cerca de 1500°C. Nota-se que não existe nenhuma presença detectável de SO₂ até a temperatura de 1250°C. A partir daí existe uma evolução bastante aguda do gás. Esta formação pode estar associada à decomposição de algum composto volátil formado anteriormente a estas temperaturas. A presença de enxofre é confirmada pela análise química (Tabela 24). Contudo, a curva de DTA mostrada na Figura 19 não revelou indício de nenhuma reação ocorrendo a estas temperaturas. Por outro lado, a TG (Figura

20) apresenta uma perda de massa bastante significativa no intervalo compreendido entre as temperaturas de 1250 e 1450°C (6,7%).

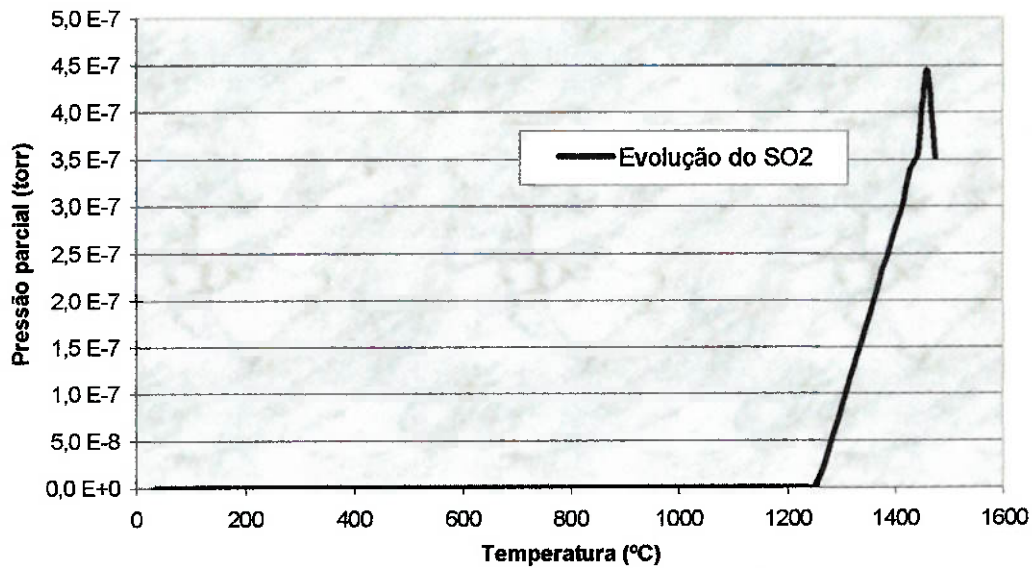


Figura 26 - Curva correspondente à evolução do SO_2 durante aquecimento até 1450°C do lodo Cd-Pb puro. Atmosfera: argônio. DTA acoplada a espectrômetro de massa

3 Caracterização das amostras

3.1 Análise térmica

Resíduo Cd-Pb

As curvas referentes às análises de DTA de todas as amostras com adições crescentes de resíduo Cd-Pb estão ilustradas na Figura 27.

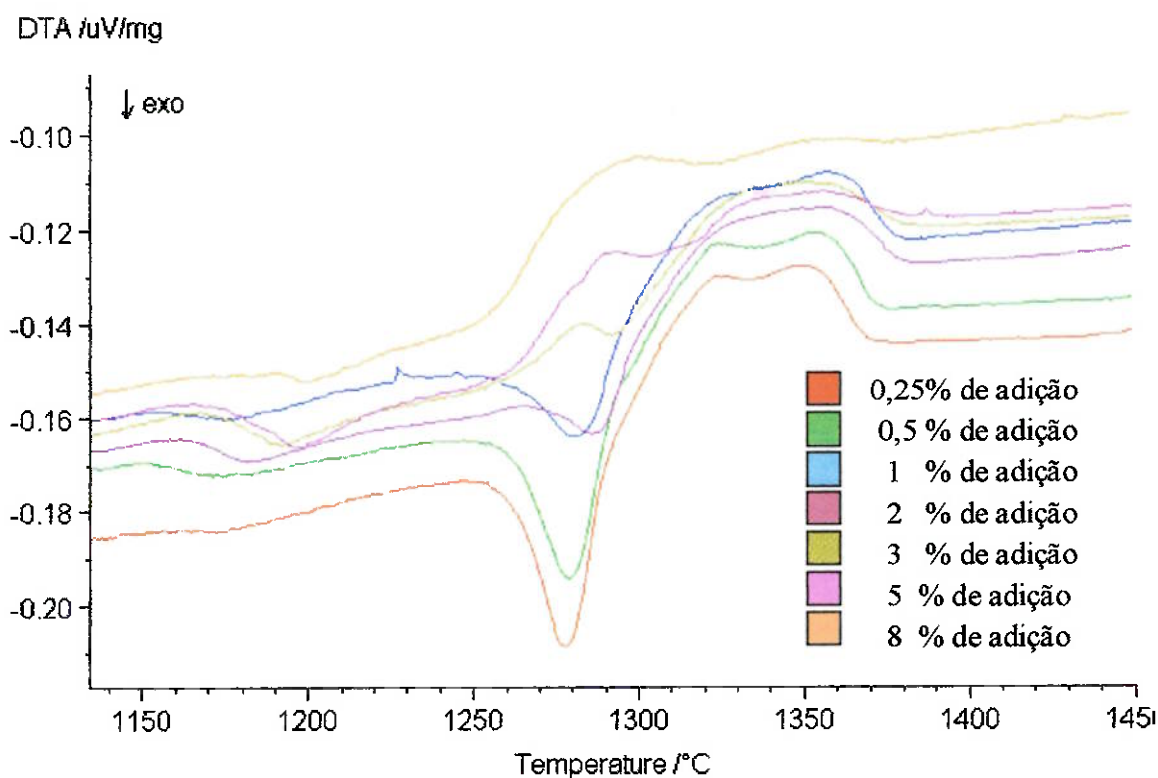


Figura 27 – Curvas de DTA com todas as adições de resíduo Cd-Pb. Detalhe evidenciando as reações de clinquerização-aquecimento.

A curva DTA referente a adição de 1% de lodo Cd-Pb está explicitada na Figura 28. A curva correspondente à clinquerização da farinha pura também está presente na Figura 28 a fim de estabelecer-se a comparação entre ambas. Pode-se notar que as

reações de clinquerização ainda apresentam picos bastante nítidos, revelando também temperaturas próximas às da farinha pura.

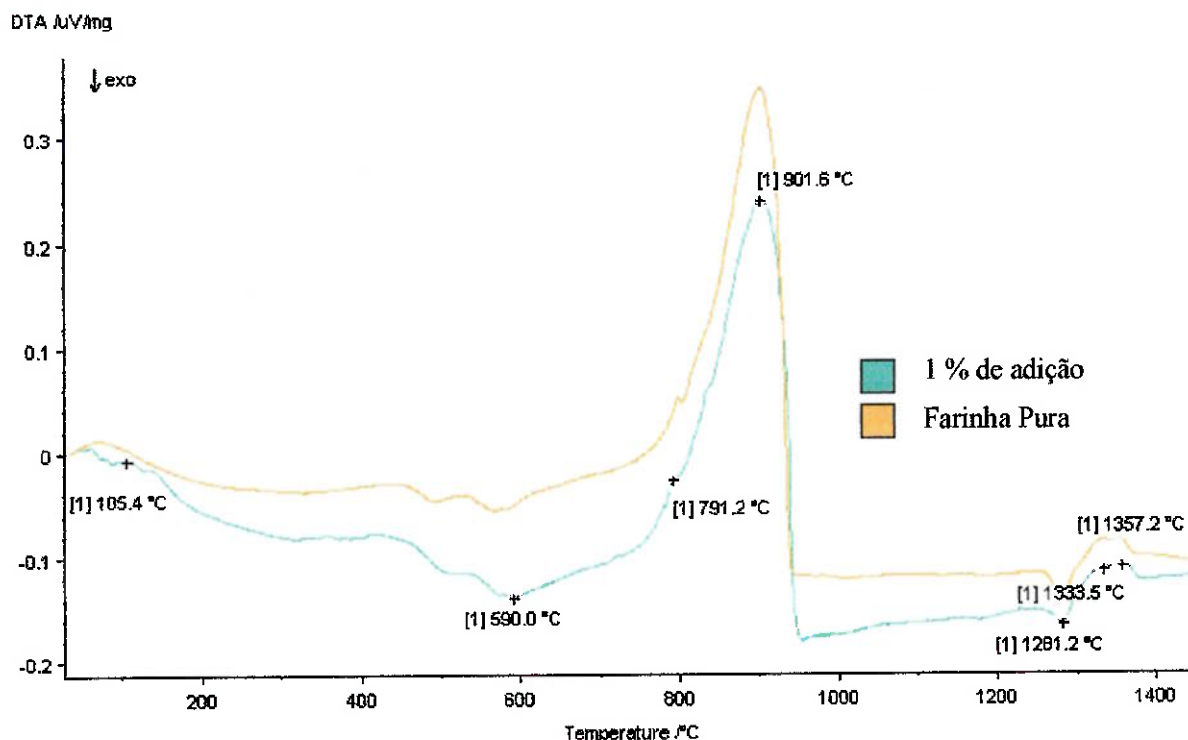


Figura 28 – Curva de DTA da mistura CDPB100 (adição de 1% de lodo Cd-Pb) comparada à curva referente ao aquecimento da farinha pura.

A Figura 29 refere-se às curvas de perda de massa e sua respectiva derivada correspondentes ao aquecimento da amostra CDPB100. Observa-se que as máximas velocidades de decomposição ocorrem às temperaturas de 789,9 e 899,6 °C, referindo-se respectivamente às reações de calcinação do $MgCO_3$ e do $CaCO_3$. Nota-se que, tanto os valores referentes às perdas de massa, quanto às temperaturas, não diferem significativamente dos obtidos para o caso da farinha.

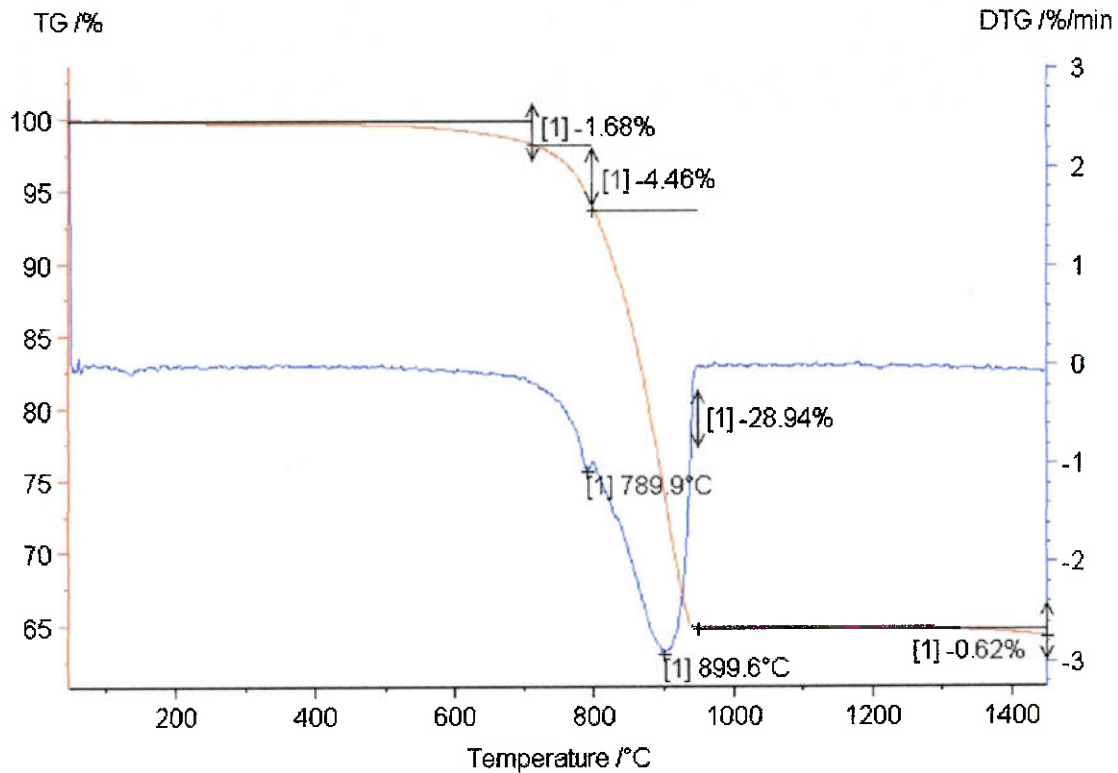


Figura 29 - Curva de TG/DTG da mistura CDPBI00 (adição de 1% de resíduo Cd-Pb).

A Tabela 27 mostra a evolução das temperaturas referentes às reações que ocorrem ao longo do processo de clínquerização das misturas de farinha com adições crescentes do resíduo Cd-Pb. Pode-se notar que para adições de até 3% do contaminante, não existem variações significativas quanto às temperaturas de formação da fase C_2S . Por outro lado, para adições maiores que 1% de lodo à farinha torna-se difícil a diferenciação entre os picos referentes à formação da fase líquida e da alita (C_3S). Estes dados apontam portanto, para a conclusão de que, a partir de adições de 1% do resíduo Cd-Pb, já não se garante que todas as reações de clínquerização estejam ocorrendo devido à necessidade da existência de uma fase líquida como meio para formação do C_3S .

Tabela 27 - Evolução das temperaturas das principais reações de clínquerização. Adições de resíduo Cd-Pb.

Adição	Temperatura (°C)						
	Evaporação	Decomposição da caulinita	Decomposição do MgCO ₃	Decomposição do CaCO ₃	Formação do C ₂ S	Formação da fase líquida	Formação do C ₃ S
<i>Farinha</i>	70,3	567,1	798,1	901,0	1280,5	1330,5	1352,1
0,25%	88,4	590,5	791,8	892,5	1278,2	1323,8	1349,3
0,5%	104,6	568,1	791,4	890,4	1279,3	1324,6	1352,6
1%	105,4	590,0	791,2	901,6	1281,2	1333,5	1357,2
2%	139,5	586,7	791,1	895,6	1285,4		1349,9
3%	139,5	589,4	789,1	890,8	1291,5		1352,5
5%	150,0	591,3	790,4	894,0	1303,0		1355,7
8%	159,1	590,0	793,7	896,9	-		1363,4

Analisando-se a Figura 30 pode-se notar a ausência do pico de reação referente à formação da fase líquida para a adição de 2% do lodo Cd-Pb. A curva correspondente ao aquecimento da farinha pura também é mostrada. A Figura 30 evidencia as reações de clínquerização. A indicação de que a fase líquida não tenha sido formada denota praticamente a impossibilidade de formação da alita (C₃S) que é uma das principais fases constituintes do clínquer. A formação do C₃S se dá primordialmente através da reação entre o CaO e a SiO₂ presente na fase líquida, enriquecida neste componente. A inexistência do líquido dificulta esta reação que poderia ocorrer então somente no estado sólido, o que é bastante improvável, já que depende basicamente da difusão destes elementos, a qual, mesmo às temperaturas de clínquerização é muito lenta.

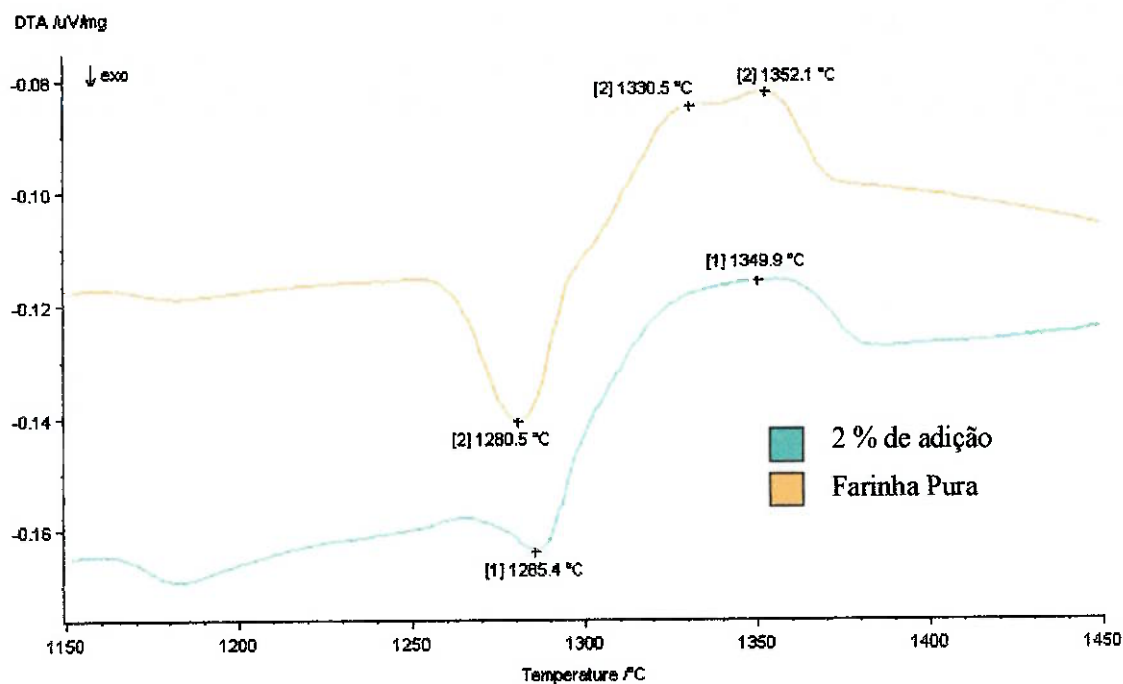


Figura 30 - Curva de DTA da mistura CDPB200 (adição de 2% de lodo Cd-Pb) comparada à curva referente ao aquecimento da farinha pura. Detalhe das reações de clinquerização.

A Figura 31 refere-se às curvas de perda de massa e sua respectiva derivada correspondentes ao aquecimento da amostra CDPB200. Não existem variações significativas quanto às perdas de massa referentes à farinha pura.

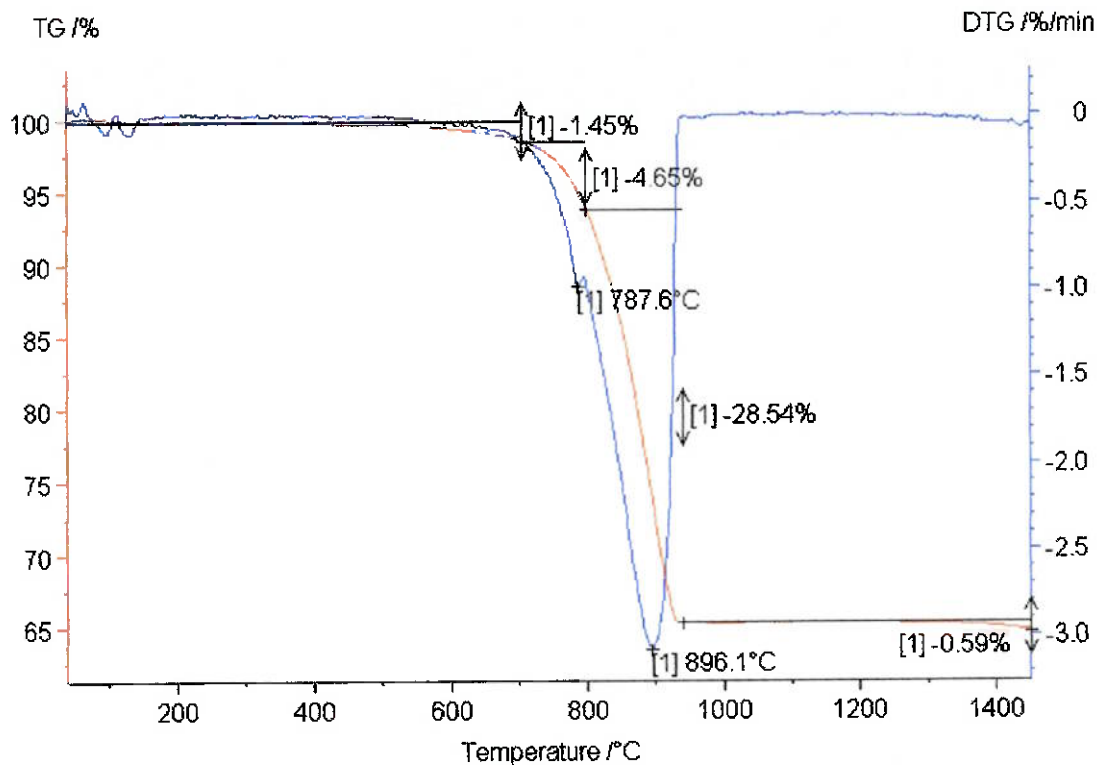


Figura 31 - Curva de TG/DTG da mistura CDPB200 (adição de 2% de resíduo Cd-Pb).

Na Figura 32 pode-se analisar as curvas de DTA correspondentes às misturas com maiores proporções de adição de resíduo Cd-Pb, CDPB500 e CDPB800, comparando-as com a DTA referente ao aquecimento da farinha pura. Os picos relacionados à farinha estão marcados com suas respectivas temperaturas. As marcações nas curvas referentes às misturas também correspondem aos picos de reação que ocorrem durante a clínquerização. Pode-se comparar, a partir da Figura 32, a posição relativa destes picos com relação à matéria-prima pura, ressaltando-se ainda a ausência dos picos de formação da fase líquida tanto para a CDPB500 quanto para a CDPB800.

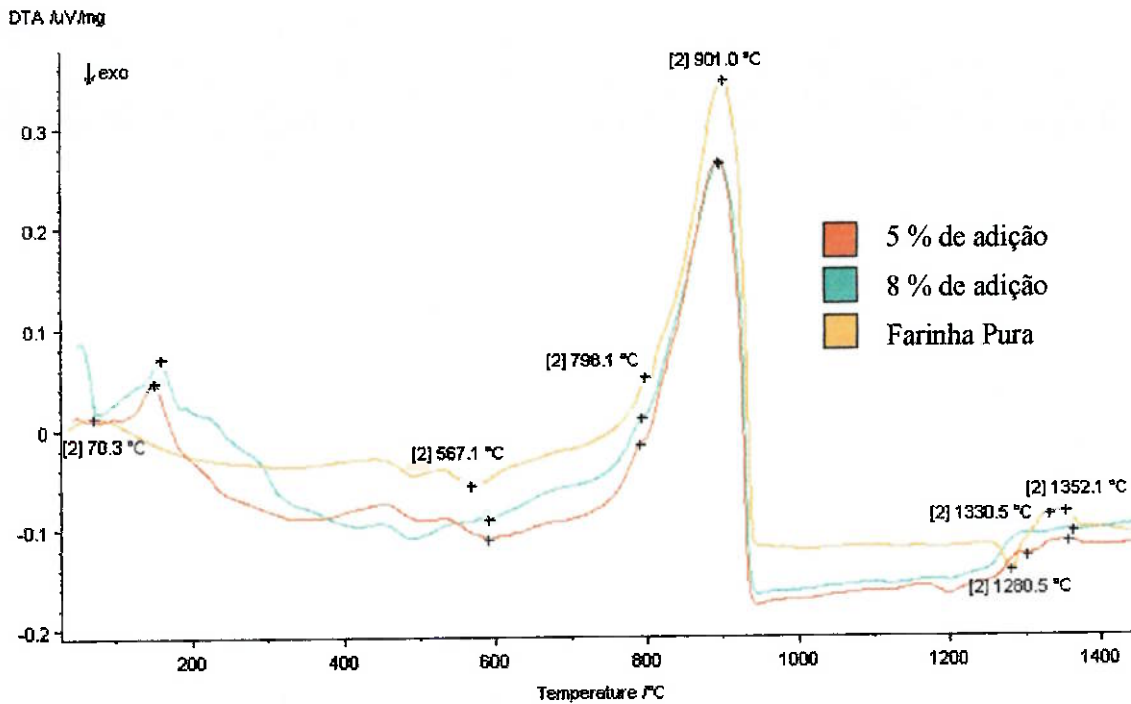


Figura 32 - Curva de DTA das misturas CDPB500 e CDPB800 comparadas à curva referente ao aquecimento da farinha pura

Uma observação mais particularizada a respeito da influência das adições de lodo sobre as reações que ocorrem durante o aquecimento pode ser feita analisando-se as figuras a seguir. A Figura 33 e a Figura 34 mostram como variam as temperaturas de decomposição do CaCO₃ e do MgCO₃, respectivamente, para diferentes teores do resíduo Cd-Pb. Para ambos os casos, os picos referentes às temperaturas de decomposição dos carbonatos das misturas (farinha + resíduo Cd-Pb) apresentam sempre temperaturas inferiores aos picos notados na análise da farinha pura. Pode-se concluir, portanto, que com a adição do lodo Cd-Pb há um decréscimo, ainda que de pequena ordem, das temperaturas de decomposição do CaCO₃ e do MgCO₃, apesar de não poder ser observada uma tendência de queda destas temperaturas com o aumento da adição de lodo. A variação da temperatura de decomposição do CaCO₃ apresenta um desvio padrão de 4,3°C e a variação referente ao MgCO₃ apresenta um desvio de 2,7°C.

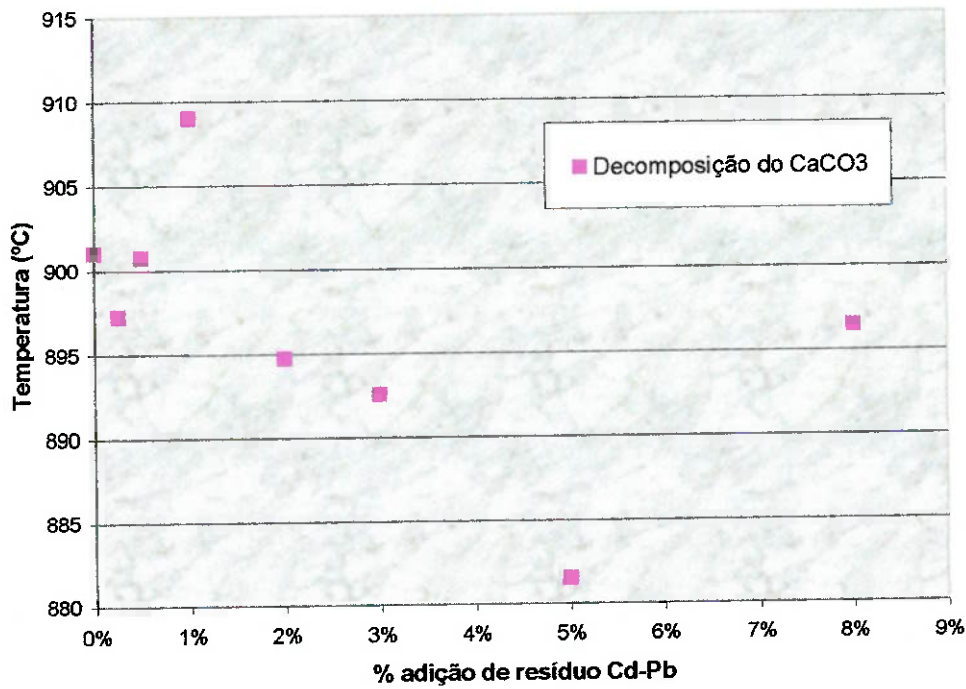


Figura 33 – Influência da adição do resíduo Cd-Pb na temperatura de decomposição do carbonato de cálcio.

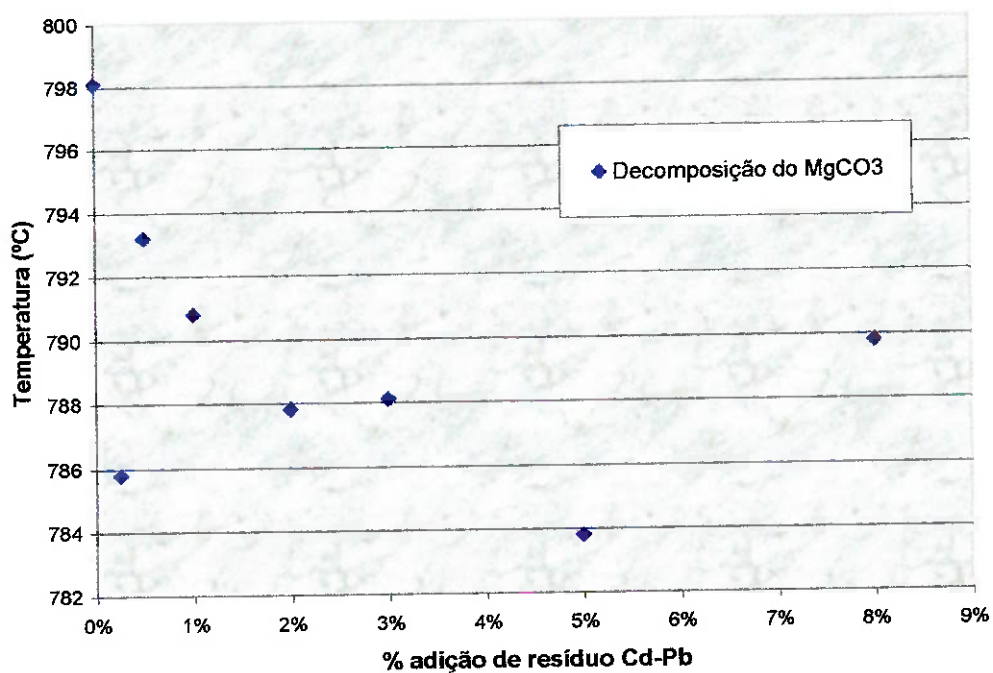


Figura 34 - Influência da adição do resíduo Cd-Pb na temperatura de decomposição do carbonato de magnésio.

A Figura 35 mostra a variação da temperatura de formação da fase C_2S , belita para as várias adições de resíduo Cd-Pb. Desconsiderando-se o valor referente à adição de 8% de lodo, pode-se notar uma tendência de elevação da temperatura de formação da belita com o aumento da porcentagem de resíduo, ao menos até o teor de 5%. O aumento de temperatura é da ordem de 1,8%. Contudo, Barros⁷⁸ constatou decréscimos na temperatura de formação da belita para adições crescentes tanto de PbO quanto de CdO à farinha, que são metais de restrição presentes no lodo Cd-Pb. Estas diferenças podem ser devidas aos teores adicionados destes metais, já que Barros⁷⁸ trabalhou com óxidos puros (adições de 0,05 a 1%) e o presente trabalho utiliza um resíduo que contém teores da ordem de ppm dos elementos Cd e Pb. A presença de outros elementos, como por exemplo o Cr, que proporcionalmente ao seu efeito, apresenta-se em quantidade significativa no lodo Cd-Pb, além do Ca e do Si, podem estar exercendo uma influência muito mais marcante sobre as reações de clínquerização inibindo o efeito destes elementos.

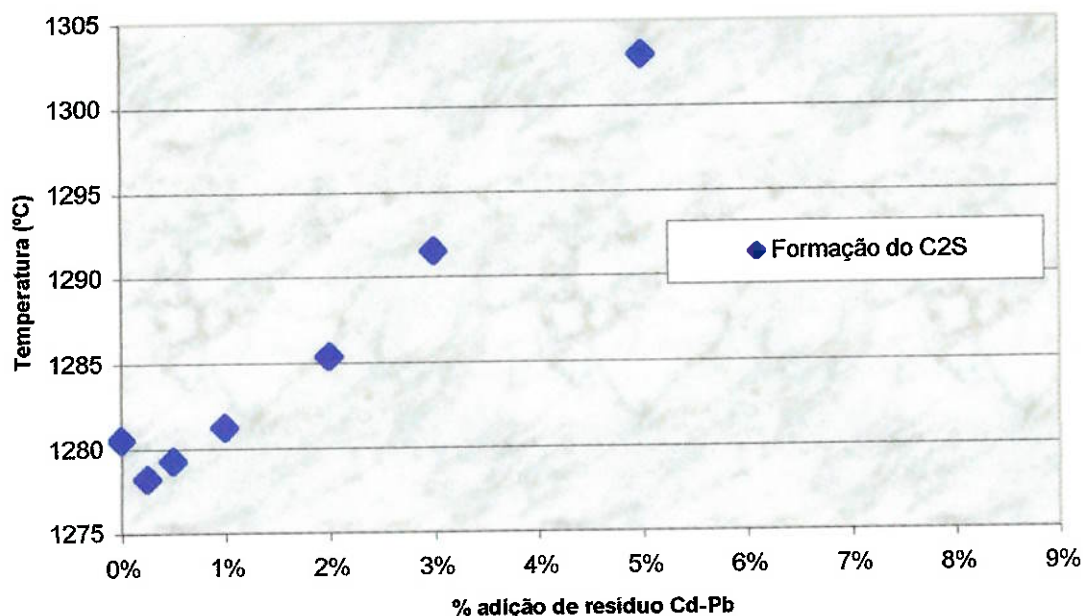


Figura 35 - Influência da adição do resíduo Cd-Pb na temperatura de formação da belita (C_2S).

Já a Figura 36 mostra a evolução tanto da temperatura de formação do C_3S (alita), quanto da fase líquida, durante a clínquerização das misturas adicionadas do resíduo Cd-Pb. As temperaturas referentes à formação da alita apresentam uma certa oscilação dentro de um desvio padrão de $4,6^\circ C$ mas não sugerem nenhuma tendência. Por outro lado, os valores relacionados à reação de formação da fase líquida apresentam uma queda inicial com o aumento da adição do contaminante, comportamento também observado por Barros⁷⁸, apesar da diferença de ordens de grandeza dos teores de Cd e Pb adicionados. Deve-se notar que, como no caso da belita, a influência de outros elementos presentes em quantidades mais significativas no lodo pode estar mascarando algum efeito destes elementos. É importante notar que, para adições maiores que 1%, existem apenas valores referentes a um pico, os quais foram, neste caso, relacionados como relativos à formação da alita.

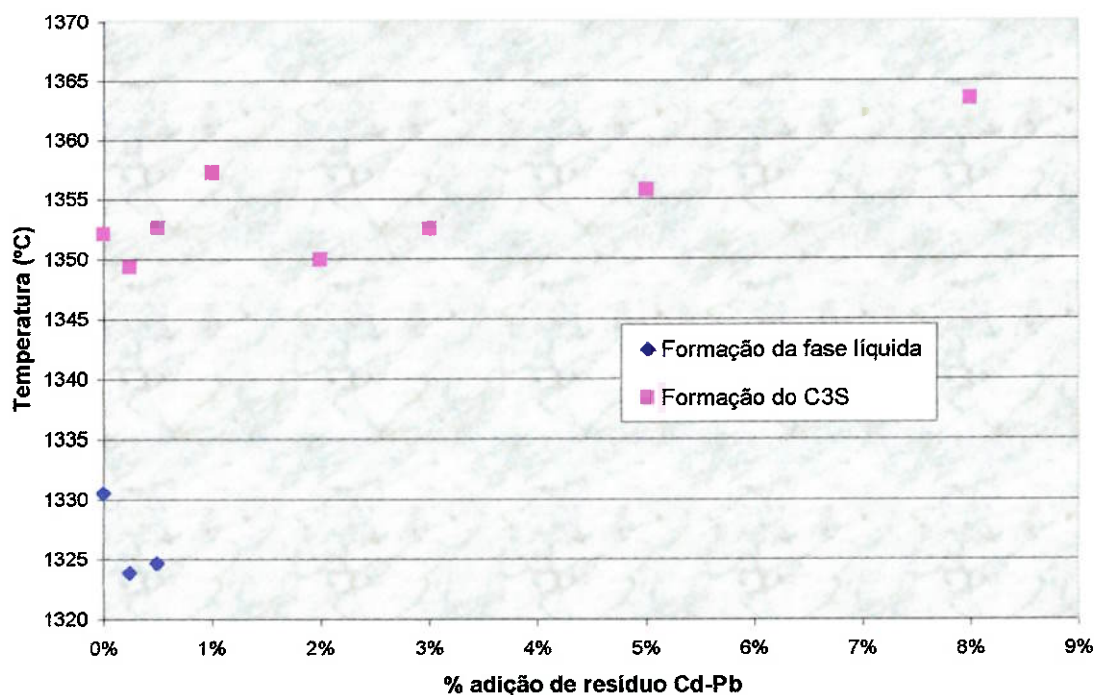


Figura 36 - Influência da adição do resíduo Cd-Pb na temperatura de formação da fase líquida e da alita (C_3S).

As figuras a seguir mostram a evolução das perdas de massa referentes ao processo de clinquerização das amostras contendo adições do resíduo Cd-Pb. Os dados foram obtidos a partir das curvas de termogravimetria (TG) e identificados como perdas de massa relativas às reações de perda de água (Figura 37), decomposição dos carbonatos de cálcio (Figura 38) e de magnésio (Figura 39) e volatilização dos haletos presentes (Figura 40). Além disso, foi determinada também a perda de massa total (Figura 41) correspondente a cada ensaio.

A Figura 37 revela uma tendência de aumento da perda de água com o aumento da adição do lodo, principalmente para adições a partir de 2%. Um dos possíveis motivos é o aumento proporcional de água presente na mistura ocasionado pela umidade presente no resíduo Cd-Pb.

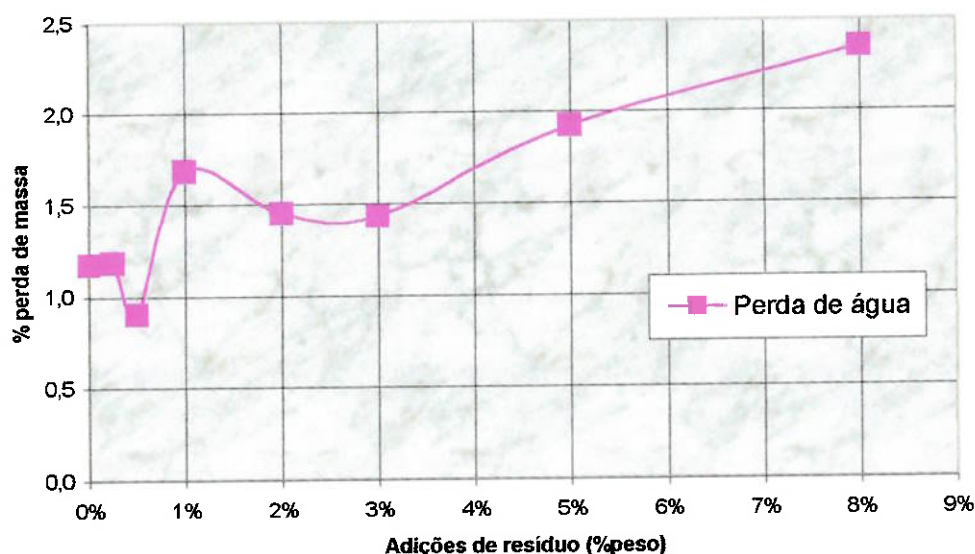


Figura 37 - Evolução das perdas de massa referentes à clinquerização das amostras com adição do resíduo Cd-Pb. Perda de água.

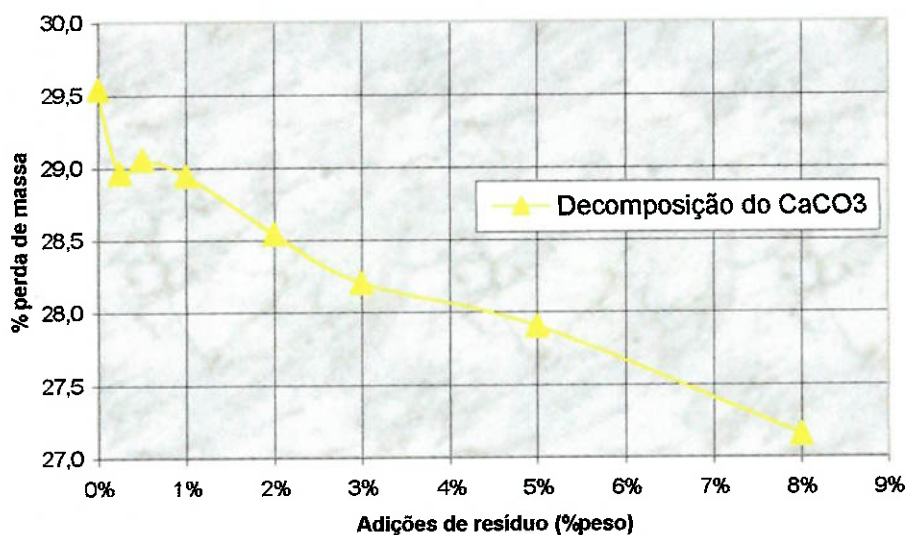


Figura 38 - Evolução das perdas de massa referentes à clinquerização das amostras com adição do resíduo Cd-Pb. Decomposição do CaCO_3 .

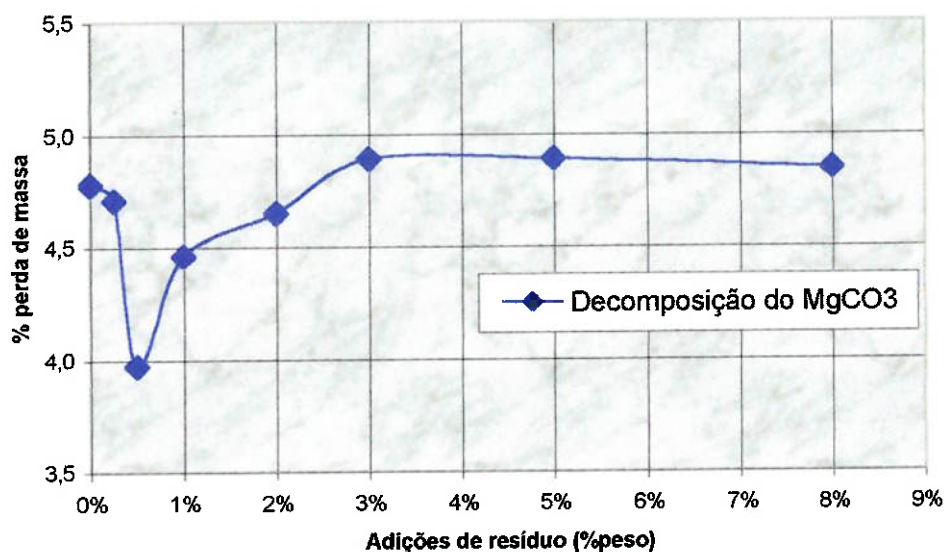


Figura 39 - Evolução das perdas de massa referentes à clinquerização das amostras com adição do resíduo Cd-Pb. Decomposição do MgCO_3 .

A Figura 40 mostra as perdas de massa referentes à volatilização de haletos durante o processo de clinquerização. Os principais haletos presentes neste caso são o NaCl e o KCl.

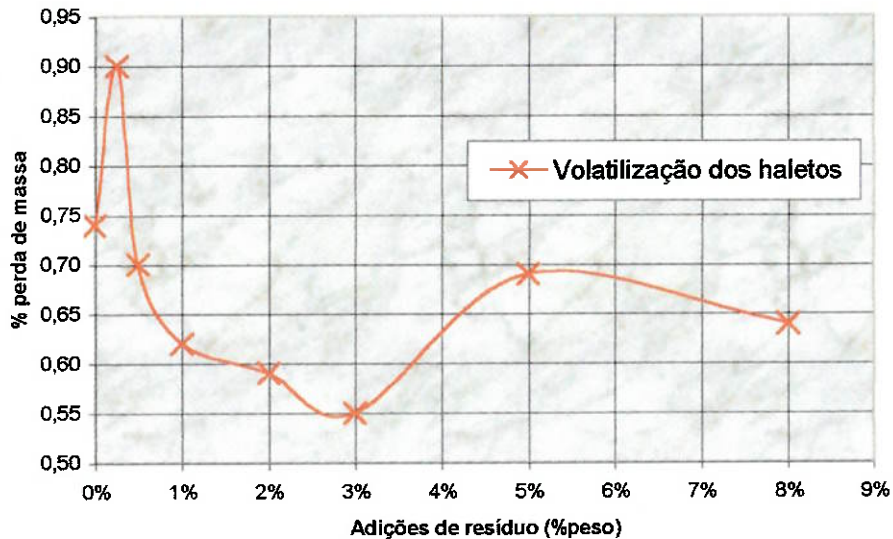


Figura 40 - Evolução das perdas de massa referentes à clinquerização das amostras com adição do resíduo Cd-Pb. Volatilização dos haletos.

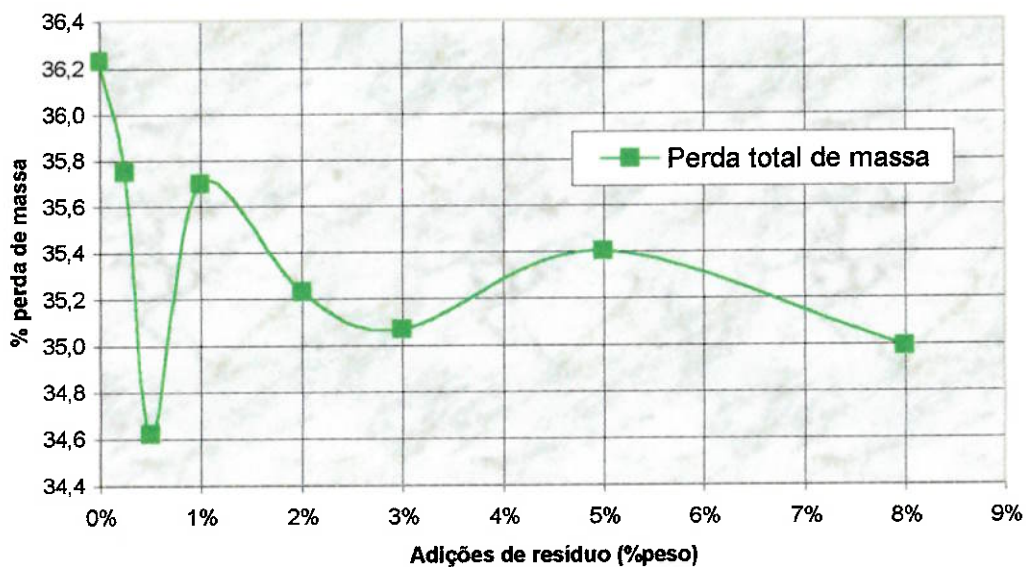


Figura 41 - Evolução das perdas de massa referentes à clinquerização das amostras com adição do resíduo Cd-Pb. Perda total.

Pode-se notar que não há variações muito significativas com relação às perdas de massa assim que aumentam-se as adições do lodo, visto que a própria perda correspondente ao total apresenta apenas uma diminuição de 36,2% (farinha pura) para

34,9% (8% de resíduo). A maior responsável pela queda da perda de massa é a decomposição do carbonato de cálcio, como mostra a Figura 38.

As curvas explicitadas na Figura 42 evidenciam todas os resultados referentes à análise termogravimétrica (TG/DTG) para adições de resíduo Cd-Pb à farinha. Nota-se que as curvas praticamente se sobrepõem, revelando variações pouco significativas para adições crescentes do resíduo Cd-Pb à farinha. Este comportamento é observado pelo menos, portanto, para as reações que envolvem perda de massa.

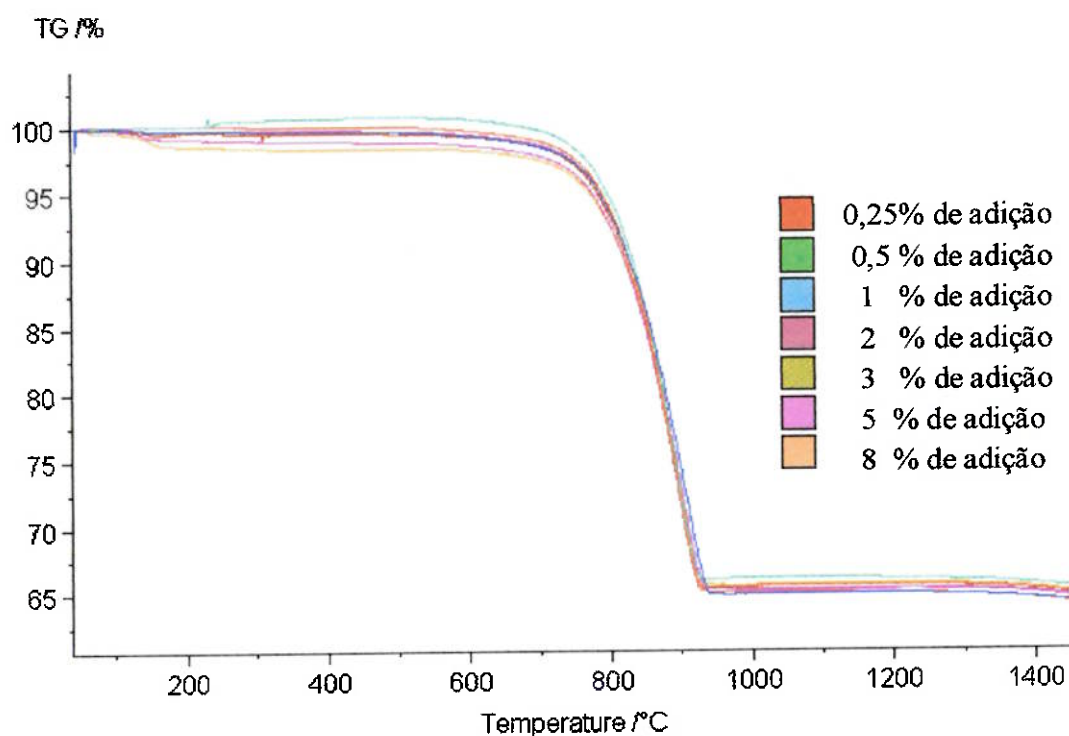


Figura 42 - Curvas de TG com todas as adições de resíduo Cd-Pb. Detalhe evidenciando as reações de clinquerização.

Resíduo Cu-Ni

A Figura 43 mostra as curvas de DTA para o aquecimento de todas as amostras com adições crescentes de resíduo Cu-Ni.

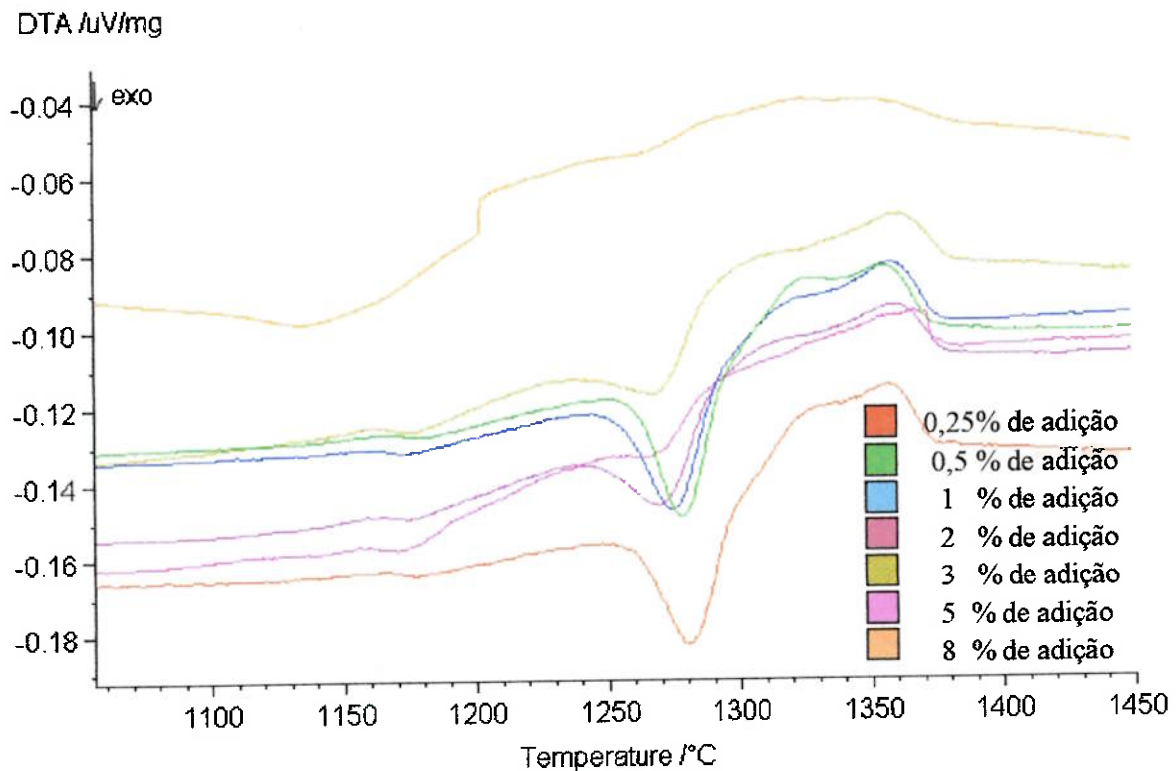


Figura 43 - Curvas de DTA com todas as adições de resíduo Cu-Ni. Detalhe evidenciando as reações de clínquerização-aquecimento.

As curvas a seguir, Figura 44 e Figura 45 referem-se à clínquerização da mistura CUNI200. Nota-se, através da observação da Figura 44 que, ainda para adições de 2% do resíduo Cu-Ni à farinha, mantêm-se todos os picos encontrados no caso da curva de DTA obtida no processo de clínquerização da farinha pura. Apesar da variação das temperaturas de pico, esse teor de contaminante adicionado não inibe as reações de formação do clínquer.

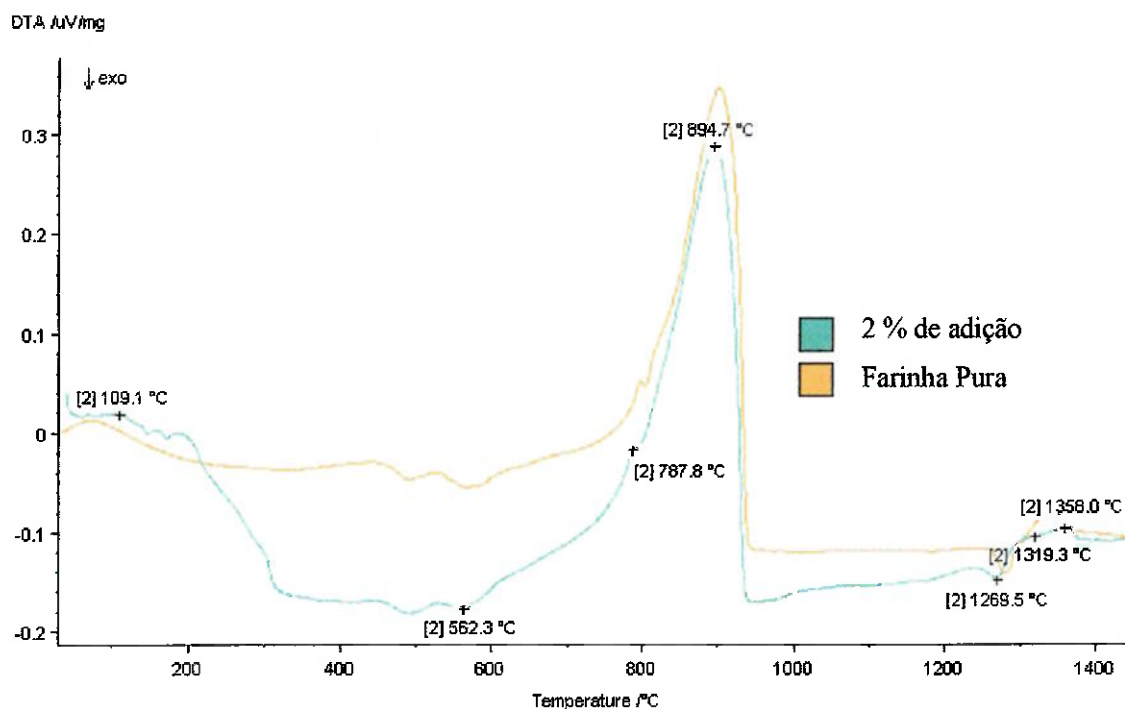


Figura 44 - Curva de DTA da mistura CUNI200 (adição de 2% de lodo Cu-Ni) comparada à curva referente ao aquecimento da farinha pura.

A Figura 45 mostra as perdas de massa ocorridas durante a clinquerização da mistura CUNI200, revelando também as temperaturas onde existem as máximas velocidades de decomposição. Novamente pode-se perceber que a influência da adição de resíduo Cu-Ni, pelo menos até este teor, não afeta significativamente as reações que são acompanhadas por decomposição.

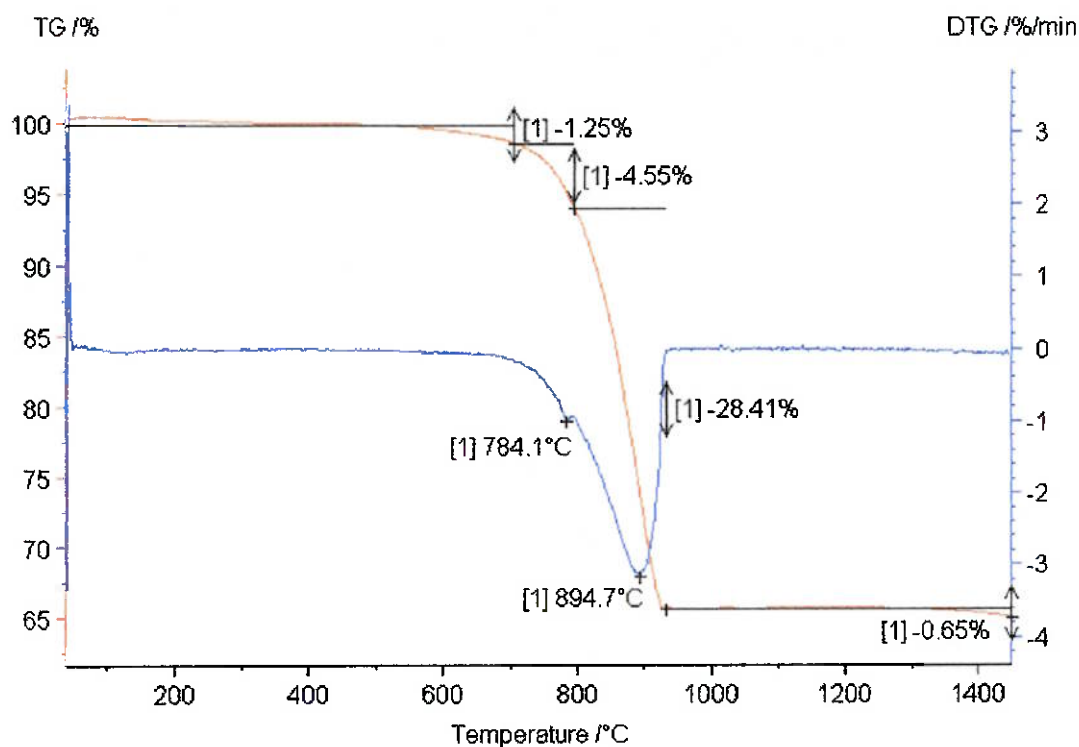


Figura 45 - Curva de TG/DTG da mistura CUNI200 (adição de 2% de resíduo Cu-Ni).

A Tabela 28 evidencia a evolução das temperaturas referentes às principais reações que ocorrem durante a clinquerização da farinha com crescentes adições do resíduo Cu-Ni. Nota-se que para adições de 3; 5 e 8% do lodo, não se pode mais identificar a diferença entre os picos referentes às reações de formação da fase líquida e de formação da fase C_3S . Este é um indício bastante forte para concluir-se que a partir de adições de 3% de resíduo Cu-Ni já não se garante que todas as reações de clinquerização estejam ocorrendo. No caso, a formação da alita (C_3S) depende da existência anterior de uma fase líquida enriquecida em CaO e SiO_2 .

Tabela 28 – Evolução das temperaturas das principais reações de clinquerização.
Adições de resíduo Cu-Ni.

Adição	Temperatura (°C)						
	Evaporação	Decomposição da caulinita	Decomposição do MgCO ₃	Decomposição do CaCO ₃	Formação do C ₂ S	Formação da fase líquida	Formação do C ₃ S
Farinha	70,3	567,1	798,1	901,0	1280,5	1330,5	1352,1
0,25%	92,0	590,3	785,8	897,2	1280,0	1336,5	1356,3
0,5%	102,1	565,3	793,2	900,7	1277,1	1326,4	1353,5
1%	122,7	557,1	790,8	909,0	1274,4	1323,2	1357,5
2%	109,1	562,3	787,8	894,7	1269,5	1319,3	1358,0
3%	111,7	552,4	788,1	892,5	1266,9	1360,9	
5%	97,5	557,3	783,8	881,5	1264,7	1366,3	
8%	-	592,6	789,8	896,4	1261,8	1352,7	

A Figura 46 mostra a comparação entre as curvas de DTA obtidas para a clinquerização da farinha pura e da mistura CUNI300. Observa-se que, a partir desta mistura, não é mais possível a diferenciação entre os picos de formação da alita e da fase líquida.

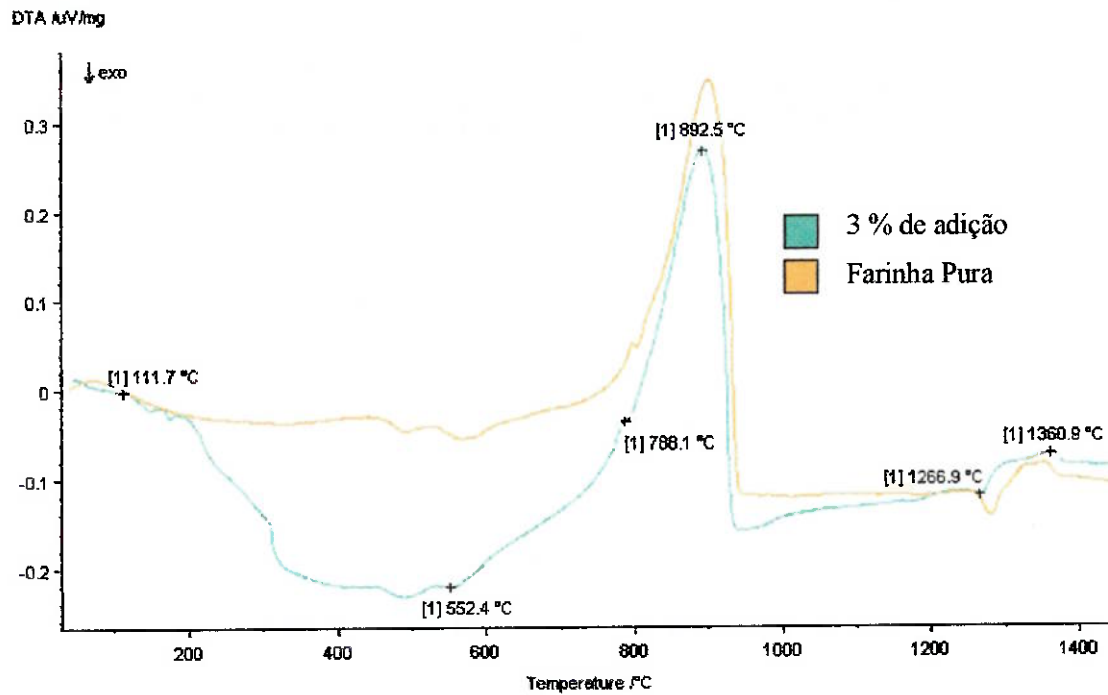


Figura 46 - Curva de DTA da mistura CUNI300 (adição de 3% de lodo Cu-Ni) comparada à curva referente ao aquecimento da farinha pura.

A Figura 47 refere-se às curvas TG/DTG obtidas a partir do aquecimento da amostra CUNI300.

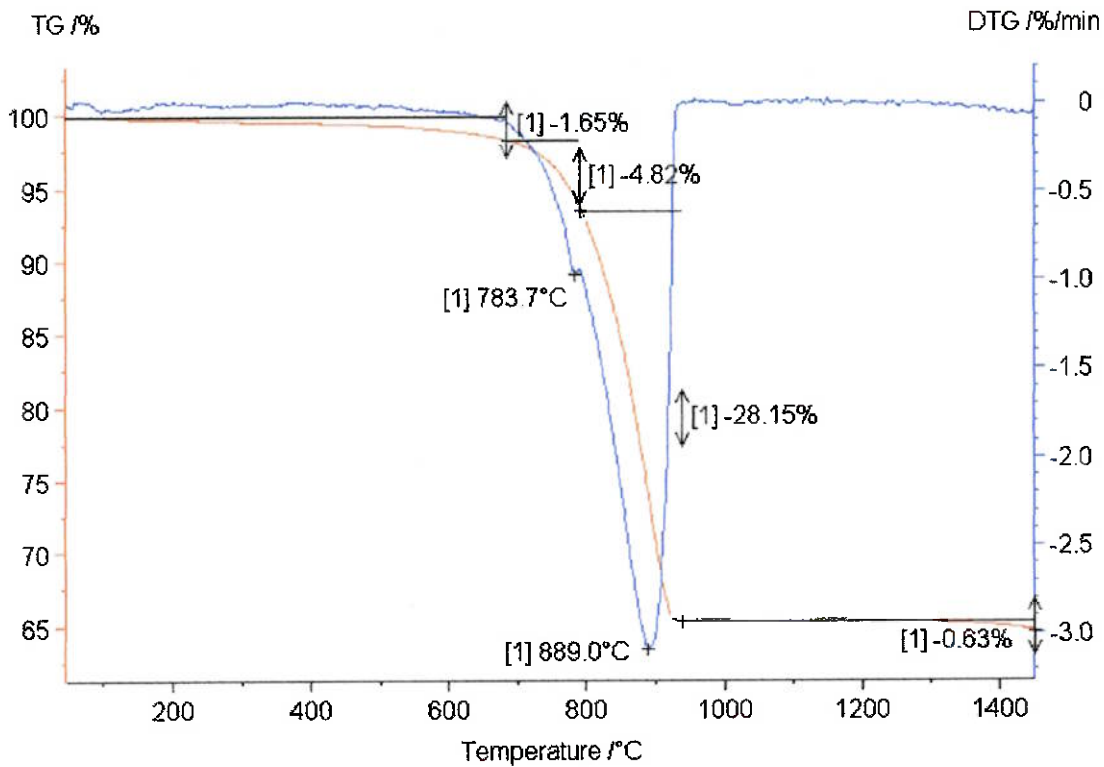


Figura 47 - Curva de TG/DTG da mistura CUNI300 (adição de 3% de resíduo Cu-Ni).

A Figura 48 mostra as curvas de DTA correspondentes às misturas com maiores proporções de adição de resíduo Cu-Ni, CUNI500 e CUNI800, comparando-as com a DTA referente ao aquecimento da farinha pura. Os picos relativos à farinha estão marcados com suas respectivas temperaturas. As marcações nas curvas referentes às misturas também correspondem aos picos de reação que ocorrem durante a clínquerização. A partir da Figura 48 pode-se comparar a posição relativa destes picos com relação à matéria-prima pura, ressaltando-se ainda neste caso a ausência dos picos de formação da fase líquida tanto para a CUNI500 quanto para a CUNI800. Na realidade, a partir destas adições, existe uma supressão quase que total das reações de formação do clínquer, tornando-se bastante difícil a identificação de picos referentes a estes fenômenos.

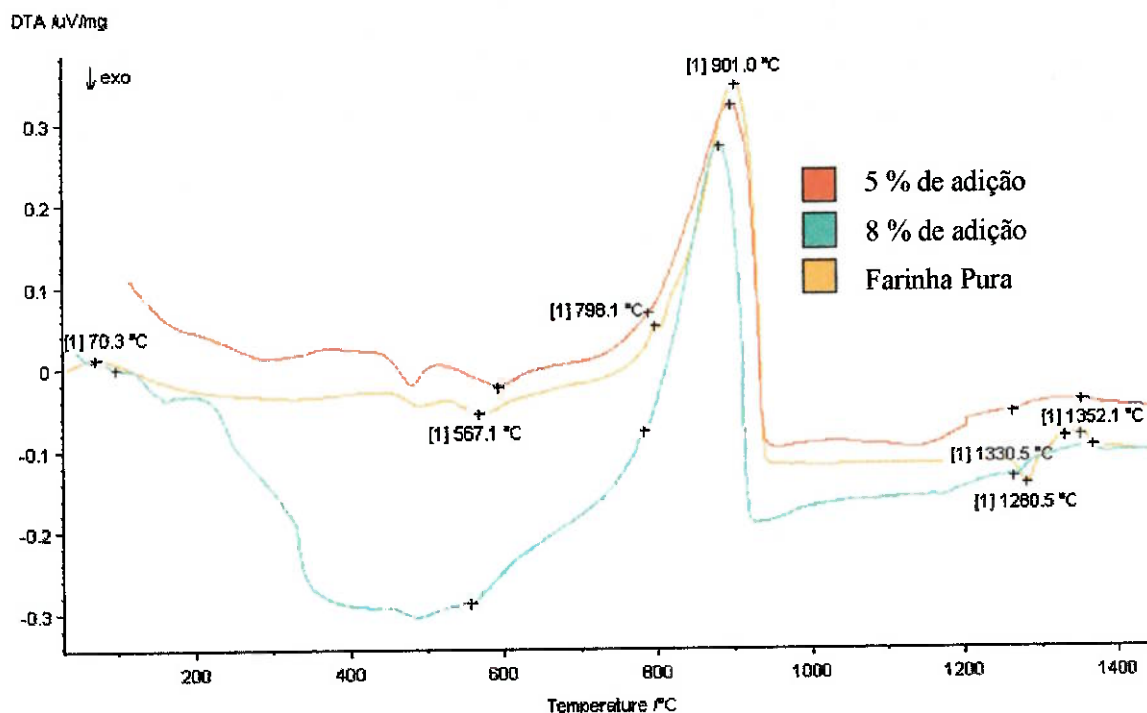


Figura 48 - Curva de DTA das misturas CUNI500 e CUNI800 comparadas à curva referente ao aquecimento da farinha pura.

A influência das adições do resíduo Cu-Ni sobre as reações que ocorrem durante o aquecimento pode ser feita analisando-se as próximas figuras. A Figura 49 e a Figura 50 mostram a interferência do teor de lodo sobre a decomposição dos carbonatos de cálcio e de magnésio, respectivamente. Similarmente ao caso do resíduo Cd-Pb, as temperaturas referentes à decomposição dos carbonatos a partir das misturas apresentam-se sempre inferiores aos picos notados na análise da farinha pura. Pode-se concluir, portanto, que com a adição do lodo Cu-Ni há um decréscimo das temperaturas de decomposição do CaCO_3 e do MgCO_3 , apesar de não poder ser observada uma tendência de queda destas temperaturas com o aumento da adição de lodo. As variações das temperaturas de decomposição do CaCO_3 e do MgCO_3 apresentam desvios padrões de 7,9°C e 4,5°C respectivamente.

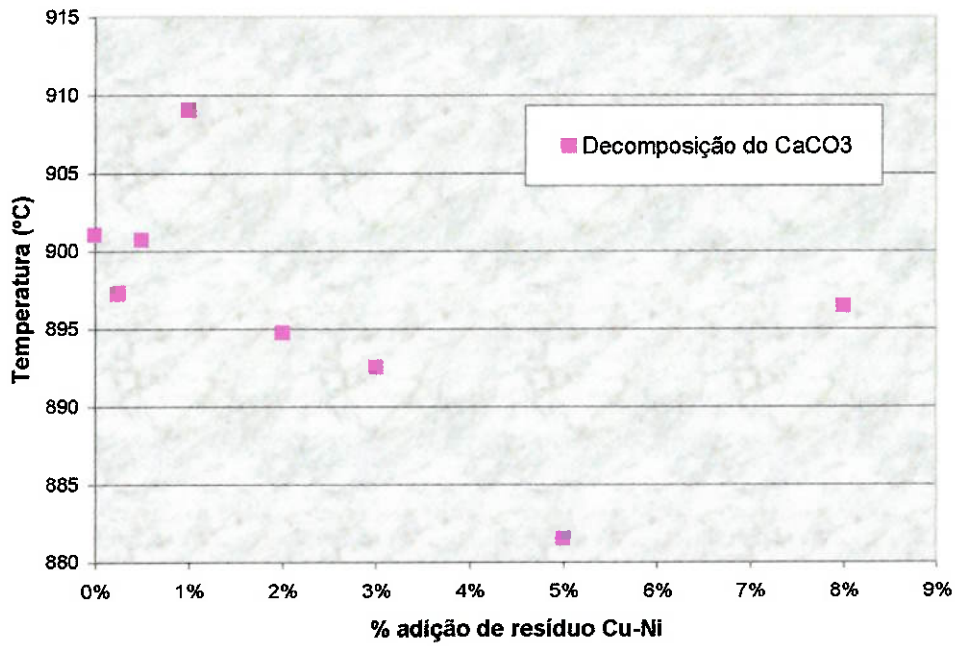


Figura 49 - Influência da adição do resíduo Cu-Ni na temperatura de decomposição do carbonato de cálcio.

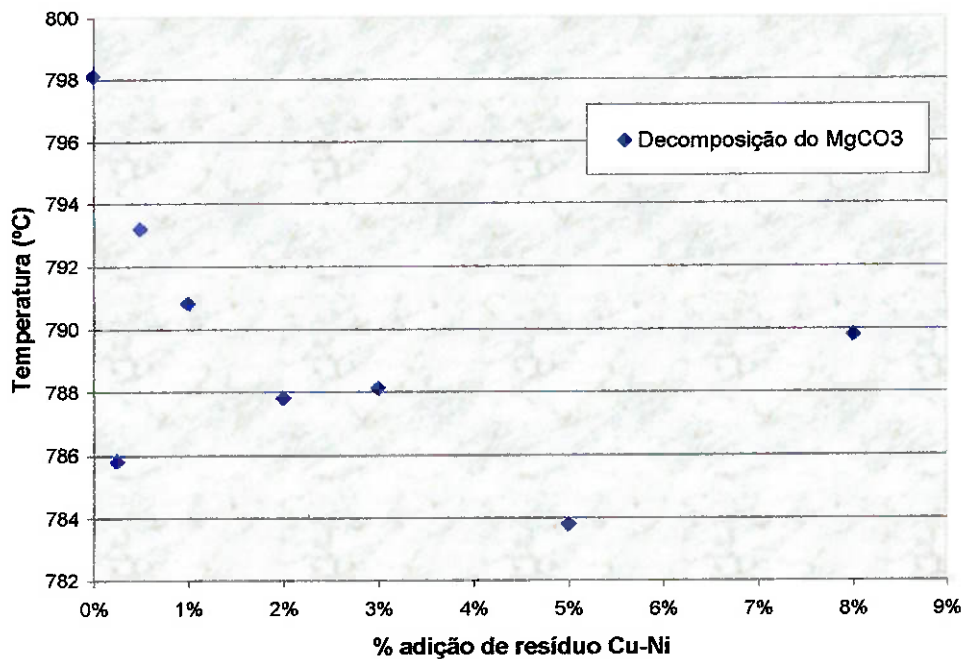


Figura 50 - Influência da adição do resíduo Cu-Ni na temperatura de decomposição do carbonato de magnésio.

A partir da análise da Figura 51, onde evidencia-se a variação da temperatura de formação da fase belita para adições crescentes do resíduo Cu-Ni, pode-se notar uma Influência de metais pesados presentes em lodos galvânicos na produção de cimento Portland

tendência clara de diminuição da temperatura de formação da belita com o aumento da porcentagem de resíduo. O decréscimo de temperatura é da ordem de 1,5% para uma adição de 8% do lodo. Pode-se concluir que o lodo Cu-Ni favorece o início de formação do C_2S durante a clínquerização. O teor elevado de Ca, cerca de 45% do lodo Cu-Ni, pode ser o fator causador deste efeito, já que, através de uma simples observação diagrama ternário $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ nota-se que o aumento da % de CaO leva a temperaturas mais baixas de formação da fase C_2S .

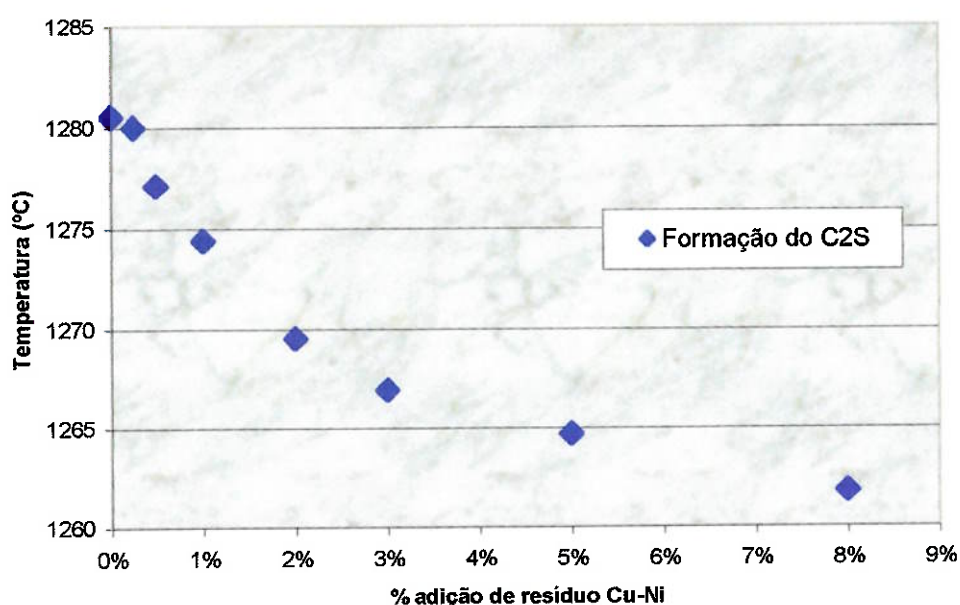


Figura 51 - Influência da adição do resíduo Cu-Ni na temperatura de formação da belita (C_2S).

Já através da observação dos dados referentes à Figura 52 pode-se perceber que a adição do contaminante apresenta influência na temperatura de formação da fase líquida. No caso, esta influência pode ser notada pelo menos até o teor de 2% adicionado à farinha, já que a partir daí os picos das reações de formação de C_3S e da fase líquida não podem mais ser distinguidos. Ocorre, portanto, uma diminuição do pico de formação da fase líquida assim que se adiciona o resíduo Cu-Ni, podendo ser avaliada como da ordem de 1% para uma adição de 2% de lodo.

Por outro lado, a temperatura referente ao pico da reação de formação do C_3S praticamente não sofre influência da presença do lodo Cu-Ni. Os valores oscilam dentro de um desvio padrão de $4,8^\circ C$ para o intervalo de adições estabelecido.

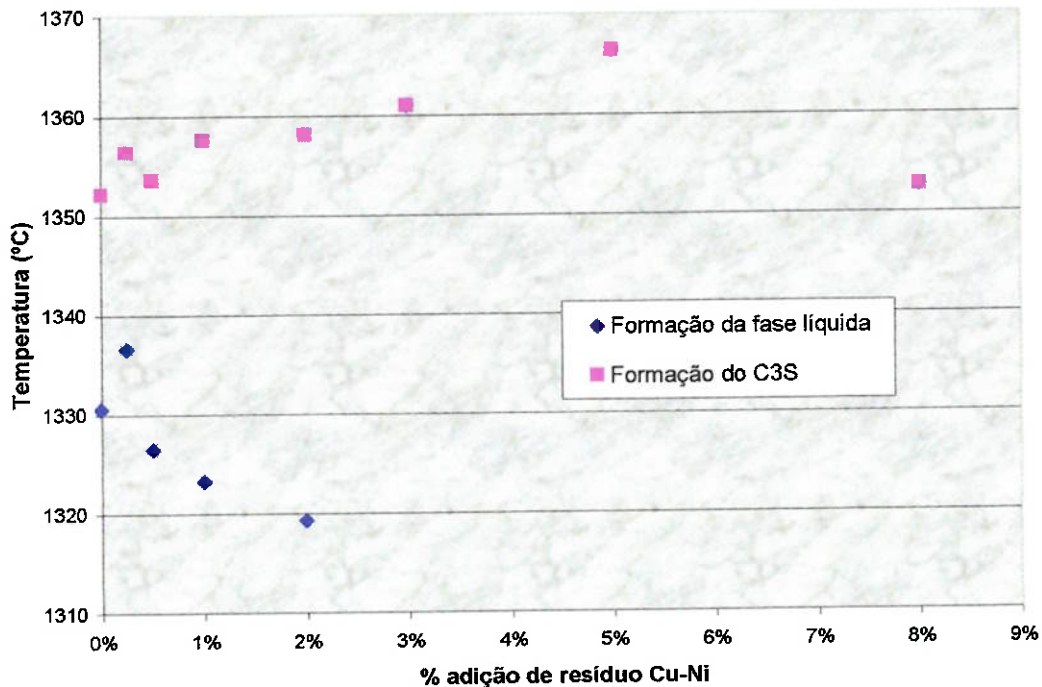


Figura 52 - Influência da adição do resíduo Cu-Ni na temperatura de formação da fase líquida e da alita (C_3S).

As figuras a seguir mostram as variações das perdas de massa referentes ao processo de clinquerização das amostras contendo adições do resíduo Cu-Ni. Os dados foram obtidos da mesma maneira que para o resíduo Cd-Pb. Como no caso anterior, a perda de água aumenta para adições maiores do lodo. Neste caso, o lodo em questão apresenta-se ainda mais úmido que o anterior, o que pode ser notado pela diferença maior entre o valor referente à farinha (1,2%) e o relativo à mistura com 8% de lodo Cu-Ni (3,2%).

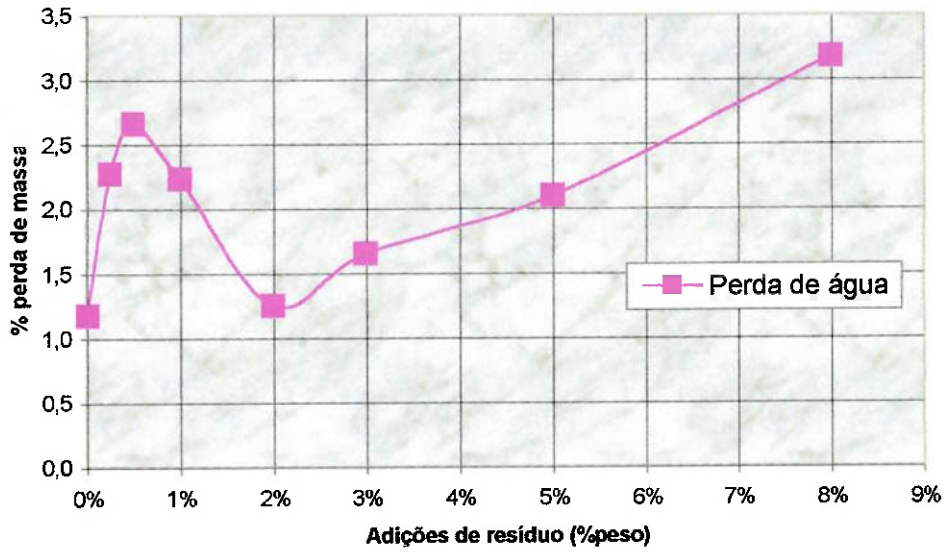


Figura 53 - Evolução das perdas de massa referentes à clinquerização das amostras com adição do resíduo Cu-Ni. Perda de água.

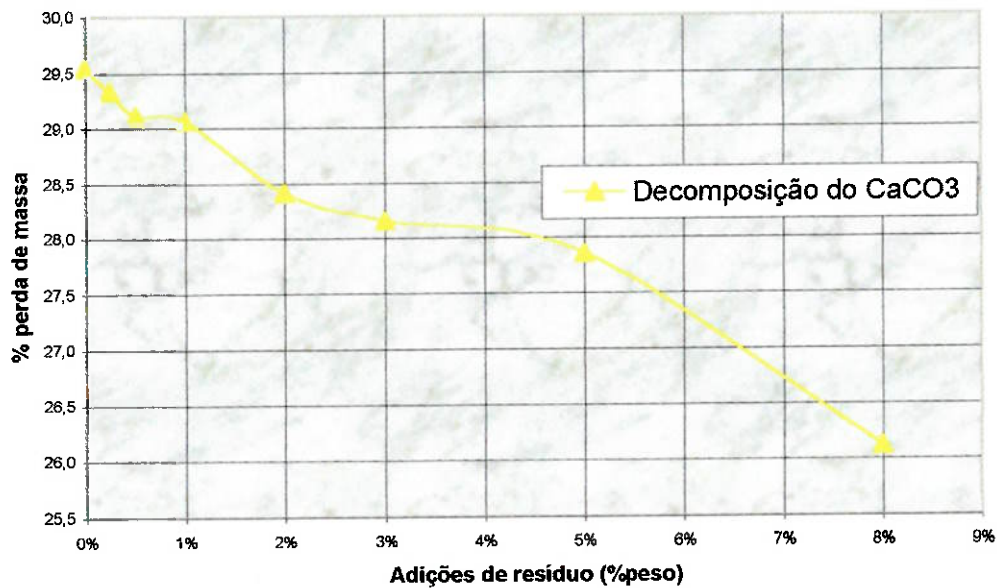


Figura 54 - Evolução das perdas de massa referentes à clinquerização das amostras com adição do resíduo Cu-Ni. Decomposição do CaCO_3 .

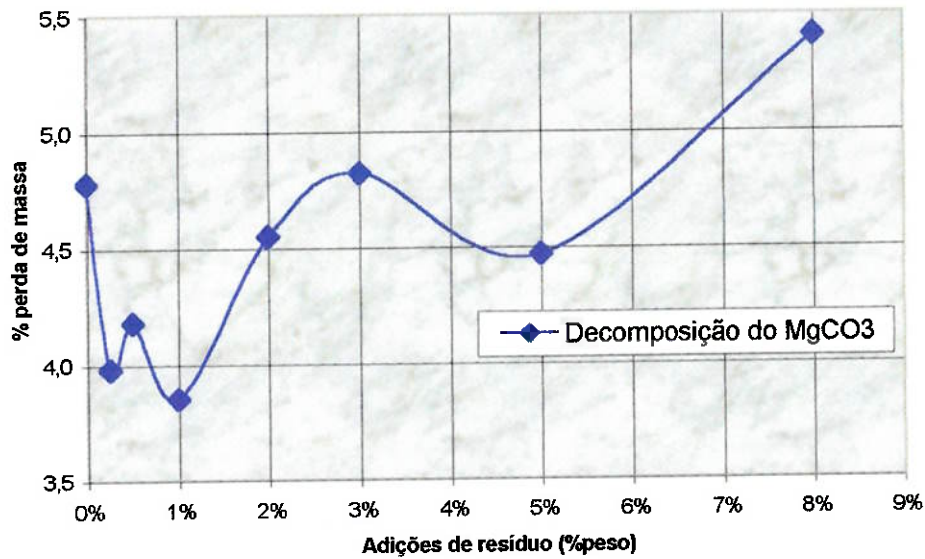


Figura 55 - Evolução das perdas de massa referentes à clinquerização das amostras com adição do resíduo Cu-Ni. Decomposição do $MgCO_3$.

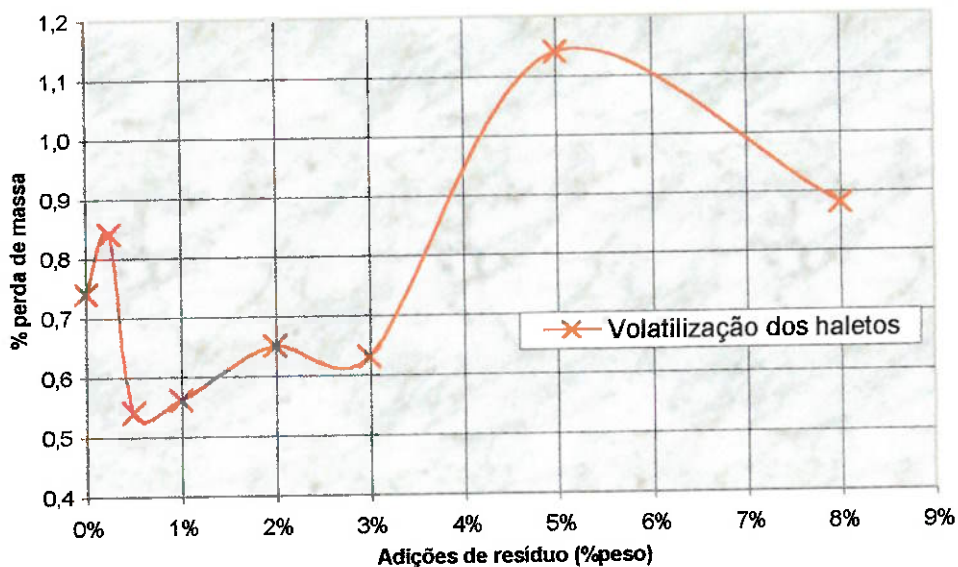


Figura 56 - Evolução das perdas de massa referentes à clinquerização das amostras com adição do resíduo Cu-Ni. Volatilização dos haletos.

Nota-se que não existem variações muito significativas com relação às perdas de massa assim que aumentam-se as adições do lodo, sendo que a perda total apresenta apenas uma diminuição de 36,2% (farinha pura) para 35,6% (8% de resíduo), sofrendo

ainda oscilações dentro deste intervalo. A maior responsável pela queda da perda de massa é a decomposição do carbonato de cálcio, como pode ser observado na Figura 54.

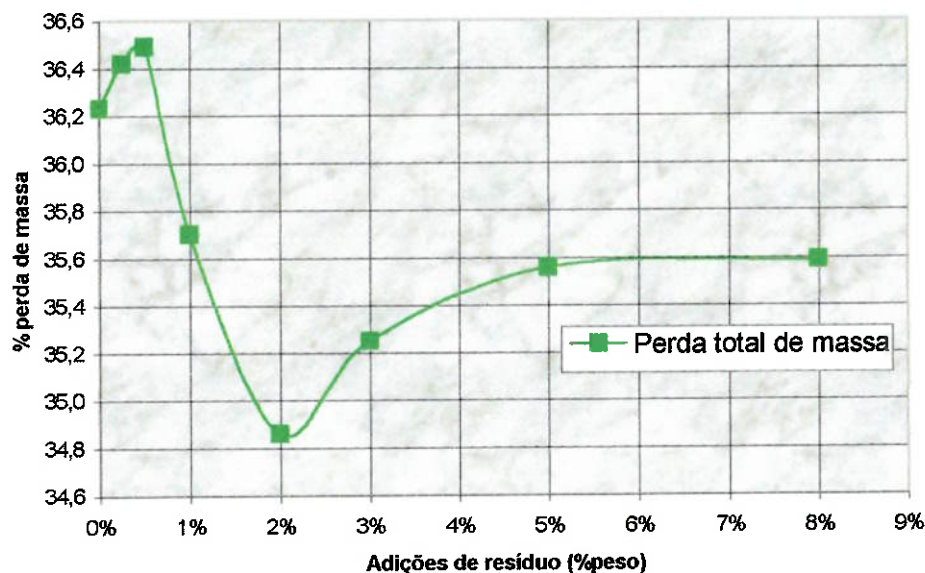


Figura 57 - Evolução das perdas de massa referentes à clinquerização das amostras com adição do resíduo Cu-Ni. Perda total.

As curvas explicitadas na Figura 58 evidenciam todos os resultados referentes à análise termogravimétrica (TG/DTG) para adições de resíduo Cu-Ni. Percebe-se, como no caso das adições de resíduo Cd-Pb, que as curvas praticamente se sobrepõem, o que indica que o lodo Cu-Ni apresenta pouca influência ao menos sobre os valores relativos às perdas de massa decorrentes das reações ocorridas neste intervalo de aquecimento.

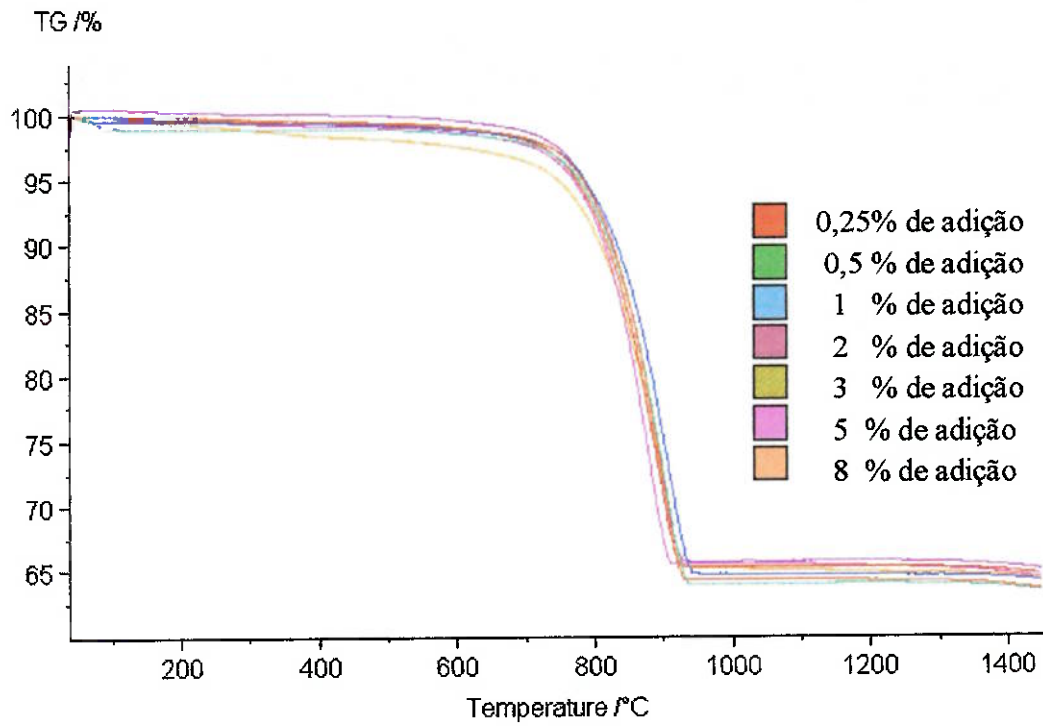


Figura 58 - Curvas de TG com todas as adições de resíduo Cu-Ni.

3.2 Análise química

3.2.1 Fluorescência de raios-X

Resíduo Cd-Pb

A análise dos elementos presentes nos briquetes resultantes da simulação do processo de clínquerização pode ser feita observando-se a Tabela 29. A Tabela 30 representa o resultado da análise química por fluorescência de raios-X efetuada sobre os materiais condensados na superfície do “dedo-frio”, ou seja, o que foi volatilizado nos ensaios feitos com as amostras que possuíam respectivamente 3,00 ; 5,00 e 8% de resíduo em peso.

Tabela 29 - Resultados da análise química por fluorescência de raios-X das amostras clínquerizadas com adição de resíduo Cd-Pb.

Amostras (% peso)							
	CP025	CP050	CP100	CP200	CP300	CP500	CP800
Al ₂ O ₃	4,76	4,61	4,83	4,67	3,64	4,52	4,12
CaO	65,00	67,00	65,70	64,70	68,28	65,20	65,60
Fe ₂ O ₃	3,21	2,86	3,07	3,30	2,53	2,69	2,53
K ₂ O	0,41	0,30	0,65	0,97	1,36	0,35	0,38
MgO	4,94	4,76	4,75	4,44	6,39	7,07	7,00
MnO	0,14	0,10	0,09	0,12	0,11	0,09	0,09
SiO ₂	18,80	18,70	18,20	17,20	14,70	18,60	18,60
SO ₃	1,78	0,90	1,71	3,28	1,99	0,20	0,14
CuO	0,40	0,02	0,02	0,06	0,06	0,13	0,16
NiO	0,40	0,01	0,05	0,06	0,05	0,10	0,12
CdO	-	-	-	-	0,18	-	-
PbO	-	-	-	-	-	-	-
Outros	1,00	0,69	0,97	1,13	0,86	1,07	1,28

Pode-se notar, pela Tabela 29, que não houve praticamente nenhuma incorporação do elemento Cd nos briquetes sinterizados, enquanto que a análise por fluorescência de raios-X do material volatilizado, vista na Tabela 30, apresenta um teor bastante relevante de cádmio, notadamente 1,9% do que foi condensado na amostra DP500. Foram calculados, a partir das amostras condensadas no “dedo-frio” e do conhecimento do teor de Cd do lodo Cd-Pb, os teores de incorporação deste elemento ao clínquer. Os cálculos, expressos no Anexo 6, foram realizados com os dados referentes às misturas CDPB500 e CDPB800 e resultaram em teores de incorporação de 0,11 e 0,60% de Cd respectivamente. Os valores estão listados na Tabela 31. Ainda tem de ser levado em consideração o fato de que a quantidade de Cd presente no resíduo puro é de cerca de 50 ppm (Tabela 25) e o máximo teor utilizado de resíduo foi de 8%. Com isso, conclui-se que, mesmo para quantidades tão reduzidas de Cd, não ocorre efetivamente nenhuma interação deste elemento com os produtos formadores do clínquer, ao menos para as adições utilizadas no presente trabalho.

Por outro lado, segundo Barros⁷⁸, que analisou o efeito do CdO puro sobre o processo de clinquerização, as amostras contendo até 0,30% em peso de CdO incorporam totalmente o CdO. Para teores de 1% de CdO essa incorporação cai para cerca de 50%. Os resultados poderiam ser contraditórios, já que os teores analisados no presente trabalho não ultrapassam a barreira dos 0,30%, contudo Barros também analisou o efeito das adições de cloretos (NaCl e KCl) sobre a incorporação de determinados óxidos ao clínquer (no caso, Cr₂O₃, NiO e ZnO). Segundo Barros, a presença de haletos na carga pode provocar a formação de compostos com alta pressão de vapor nas temperaturas de operação do forno de clinquerização. Assim, as emissões de cádmio observadas devem ser atribuídas à formação de compostos voláteis durante o

aquecimento da carga. Isto é confirmado pela análise química do resíduo puro, Tabela 24, que revela alta presença de cloretos.

Os resultados expressos pela Tabela 30 foram normalizados para a forma elementar, já que os dados originais foram determinados na forma de óxidos. Os cálculos para que fosse efetuada a normalização estão expressos no Anexo 3.

Tabela 30 - Resultados da análise química por fluorescência de raios-X dos sub-produtos condensados no "dedo-frio" a partir das amostras com adição de resíduo Cd-Pb.

	Amostras (%peso)		
	DP300	DP500	DP800
Al	0,07	0,07	0,07
Br	0,23	0,13	0,15
Ca	-	0,72	0,58
Cd	1,01	1,90	1,51
Cl	17,54	13,98	11,41
Cr	-	-	0,06
Cu	0,13	3,01	1,74
Fe	0,05	0,05	0,03
K	51,77	40,89	40,83
Na	1,67	-	-
Ni	-	0,07	0,22
P	0,95	0,20	0,08
Pb	0,27	0,98	0,82
Si	0,06	0,13	0,09
S	6,94	11,79	13,57
Sr	-	0,03	0,04
Tl	0,67	0,41	0,71
Zn	-	2,57	2,30

Um raciocínio similar pode ser feito com relação ao chumbo. Analisando-se os dados referentes às análises químicas, constantes na Tabela 29 pode-se ter o indício de que não houve nenhuma incorporação de Pb por parte do clínquer. Contudo, a composição do material volatilizado, na Tabela 30, acusa a presença de Pb em quantidades crescentes com o aumento da adição de resíduo Cd-Pb. Efetuando-se os cálculos para que possam ser estabelecidos os valores de incorporação do Pb ao clínquer, explicitados no Anexo 7, chega-se aos valores listados na Tabela 31. Conclui-se portanto, que o Pb é quase todo perdido por volatilização, sendo incorporado 14,1% para a mistura CDPB500 e 9,9% para a CDPB800.

Alguns estudos a respeito da incorporação de Pb já foram executados e Sprung⁷⁹ chegou a valores de até 54% de incorporação de óxido de chumbo. Esses valores contudo, consideram uma recirculação do Pb volatilizado que passa a fazer parte do chamado CKD (cement kiln dust) e retorna ao forno. Assim, apesar do Pb apresentar compostos com relativa volatilidade, Barros⁷⁸ também analisou o efeito do PbO na formação do clínquer e concluiu que o índice de incorporação do PbO chega a ser total para teores de até 0,05% PbO, caindo pela metade para teores entre 0,5 e 1% de óxido de chumbo. Entretanto, a presença de haletos, como no caso do Cd, favorece a formação de compostos com maior volatilidade, facilitando a emissão do Pb. Ainda segundo Sprung⁷⁹, a incorporação na presença de cloretos cai para valores inferiores a 4%. A conclusão portanto, é que, mesmo para quantidades pequenas de Pb adicionado ao clínquer, máximo de 3 ppm (CDPB800), a maior parte do Pb é evaporado durante o processo de clinquerização, para as adições de lodo Cd-Pb utilizadas.

Além da análise destes elementos também foi estudada a incorporação dos elementos cobre e níquel ao clínquer, tornando possível assim uma comparação com os valores obtidos a partir das amostras contendo o resíduo Cu-Ni. Os cálculos estão

expressos nos Anexos 4 e 5, sendo considerados para tanto as concentrações de Cu e de Ni presentes nas amostras de “dedo-frio”, além das massas dos briquetes carregados nos respectivos ensaios. A Tabela 31 mostra os resultados destes cálculos. Foram escolhidas as amostras CDPB300 e CDPB500 para o caso do Cu, pois estas apresentavam as quantidades mais significativas de massa de material coletado no “dedo-frio”. Os resultados mostraram que os teores de incorporação do Cu foram quase que totais. A análise da incorporação do Ni é bastante similar, podendo considerar ainda que este elemento apresentou um teor de incorporação mais próximo da totalidade que o Cu. Inclusive, para o caso do clínquer CDPB300 houve incorporação de 100% do Ni.

Tabela 31 – Teores de incorporação dos metais para clínqueres adicionados do lodo Cd-Pb.

Elemento	Teor de incorporação (%)		
	CP300	CP500	CP800
<i>Cd</i>	-	0,1	0,6
<i>Pb</i>	-	14,1	9,9
<i>Cu</i>	99,5	99,2	-
<i>Ni</i>	100,0	99,9	99,9

Já através da Figura 59 e da Figura 60 pode-se analisar o efeito da adição do lodo Cd-Pb sobre as concentrações de CuO e NiO, respectivamente. Nota-se portanto, que, pelo menos para adições de até 8% em peso do resíduo, não existe a saturação do óxido de cobre nem do óxido de níquel no interior do clínquer.

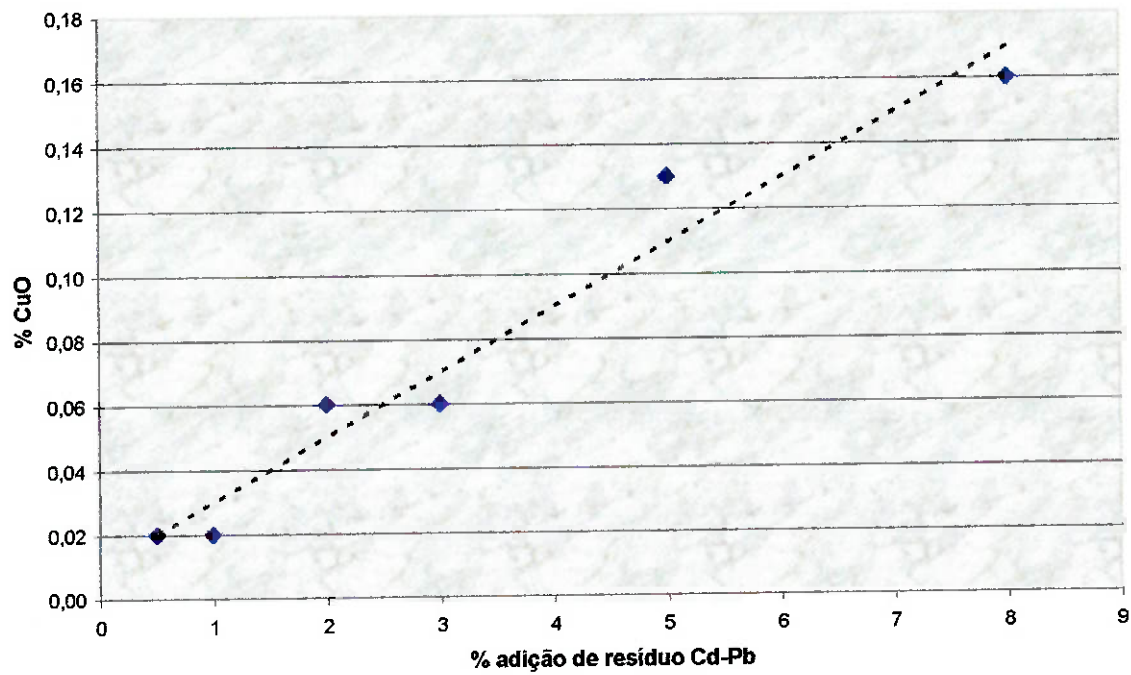


Figura 59 - Curva da concentração de CuO em função da adição de resíduo Cd-Pb ao clínquer.

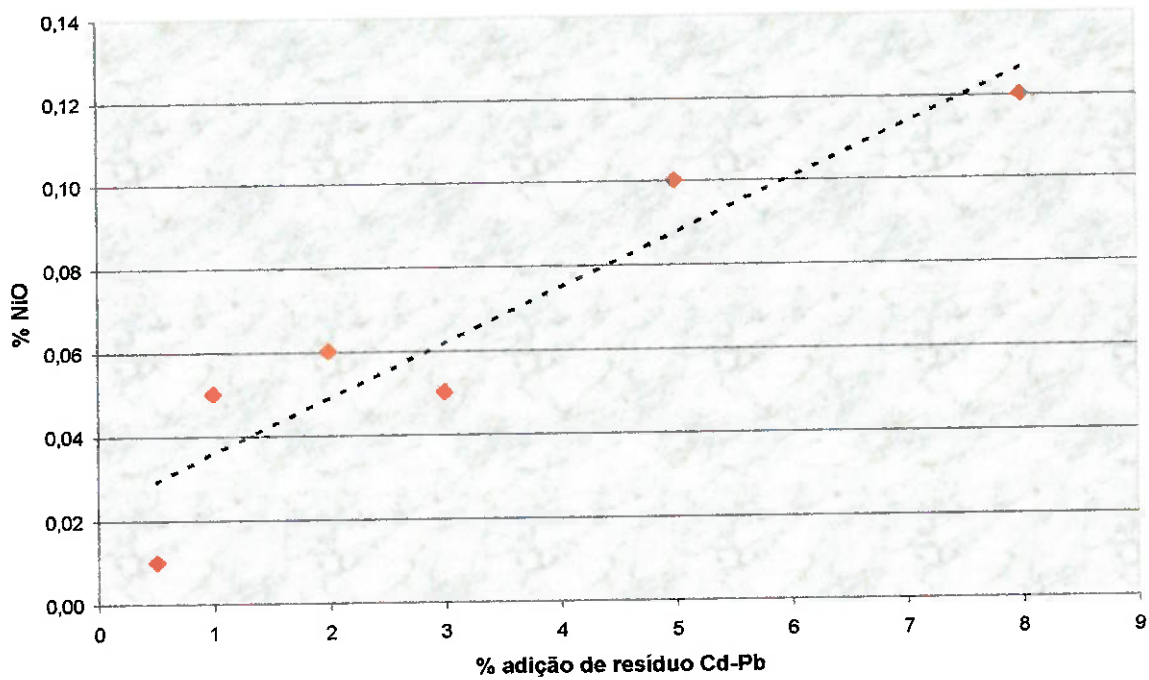


Figura 60 - Curva da concentração de NiO em função da adição de resíduo Cd-Pb ao clínquer.

Resíduo Cu-Ni

A Tabela 32 mostra os resultados obtidos pela análise química das amostras de clínquer contendo diferentes adições do resíduo Cu-Ni.

Os resultados da análise química da amostra CC300 e principalmente da amostra CC800 apresentaram bastante discrepância com relação aos demais, sendo considerados para tanto erros experimentais. Ressalta-se que os resultados da amostra CC800 não foram levados em consideração nas análises subsequentes.

Tabela 32- Resultados da análise química por fluorescência de raios-X das amostras clínquerizadas com adição de resíduo Cu-Ni.

Amostras (%peso)							
	CC025	CC050	CC100	CC200	CC300	CC500	CC800
MgO	4,74	4,99	4,82	4,55	4,60	4,42	1,02
Al ₂ O ₃	4,81	4,53	4,25	3,97	4,05	4,60	0,59
SiO ₂	20,10	20,60	19,5	18,70	19,20	18,50	2,60
CaO	63,90	64,30	65,50	65,10	65,10	63,50	23,90
Fe ₂ O ₃	2,99	2,71	2,67	2,65	2,73	2,71	2,42
MnO	0,15	0,17	0,09	0,12	0,11	0,08	0,13
K ₂ O	0,68	0,64	0,71	0,67	0,75	0,71	0,72
SO ₃	0,88	0,89	0,97	1,30	1,26	1,55	1,95
CuO	0,11	0,20	0,39	1,24	0,84	1,90	33,80
NiO	0,05	0,12	0,18	0,59	0,37	0,85	15,60
Outros	1,59	0,95	0,92	1,11	0,99	1,18	17,27

Como foi detectada a presença tanto do óxido de Cu quanto do de Ni através da análise química das amostras de clínquer produzidas, foi possível estabelecer-se uma curva que evidencia o efeito da adição do lodo sobre a concentração do CuO e outra que mostra o efeito referente à presença do NiO no interior do clínquer. Nota-se tanto na

Figura 61 quanto na Figura 62, que, para as concentrações de resíduo Cu-Ni utilizadas, não houve saturação do cobre nem do níquel no clínquer.

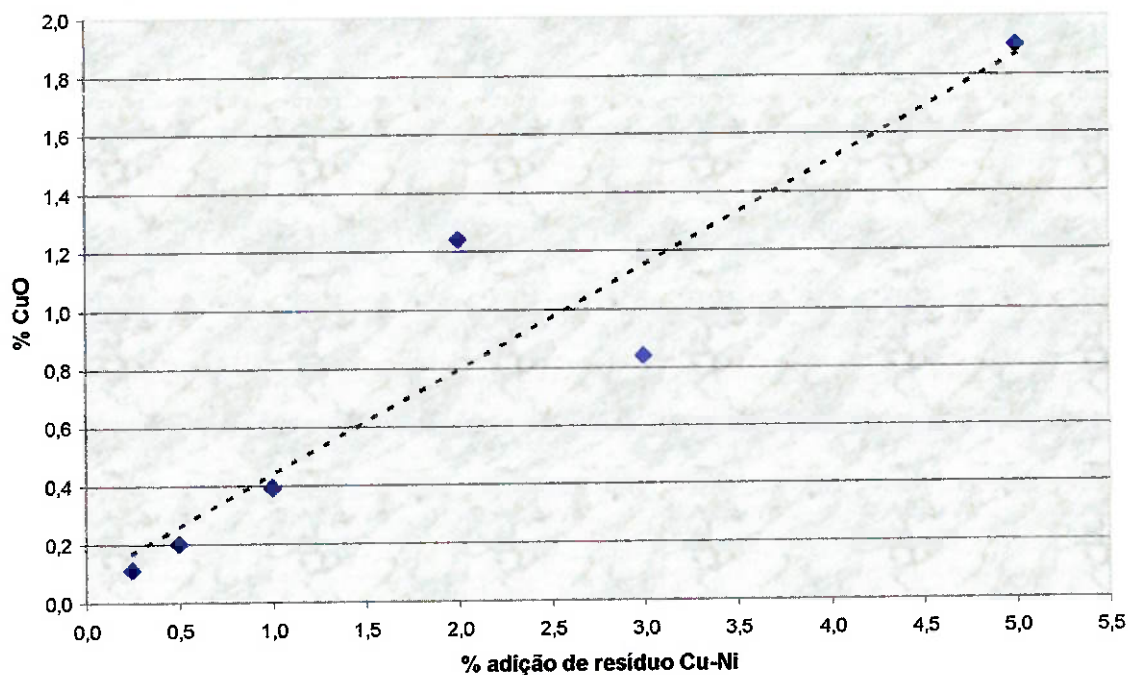


Figura 61 – Curva da concentração de CuO em função da adição de resíduo Cu-Ni ao clínquer.

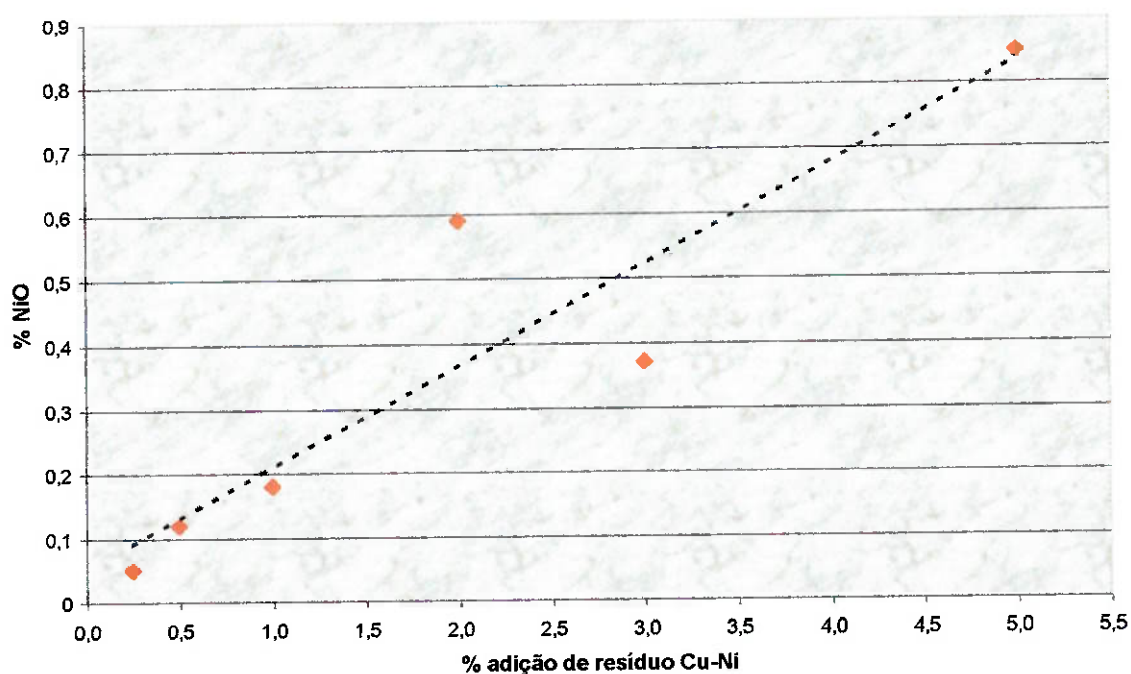


Figura 62 - Curva da concentração de NiO em função da adição de resíduo Cu-Ni ao clínquer.

Os resultados da análise química por fluorescência de raios-X do material volatilizado durante o processo de clínquerização e condensado no “dedo-frio” estão listados na Tabela 33.

A amostra DC002, obtida a partir do ensaio com as misturas CUNI025, CUNI050 e CUNI100, apresentou uma quantidade de material coletado muito pequena, cerca de 4mg. Esta quantidade de material não é suficiente para que se possa efetuar uma análise química muito precisa. Assim, para efeito de cálculo e tendo em vista uma maior segurança dos resultados a serem analisados, utilizou-se somente os valores referentes à análise química da amostra DC001.

O resultado da análise química apresentado pela amostra DC001, visto na Tabela 33, mostra que a quantidade de Cu emitida ou volatilizada é bastante reduzida, já que a massa de amostra coletada no “dedo-frio” foi de cerca de 1600 vezes menor que a massa que foi carregada no forno de simulação. Por outro lado, o Ni sequer foi detectado pela análise química, podendo-se admitir que não houve emissão deste elemento, ou que a incorporação do níquel é de 100%, pelo menos até as adições de 8% de resíduo Cu-Ni.

Já a incorporação do elemento Cu ao clínquer pode ser calculada considerando-se a concentração de cobre presente no “dedo-frio” bem como as massas dos briquetes carregados no ensaio. Efetuando-se os cálculos (descritos no Anexo 4) obtém-se um valor de emissão correspondente a 0,7% do total de cobre presente na carga. Portanto, pode-se concluir que a incorporação de Cu foi superior a 99,3%, ao menos para adições de até 8% do resíduo Cu-Ni. Contudo, há de se fazer ainda duas ressalvas diante destes valores obtidos. A primeira é que as cargas carregadas neste ensaio continham os briquetes com os teores de resíduo mais elevados (2%, 3%, 5% e 8%) e a segunda é que o material componente do “dedo-frio” é o cobre, ou seja, a incorporação pode ter sido

ainda maior que o valor calculado. Contudo, pode ser considerada bastante satisfatória a incorporação de 99,3% de Cu e de 100% de Ni ao clínquer.

Analisando-se também a partir da Tabela 33, pode-se notar que as concentrações somadas dos elementos Cl, K e Na ultrapassam 90% do total de material coletado pelo condensador. O mais provável é que os elementos provenham principalmente da evaporação dos cloretos KCl e NaCl, os quais possuem temperaturas de evaporação bastante próximas às temperaturas finais de produção de clínquer. A presença de enxofre, também identificado com um teor considerável na análise química pode ser explicada pela evaporação de SO₂, provavelmente um produto da decomposição dos sulfatos presentes nos briquetes carregados no forno.

Tabela 33 - Resultados da análise química por fluorescência de raios-X dos subprodutos condensados no "dedo-frio" a partir das amostras com adição de resíduo Cu-Ni.

Elemento	DC001 (% peso)	DC002 (% peso)
Na	4,39	5,88
Mg	-	0,30
Al	0,02	0,08
Si	-	0,15
P	0,03	0,09
S	1,85	9,68
Cl	47,00	36,90
K	43,70	42,30
Ca	0,08	0,41
Cr	0,06	0,20
Cu	1,25	3,03
Br	0,20	0,11
Rb	0,38	0,16
Tl	0,73	0,28
Pb	0,19	0,41

3.2.2 Espectrometria de absorção atômica

Resíduo Cd-Pb

Foram analisadas também, através da técnica de espectrometria de absorção atômica, as amostras clínquerizadas que continham adições do resíduo Cd-Pb. Os resultados destas análises estão contidos na Tabela 34. Os elementos analisados foram os metais de restrição Cd e Pb, além dos elementos Cu, Ni e Zn.

Tabela 34 - Resultados da análise química por espectrometria de absorção atômica das amostras clínquerizadas com adição de resíduo Cd-Pb.

Elemento	CP025 (ppm)	CP050 (ppm)	CP100 (ppm)	CP200 (ppm)	CP300 (ppm)	CP500 (ppm)	CP800 (ppm)
<i>Cd</i>	n.d.	n.d.	< 1	1	1	2	1
<i>Cu</i>	142	87	127	243	316	549	851
<i>Ni</i>	< 1	< 1	< 1	89	200	370	660
<i>Pb</i>	n.d.	< 1	< 1	< 1	< 1	1	2
<i>Zn</i>	57	61	67	102	134	133	160

3.2.3 Análise qualitativa por EDS

Resíduo Cd-Pb

As amostras condensadas no “dedo-frio” referentes aos ensaios contendo 0,25 ; 0,5 ; 1 e 2% de resíduo Cd-Pb não apresentaram material suficiente para serem analisadas por fluorescência de raios-X e foram submetidas a análise qualitativa por EDS. Os resultados são apresentados na Figura 63 através dos espectros por EDS a seguir, revelando picos referentes aos componentes encontrados no material

volatilizado. Pode-se confirmar por estes espectros que o cádmio está presente e, portanto, é volatilizado durante o processo de clínquerização.

Deve-se ressaltar que certos picos de potássio coincidem com alguns picos de cádmio, o que não significa que os picos de cádmio não estejam presentes, já que foram detectados em todas as amostras.

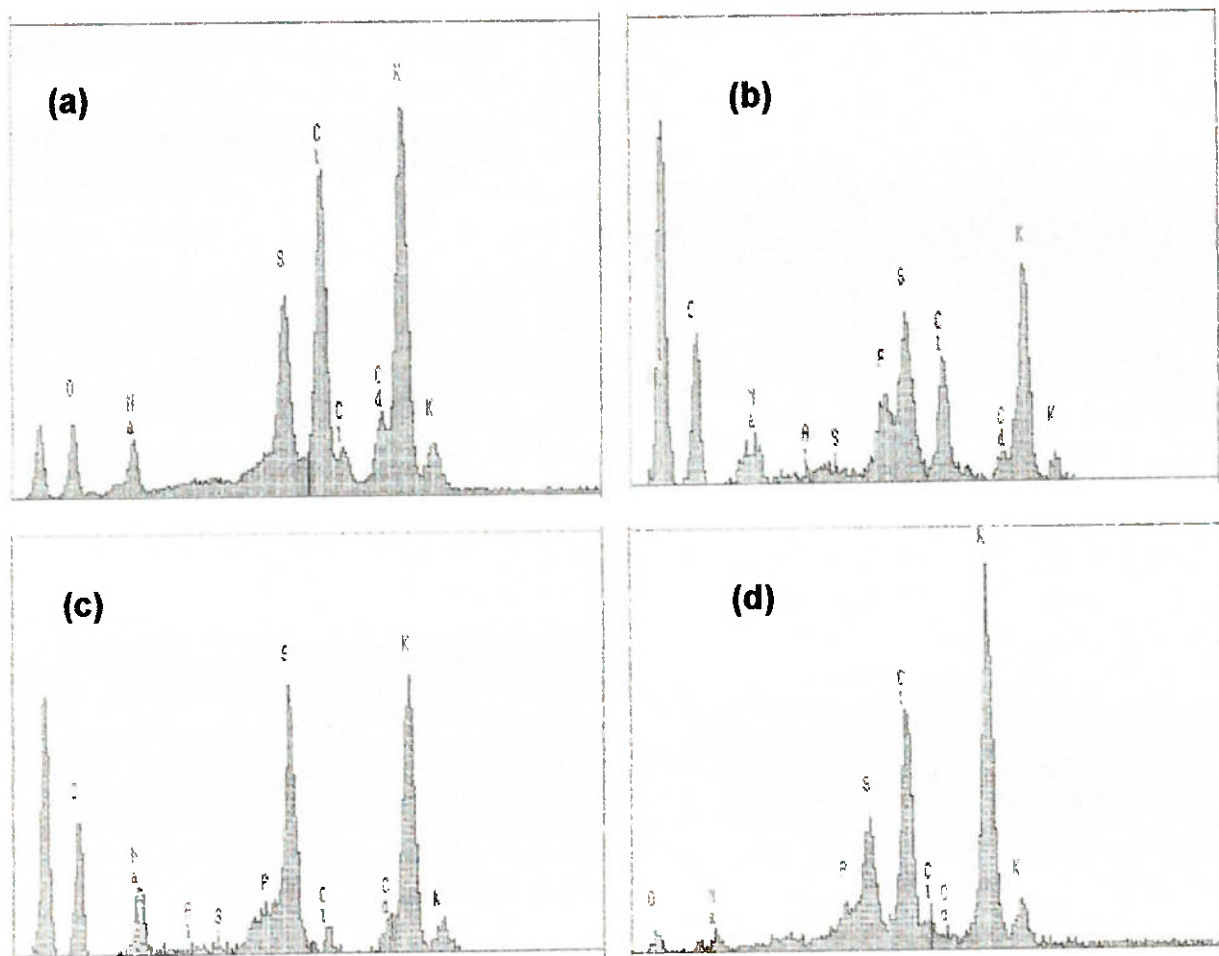


Figura 63 - Espectro por EDS do material condensado a partir dos ensaios das amostras contendo 2%(a) ; 1%(b) ; 0,5%(c) e 0,25%(d) de resíduo Cd-Pb.

3.2.4 Difração de raios-X

Resíduo Cd-Pb

A difração de raios-X da amostra DP500, ou seja do material volatilizado a partir da clinquerização da mistura com 5% de resíduo Cd-Pb está explicitada na Figura 64 onde podem ser observados picos referentes às fases Cl_2PbO_4 , PbO e Cd_3SO_6 , as quais primeiramente evidenciam a presença dos elementos Cd e Pb no condensado. Em segundo lugar, a observância da fase Cl_2PbO_4 também apresenta um indício para que se confirme que a presença de haletos (no caso cloretos) possa provocar a formação de compostos voláteis durante o aquecimento da carga como proposto por Barros⁷⁸. O surgimento de KCl como produto de volatilização do processo de clinquerização só vem a confirmar a presença dos cloretos.

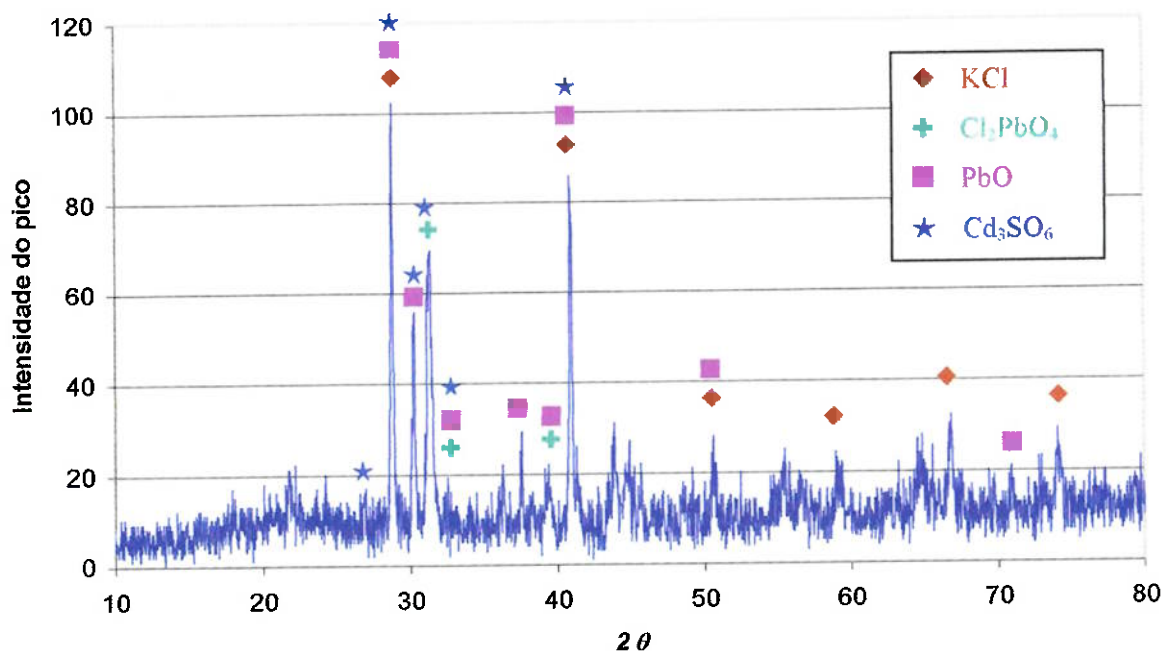


Figura 64 – Espectro de difração de raios-X da amostra DP500, evidenciando os picos referentes às fases Cl_2PbO_4 , PbO e Cd_3SO_6 , além do KCl volatilizado.

3.3 Ensaios de lixiviação/solubilização

Resíduo Cd-Pb

O ensaio de lixiviação efetuado com as amostras provenientes das misturas de farinha e resíduo Cd-Pb após simulação do processo de clinquerização revelou que os teores de Cd não excederam os 0,07ppm no material lixiviado, sendo este valor atribuído a amostra que contém a maior porcentagem de resíduo do ensaio (8%). A porcentagem de Pb, que também foi analisada, acusou no máximo a presença de 0,63ppm no lixiviado, no caso da amostra que continha 5% de resíduo. Estes valores, explicitados na Tabela 35, levam à conclusão de que os metais pesados em questão não são lixiviáveis, considerando-se os limites toleráveis impostos pela norma brasileira NBR-10.004¹. A norma estabelece que o máximo teor permissível de Cd no extrato obtido no teste de lixiviação é de 0,5ppm. Para o caso do Pb, o teor limite corresponde à 5,0ppm. Com isso, é possível constatar-se que os teores presentes nos extratos são 10 vezes menores que o permitido. Outra explicação para a presença insignificante dos metais pesados no lixiviado é que a presença destes no próprio material pós-clinquerização já é bastante reduzida, visto que experiências anteriores verificaram que praticamente todo o Cd e Pb são volatilizados durante o aquecimento das misturas.

Tabela 35 – Concentração dos metais pesados no extrato obtido no ensaio de lixiviação do resíduo Cd-Pb.

Resíduo Cd-Pb	Teor de metal pesado no lixiviado	
Amostras	Cd (ppm)	Pb (ppm)
CP025	0,06	0,50
CP050	0,06	0,54
CP100	0,05	0,51
CP200	0,05	0,52
CP300	0,06	0,56
CP500	0,06	0,63
CP800	0,07	0,59

A Figura 65 mostra a variação dos metais pesados no extrato obtido a partir do ensaio de lixiviação, ao longo das diferentes adições de resíduo Cd-Pb.

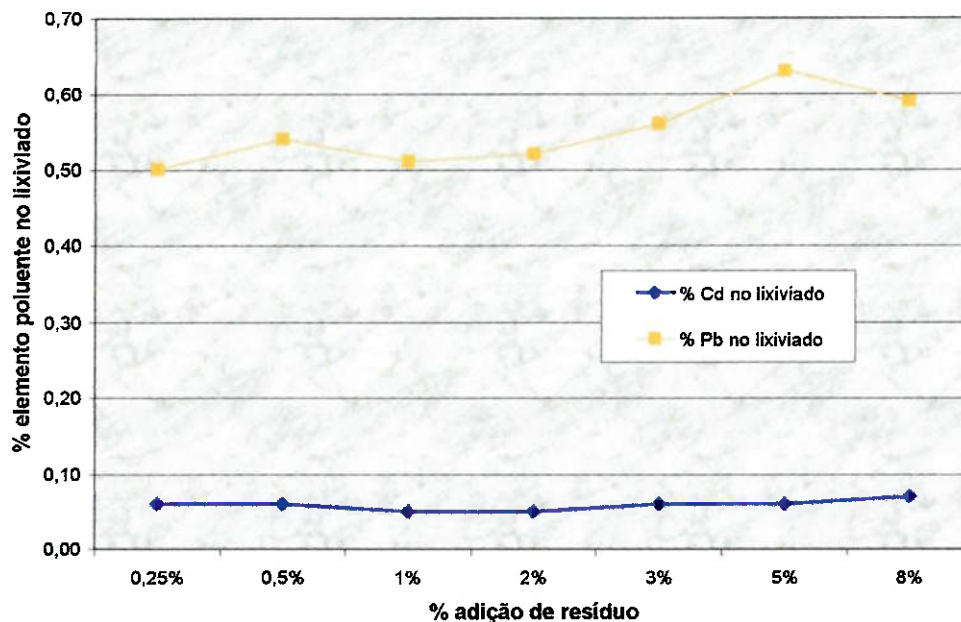


Figura 65 - % dos elementos poluentes (Cd e Pb) no lixiviado para as várias misturas de resíduo Cd-Pb.

Resíduo Cu-Ni

No caso do resíduo Cu-Ni, a análise dos metais em questão com relação à lixiviabilidade foi efetuada apenas com a amostra que apresentava o maior teor de lodo no interior da mistura. A amostra selecionada então foi a que continha 8% de lodo em peso. Considerou-se suficiente esta simplificação do procedimento já que, os elementos Cu e Ni não apresentavam sequer limites máximos permissíveis previstos pela norma¹ até que uma resolução do CONAMA⁸⁰ estabeleceu uma concentração máxima no lixiviado de 250,0 ppm para o Cu e de 0,25 ppm para o Ni.

Os resultados apresentados pela análise química do extrato obtido a partir da lixiviação da mistura de farinha com 8% de resíduo Cu-Ni estão apresentados na Tabela 36. Pode-se concluir através dos dados que a quantidade destes elementos no lixiviado é muito pequena estabelecendo-se um termo de comparação com a norma⁸⁰, onde o limite máximo para o Cu é cerca de 5 ordens de grandeza maior que o obtido e o teor de Ni no lixiviado apresentou-se 10 vezes menor que o máximo permitido. Portanto os teores encontrados estão completamente dentro dos padrões aceitáveis.

Tabela 36 - Concentração dos metais no extrato obtido no ensaio de lixiviação do resíduo Cu-Ni.

Resíduo Cu-Ni	% metal no lixiviado	
	Cu (ppm)	Ni (ppm)
Amostra		
CC800	0,03	0,02

Conclusões

1. O lodo galvânico Cd-Pb apresentou cerca de 6,2% de água livre, a qual foi retirada após um período de secagem de aproximadamente 10 horas. O resíduo Cd-Pb não apresentou comportamento higroscópico.
2. O lodo galvânico Cu-Ni acusou a presença de cerca de 60% de água livre, a qual foi perdida após um período de secagem de aproximadamente 15 horas. O resíduo Cu-Ni não apresentou comportamento higroscópico.
3. O lodo galvânico Cd-Pb apresentou perda de massa de 35,8% após aquecimento até 1450°C (simulação do processo de clínquerização).
4. O lodo galvânico Cu-Ni apresentou perda de massa de 30,9% após aquecimento até 1450°C (simulação do processo de clínquerização).
5. Para adições maiores que 1% do resíduo Cd-Pb à farinha não podem mais ser diferenciados os picos das reações de formação da fase líquida e da fase C_3S (alita). Portanto, adições maiores que 1% do lodo Cd-Pb não garantem a ocorrência das reações de formação do clínquer já que inibem a formação da fase C_3S (alita).
6. A adição do lodo Cd-Pb à farinha diminui as temperaturas referentes aos picos das reações de decomposição dos carbonatos de cálcio ($CaCO_3$) e de magnésio ($MgCO_3$).
7. A adição do lodo Cd-Pb à farinha apresenta uma tendência de aumento da temperatura referente ao pico da reação de formação da fase C_2S (belita). Portanto, adições de até 8% do lodo Cd-Pb à farinha retardam o início da formação do C_2S .
8. Para adições maiores que 2% do resíduo Cu-Ni à farinha não podem mais ser diferenciados os picos das reações de formação da fase líquida e da fase C_3S (alita). Portanto, adições maiores que 2% do lodo Cu-Ni não garantem a ocorrência das reações de formação do clínquer já que inibem a formação da fase C_3S (alita).

9. A adição do lodo Cu-Ni à farinha diminui as temperaturas referentes aos picos das reações de decomposição dos carbonatos de cálcio (CaCO_3) e de magnésio (MgCO_3).
10. A adição do lodo Cu-Ni à farinha apresenta uma tendência clara de decréscimo da temperatura referente ao pico da reação de formação da fase C_2S (belita). Portanto, adições de até 8% do lodo Cu-Ni à farinha favorecem o início da formação do C_2S .
11. A adição do lodo Cu-Ni à farinha apresenta uma tendência de decréscimo da temperatura referente ao pico da reação de formação da fase líquida pelo menos até teores de 2% do resíduo.
12. Não há incorporação de Cd ao clínquer de cimento portland quando o mesmo foi adicionado na forma de lodo galvânico, como no caso do resíduo Cd-Pb. Não ocorre efetivamente nenhuma interação deste elemento com os produtos formadores do clínquer, ao menos para as adições utilizadas no presente trabalho.
13. O Pb adicionado na forma do lodo galvânico Cd-Pb ao clínquer de cimento portland é, em sua maior parcela, volatilizado, sendo incorporado 14,1% de Pb para a mistura com adição de 5% do resíduo e 9,9% de Pb para a mistura com adição de 8%.
14. A presença de haletos, no caso cloretos, provoca a formação de compostos voláteis durante o aquecimento da carga e facilita a evaporação dos elementos Cd e Pb, ao menos até os teores adicionados.
15. A adição de lodo galvânico contendo Cd e Pb, como no caso do resíduo Cd-Pb, à carga do processo de clinquerização promove a presença de Cd, Pb, K, P, S e Cl nos fumos.
16. Ao longo do processo de clinquerização pode se considerar que houve uma incorporação de praticamente 100% do Ni ao clínquer de cimento portland, enquanto que a incorporação do Cu pode ser considerada como maior que 99%. Ambos os teores de incorporação foram obtidos para adições tanto do lodo Cd-Pb quanto do Cu-Ni.

17. Para as concentrações dos resíduos galvânicos Cd-Pb e Cu-Ni utilizadas, não houve saturação do cobre nem do níquel no interior do clínquer.
18. Os metais pesados, Cd, Pb, Cu e Ni, adicionados na forma de lodo galvânico ao clínquer de cimento portland, não são lixiviáveis, considerando-se os limites toleráveis impostos pela norma brasileira NBR-10.005.

Tabela 37 - Acompanhamento do ensaio de lixiviação das amostras com adição de resíduo Cd-Pb.

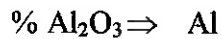
Amostra	Vol. Ácido t=0	pH ₀ antes / após	Vol. Ácido t=15	pH _{15min} antes / após	Vol. Ácido t=30	pH _{30min} antes / após	Vol. Ácido t=60	pH _{60min} antes / após	Vol. Ácido t=24 h.	pH _{24h} antes / após	pH _{25h} antes / após	pH _{26h} antes / após	pH _{27h} antes / após
CP025	61,0	11,78 / 5,09	47,0	11,58 / 5,37	47,0	10,81 / 4,95	45,0	10,83 / 5,14	-	11,44	11,07	11,56	11,60
CP050	100,0	12,01 / 5,71	79,0	11,42 / 5,40	21,0	9,52 / 5,61	-	10,29	-	11,82	11,68	11,10	11,15
CP100	34,0	11,97 / 5,12	35,0	11,87 / 5,37	50,0	11,33 / 5,21	57,0	11,37 / 5,18	24,0	11,95 / 11,01	11,62	11,68	11,68
CP200	38,0	12,15 / 5,15	52,0	11,09 / 5,20	68,0	11,51 / 5,07	42,0	11,51 / 5,54	-	11,98	11,89	11,88	11,89
CP300	100,0	12,36 / 5,19	100,0	11,90 / 5,69	-	11,25	-	11,00	-	12,20	11,99	12,09	12,12
CP500	100,0	12,41 / 5,14	100,0	12,46 / 5,61	-	11,76	-	11,60	-	12,28	12,12	12,19	12,22
CP800	113,0	12,64 / 5,03	87,0	12,16 / 6,29	-	12,10	-	11,94	-	12,30	12,41	12,39	12,45

Anexos

1 Ensaio de Lixiviação

2 Conversão dos óxidos para elementos puros

Tornou-se necessária a conversão para a forma de elementos puros de alguns dados obtidos através de análises químicas, os quais foram apresentados originalmente na forma de óxidos. Segue-se um exemplo do cálculo utilizado para a conversão.



$$\frac{\text{massa atômica do Al} \times \text{índice}}{\% \text{Al}} = \frac{\text{massa molecular do Al}_2\text{O}_3}{\% \text{Al}_2\text{O}_3}$$

Sendo o índice referente à estequiometria do elemento no óxido (no caso = 2).

Após a conversão de todos os elementos na forma de óxidos para a forma de elementos puros, é feita uma normalização já que a soma dos valores obtidos tem que atingir obviamente 100%. Assim somam-se os valores obtidos e dividem-se os valores individuais por este total para obterem-se as porcentagens finais.

3 Cálculo da % das fases presentes no clínquer

A fim de se calcular a porcentagem aproximada das fases presentes no clínquer que estava sendo produzido, bem como a influência das adições dos resíduos sobre a quantidade de cada uma destas fases, utilizou-se um método desenvolvido por Bogue¹⁴ para obtenção destes valores. As expressões utilizadas para os cálculos estão listadas a seguir:

$$\% \text{ aluminoferrita tetracálcica } (C_4AF) = 3,043.(\%Fe_2O_3)$$

$$\% \text{ aluminato tricálcico } (C_3A) = 2,650.(\%Al_2O_3) - 1,692.(\%Fe_2O_3)$$

$$\% \text{ silicato tricálcico } (C_3S) = 4,071.(\%CaO) - 7,600.(\%SiO_2) - 6,718.(\%Al_2O_3) - 1,430.(\%Fe_2O_3) - 2,852.(\%SO_3)$$

$$\% \text{ silicato dicálcico } (\beta-C_2S) = 2,867.(\%SiO_2) - 0,7544.(\%C_3S)$$

Ainda, para a utilização desta formulação, alguns passos têm que ser seguidos:

- Todo o SO_3 presente combina-se com o CaO para resultar em $CaSO_4$, sendo o equivalente de $CaO = 0,70.(\%SO_3)$ subtraído do total de CaO presente.
- Todo o Fe_2O_3 presente combina-se na forma de C_4AF e as quantidades de $Al_2O_3 = 0,64.(\%Fe_2O_3)$ e $CaO = 1,40.(\%Fe_2O_3)$ são subtraídas a partir dos respectivos totais.
- O Al_2O_3 remanescente combina-se na forma de C_3A e uma quantidade adicional de $CaO = 1,65.(\%Al_2O_3)$ é subtraída do restante de CaO .
- O SiO_2 combina-se inicialmente com o CaO para formar o C_2S , resultando em uma quantidade inicial de silicato dicálcico. O CaO combinado com o SiO_2 , $CaO = 2,87.(\%SiO_2)$, é subtraído do total de CaO presente e é então combinado com parte do $C_2S = 4,071.(\%CaO)$ para formar o C_3S .

4 Cálculo da incorporação de cobre ao clínquer

4.1 Resíduo Cu-Ni

O procedimento realizado para o cálculo do teor de incorporação do Cu (na forma de óxido) ao clínquer está descrito a seguir. Foi considerada para o cálculo a amostra DC001, obtida a partir dos ensaios efetuados com as misturas CUNI200, CUNI300, CUNI500 e CUNI800.

✓ Massa de Cu no condensador

Sendo m_{cond} = massa total de material obtido no condensador

e % Cu no condensador como vista na Tabela 33.

$$m_{\text{Cu no condensador}} = m_{\text{cond}} \times \% \text{ Cu no condensador}$$

$$m_{\text{Cu no condensador}} = 0,095 \times 0,0125$$

$$m_{\text{Cu no condensador}} = 0,00119 \text{ g}$$

✓ Massa de Cu nos briquetes

Sendo : m_{Cu} = massa de cobre

m_{far} = massa de farinha

m_{lodo} = massa do resíduo adicionado à farinha

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

Como a % de Cu presente na farinha é da ordem de ppm, como visto na Tabela 21, esta quantidade pode ser considerada desprezível para efeitos de cálculo. Com isso, simplifica-se o balanço para:

$$m_{Cu \text{ no briquete}} = m_{\text{lodo}} \times \% \text{ Cu no lodo}$$

E já que $m_{\text{lodo}} = m_{\text{briquete}} \times \% \text{ lodo adicionado ao briquete}$

Onde: m_{briquete} = massa do briquete

$$m_{Cu \text{ no briquete}} = m_{\text{briquete}} \times \% \text{ lodo adicionado ao briquete} \times \% \text{ Cu no lodo}$$

Calculando-se então para as diferentes misturas de farinha + resíduo e sabendo-se que a % Cu no resíduo é de 2,41% como visto na Tabela 26:

$$m_{Cu \text{ no briquete CUNI200}} = m_{CUNI200} \times 0,02 \times 0,0241 = 38,57 \times 0,02 \times 0,0241$$

$$m_{Cu \text{ no briquete CUNI300}} = m_{CUNI300} \times 0,03 \times 0,0241 = 39,93 \times 0,03 \times 0,0241$$

$$m_{Cu \text{ no briquete CUNI500}} = m_{CUNI500} \times 0,05 \times 0,0241 = 38,60 \times 0,05 \times 0,0241$$

$$m_{Cu \text{ no briquete CUNI800}} = m_{CUNI800} \times 0,08 \times 0,0241 = 39,53 \times 0,08 \times 0,0241$$

Somando-se as massas de todos os briquetes:

$$m_{Cu \text{ total nos briquetes}} = 0,17 \text{ g}$$

✓ Teor de Cu incorporado ao clínquer

Utilizando-se a definição de emissão como:

$$\text{Emissão} = \frac{m_{\text{Cu no condensador}}}{m_{\text{Cu total nos briquetes}}}$$

$$\text{Emissão} = 0,00699 = 0,70\%$$

Sendo a incorporação definida como:

$$\text{Incorporação} = 100 - \text{emissão}$$

Incorporação Cu ao clínquer para a amostra DC001 é de **99,30%**

4.2 Resíduo Cd-Pb

O procedimento será o mesmo utilizado anteriormente. Foram consideradas para os cálculos as amostras DP300 e DP500, obtidas a partir dos ensaios efetuados com as misturas CDPB300 e CDPB500, as quais apresentaram quantidades significativas de material coletado no condensador (“dedo-frio”). Ressalta-se que neste caso, cada barquinha continha 4 briquetes com misturas de mesma composição.

4.2.1 Amostra CP300

✓ Massa de Cu no condensador

Sendo% Cu no condensador como vista na Tabela 30.

$$m_{\text{Cu no condensador}} = m_{\text{cond}} \times \% \text{ Cu no condensador}$$

$$m_{\text{Cu no condensador}} = 0,170 \times 0,0013$$

$$m_{Cu} \text{ no condensador} = 0,000221 \text{ g}$$

✓ Massa de Cu nos briquetes

$$m_{Cu} \text{ no briquete} = m_{\text{briquete}} \times \% \text{ lodo adicionado ao briquete} \times \% \text{ Cu no lodo}$$

Sabendo-se que a % Cu no resíduo é de 9635 ppm ou 0,9635 %, como visto na Tabela 25:

$$m_{Cu} \text{ no 1}^{\circ} \text{ briquete CDPB300} = m_{\text{CDPB300}} \times 0,03 \times 0,00964 = 41,01 \times 0,03 \times 0,00964$$

$$m_{Cu} \text{ no 2}^{\circ} \text{ briquete CDPB300} = m_{\text{CDPB300}} \times 0,03 \times 0,00964 = 39,95 \times 0,03 \times 0,00964$$

$$m_{Cu} \text{ no 3}^{\circ} \text{ briquete CDPB300} = m_{\text{CDPB300}} \times 0,03 \times 0,00964 = 40,88 \times 0,03 \times 0,00964$$

$$m_{Cu} \text{ no 4}^{\circ} \text{ briquete CDPB300} = m_{\text{CDPB300}} \times 0,03 \times 0,00964 = 39,81 \times 0,03 \times 0,00964$$

Somando-se as massas de todos os briquetes:

$$m_{Cu} \text{ total nos briquetes CDPB300} = 0,04674 \text{ g}$$

✓ Teor de Cu incorporado ao clínquer

$$\text{Emissão} = \frac{m_{Cu} \text{ no condensador}}{m_{Cu} \text{ total nos briquetes}}$$

$$\text{Emissão} = 0,00473 = 0,47\%$$

Incorporação Cu ao clínquer para amostra CP300 é de **99,53%**

4.2.2 Amostra CP500

✓ Massa de Cu no condensador

Sendo% Cu no condensador como vista na Tabela 30.

$$m_{Cu \text{ no condensador}} = m_{cond} \times \% \text{ Cu no condensador}$$

$$m_{Cu \text{ no condensador}} = 0,021 \times 0,0301$$

$$m_{Cu \text{ no condensador}} = 0,0006321 \text{ g}$$

✓ Massa de Cu nos briquetes

$$m_{Cu \text{ no briquete}} = m_{briquete} \times \% \text{ lodo adicionado ao briquete} \times \% \text{ Cu no lodo}$$

Sabendo-se que a % Cu no residuo é de 9635 ppm ou 0,9635 %, como visto na Tabela 25:

$$m_{Cu \text{ no 1º briquete CDPB500}} = m_{CDPB500} \times 0,05 \times 0,00964 = 40,02 \times 0,05 \times 0,00964$$

$$m_{Cu \text{ no 2º briquete CDPB500}} = m_{CDPB500} \times 0,05 \times 0,00964 = 39,65 \times 0,05 \times 0,00964$$

$$m_{Cu \text{ no 3º briquete CDPB500}} = m_{CDPB500} \times 0,05 \times 0,00964 = 41,08 \times 0,05 \times 0,00964$$

$$m_{Cu \text{ no 4º briquete CDPB500}} = m_{CDPB500} \times 0,05 \times 0,00964 = 39,11 \times 0,05 \times 0,00964$$

Somando-se as massas de todos os briquetes:

$$m_{Cu \text{ total nos briquetes CDPB500}} = 0,077053 \text{ g}$$

✓ Teor de Cu incorporado ao clínquer

$$\text{Emissão} = \frac{m_{\text{Cu no condensador}}}{m_{\text{Cu total nos briquetes}}}$$

$$\text{Emissão} = 0,0082 = 0,82\%$$

Incorporação Cu ao clínquer para amostra CP500 é de **99,18%**

5 Cálculo da incorporação de níquel ao clínquer

Os cálculos serão similares ao caso do Cu. Contudo, para o Ni tem que ser considerada a presença do elemento na farinha também.

5.1 Amostra CP500

✓ Massa de Ni no condensador

Sendo % Ni no condensador como vista na Tabela 30.

$$m_{Ni \text{ no condensador}} = m_{cond} \times \% Ni \text{ no condensador}$$

$$m_{Ni \text{ no condensador}} = 0,021 \times 0,0007$$

$$m_{Ni \text{ no condensador}} = 0,0000147 \text{ g}$$

✓ Massa de Ni nos briquetes

$$m_{Ni \text{ no briquete}} = m_{briquete} \times [(\% \text{ lodo adicionado ao briquete} \times \% Ni \text{ no lodo}) + (\% \text{ farinha} \times \% Ni \text{ na farinha})]$$

Sabendo-se que a % Ni no resíduo é de 7482 ppm ou 0,7482 %, como visto na Tabela 25 e a quantidade de Ni na farinha é de 57,7 ppm como visto na Tabela 21:

$$m_{Ni} \text{ no } 1^{\circ} \text{ briquete CDPB500} = m_{CDPB500} \times [(0,05 \times 0,00748) + (0,95 \times 0,000057)] =$$

$$40,02 \times [(0,05 \times 0,00748) + (0,95 \times 0,000057)]$$

$$m_{Ni} \text{ no } 2^{\circ} \text{ briquete CDPB500} = m_{CDPB500} \times [(0,05 \times 0,00748) + (0,95 \times 0,000057)] =$$

$$39,65 \times [(0,05 \times 0,00748) + (0,95 \times 0,000057)]$$

$$m_{Ni} \text{ no } 3^{\circ} \text{ briquete CDPB500} = m_{CDPB500} \times [(0,05 \times 0,00748) + (0,95 \times 0,000057)] =$$

$$41,08 \times [(0,05 \times 0,00748) + (0,95 \times 0,000057)]$$

$$m_{Ni} \text{ no } 4^{\circ} \text{ briquete CDPB500} = m_{CDPB500} \times [(0,05 \times 0,00748) + (0,95 \times 0,000057)] =$$

$$39,11 \times [(0,05 \times 0,00748) + (0,95 \times 0,000057)]$$

Somando-se as massas de todos os briquetes:

$$m_{Ni} \text{ total nos briquetes CDPB500} = 0,068444 \text{ g}$$

✓ Teor de Ni incorporado ao clínquer

$$Emissão = \frac{m_{Ni} \text{ no condensador}}{M_{Ni} \text{ total nos briquetes}}$$

$$Emissão = 0,00022 = 0,02\%$$

Incorporação Ni ao clínquer para amostra CP500 é de **99,98%**

5.2 Amostra CP800

✓ Massa de Ni no condensador

Sendo% Ni no condensador como vista na Tabela 30.

$$m_{Ni \text{ no condensador}} = m_{cond} \times \% Ni \text{ no condensador}$$

$$m_{Ni \text{ no condensador}} = 0,042 \times 0,0022$$

$$m_{Ni \text{ no condensador}} = 0,000092 \text{ g}$$

✓ Massa de Ni nos briquetes

$$m_{Ni \text{ no briquete}} = m_{briquete} \times [(\% \text{ lodo adicionado ao briquete} \times \% Ni \text{ no lodo}) + (\% \text{ farinha} \times \% Ni \text{ na farinha})]$$

Sabendo-se que a % Ni no resíduo é de 7482 ppm ou 0,7482 %, como visto na Tabela 25 e a quantidade de Ni na farinha é de 57,7 ppm como visto na Tabela 21:

$$m_{Ni \text{ no 1º briquete CDPB800}} = m_{CDPB800} \times [(0,08 \times 0,00748) + (0,92 \times 0,000057)] = 39,12 \times [(0,08 \times 0,00748) + (0,92 \times 0,000057)]$$

$$m_{Ni \text{ no 2º briquete CDPB800}} = m_{CDPB800} \times [(0,08 \times 0,00748) + (0,92 \times 0,000057)] = 39,85 \times [(0,08 \times 0,00748) + (0,92 \times 0,000057)]$$

$$m_{Ni \text{ no 3º briquete CDPB800}} = m_{CDPB800} \times [(0,08 \times 0,00748) + (0,92 \times 0,000057)] = 40,28 \times [(0,08 \times 0,00748) + (0,92 \times 0,000057)]$$

$$m_{Ni} \text{ no } 4^{\circ} \text{ briquete CDPB800} = m_{CDPB800} \times [(0,08 \times 0,00748) + (0,92 \times 0,000057)] =$$
$$40,15 \times [(0,08 \times 0,00748) + (0,92 \times 0,000057)]$$

Somando-se as massas de todos os briquetes:

$$m_{Ni} \text{ total nos briquetes CDPB800} = 0,103744 \text{ g}$$

✓ Teor de Ni incorporado ao clínquer

$$\text{Emissão} = \frac{m_{Ni} \text{ no condensador}}{M_{Ni} \text{ total nos briquetes}}$$

$$\text{Emissão} = 0,0009 = 0,09\%$$

Incorporação Ni ao clínquer para amostra CDPB800 é de **99,91%**

6 Cálculo da incorporação de cádmio ao clínquer

Os cálculos serão similares aos efetuados para o caso do Cu.

6.1 Amostra CP500

✓ Massa de Cd no condensador

Sendo% Cd no condensador como vista na Tabela 30.

$$m_{Cd \text{ no condensador}} = m_{cond} \times \% Cd \text{ no condensador}$$

$$m_{Cd \text{ no condensador}} = 0,021 \times 0,01901$$

$$m_{Cd \text{ no condensador}} = 0,00039921 \text{ g}$$

✓ Massa de Cd nos briquetes

$$m_{Cd \text{ no briquete}} = m_{briquete} \times \% \text{ lodo adicionado ao briquete} \times \% Cd \text{ no lodo}$$

Sabendo-se que a % Cd no residuo é de 50 ppm ou 0,005 %, como visto na Tabela 25:

$$m_{Cd \text{ no 1º briquete CDPB500}} = m_{CDPB500} \times 0,05 \times 0,00005 = 40,02 \times 0,05 \times 0,00005$$

$$m_{Cd \text{ no 2º briquete CDPB500}} = m_{CDPB500} \times 0,05 \times 0,00005 = 39,65 \times 0,05 \times 0,00005$$

$$m_{Cd \text{ no 3º briquete CDPB500}} = m_{CDPB500} \times 0,05 \times 0,00005 = 41,08 \times 0,05 \times 0,00005$$

$$m_{Cd \text{ no 4º briquete CDPB500}} = m_{CDPB500} \times 0,05 \times 0,00005 = 39,11 \times 0,05 \times 0,00005$$

Somando-se as massas de todos os briquetes:

$$m_{Cd} \text{ total nos briquetes CDPB500} = 0,00039965 \text{ g}$$

- ✓ Teor de Cd incorporado ao clínquer

$$\text{Emissão} = \frac{m_{Cd} \text{ no condensador}}{m_{Cd} \text{ total nos briquetes}}$$

$$\text{Emissão} = 0,9989 = 99,89\%$$

Incorporação Cd ao clínquer para amostra CP800 é de **0,11%**

6.2 Amostra CP800

- ✓ Massa de Cd no condensador

Sendo% Cd no condensador como vista na Tabela 30.

$$m_{Cd} \text{ no condensador} = m_{cond} \times \% \text{ Cd no condensador}$$

$$m_{Cd} \text{ no condensador} = 0,042 \times 0,0151$$

$$m_{Cd} \text{ no condensador} = 0,000634 \text{ g}$$

- ✓ Massa de Cd nos briquetes

$$m_{Cd} \text{ no briquete} = m_{briquete} \times \% \text{ lodo adicionado ao briquete} \times \% \text{ Cd no lodo}$$

Sabendo-se que a % Cd no resíduo é de 50 ppm ou 0,005 %, como visto na Tabela 25:

$$m_{Cd} \text{ no } 1^{\circ} \text{ briquete CDPB800} = m_{CDPB800} \times 0,08 \times 0,00005 = 39,12 \times 0,08 \times 0,00005$$

$$m_{Cd} \text{ no } 2^{\circ} \text{ briquete CDPB800} = m_{CDPB800} \times 0,08 \times 0,00005 = 39,85 \times 0,08 \times 0,00005$$

$$m_{Cd} \text{ no } 3^{\circ} \text{ briquete CDPB800} = m_{CDPB800} \times 0,08 \times 0,00005 = 40,28 \times 0,08 \times 0,00005$$

$$m_{Cd} \text{ no } 4^{\circ} \text{ briquete CDPB800} = m_{CDPB800} \times 0,08 \times 0,00005 = 40,15 \times 0,08 \times 0,00005$$

Somando-se as massas de todos os briquetes:

$$m_{Cd} \text{ total nos briquetes CDPB500} = 0,000638 \text{ g}$$

✓ Teor de Cd incorporado ao clínquer

$$\text{Emissão} = \frac{m_{Cd} \text{ no condensador}}{m_{Cd} \text{ total nos briquetes}}$$

$$\text{Emissão} = 0,9940 = 99,40\%$$

Incorporação Cd ao clínquer para amostra CP800 é de **0,60%**

7 Cálculo da incorporação de chumbo ao clínquer

Os cálculos também serão similares aos efetuados para o caso do Cu.

7.1 Amostra CP500

✓ Massa de Pb no condensador

Sendo % Pb no condensador como vista na Tabela 30.

$$m_{Pb \text{ no condensador}} = m_{cond} \times \% Pb \text{ no condensador}$$

$$m_{Pb \text{ no condensador}} = 0,021 \times 0,0098$$

$$m_{Pb \text{ no condensador}} = 0,000206 \text{ g}$$

✓ Massa de Pb nos briquetes

$$m_{Pb \text{ no briquete}} = m_{briquete} \times \% \text{ lodo adicionado ao briquete} \times \% Pb \text{ no lodo}$$

Sabendo-se que a % Pb no resíduo é de 30 ppm ou 0,003 %, como visto na Tabela 25:

$$m_{Pb \text{ no 1º briquete CDPB500}} = m_{CDPB500} \times 0,05 \times 0,00003 = 40,02 \times 0,05 \times 0,00003$$

$$m_{Pb \text{ no 2º briquete CDPB500}} = m_{CDPB500} \times 0,05 \times 0,00003 = 39,65 \times 0,05 \times 0,00003$$

$$m_{Pb \text{ no 3º briquete CDPB500}} = m_{CDPB500} \times 0,05 \times 0,00003 = 41,08 \times 0,05 \times 0,00003$$

$$m_{Pb \text{ no 4º briquete CDPB500}} = m_{CDPB500} \times 0,05 \times 0,00003 = 39,11 \times 0,05 \times 0,00003$$

Somando-se as massas de todos os briquetes:

$$m_{Pb} \text{ total nos briquetes CDPB500} = 0,0002398 \text{ g}$$

- ✓ Teor de Pb incorporado ao clínquer

$$\text{Emissão} = \frac{m_{Pb} \text{ no condensador}}{m_{Pb} \text{ total nos briquetes}}$$

$$\text{Emissão} = 0,8591 = 85,91\%$$

Incorporação Pb ao clínquer para amostra CP500 é de **14,09%**

7.2 Amostra CP800

- ✓ Massa de Pb no condensador

Sendo % Pb no condensador como vista na Tabela 30.

$$m_{Pb} \text{ no condensador} = m_{cond} \times \% \text{ Pb no condensador}$$

$$m_{Pb} \text{ no condensador} = 0,042 \times 0,0082$$

$$m_{Pb} \text{ no condensador} = 0,000344 \text{ g}$$

- ✓ Massa de Pb nos briquetes

$$m_{Pb} \text{ no briquete} = m_{briquete} \times \% \text{ lodo adicionado ao briquete} \times \% \text{ Pb no lodo}$$

Sabendo-se que a % Pb no resíduo é de 30 ppm ou 0,003 %, como visto na Tabela 25:

$$m_{Pb} \text{ no } 1^{\circ} \text{ briquete CDPB800} = m_{CDPB800} \times 0,08 \times 0,00003 = 39,12 \times 0,08 \times 0,00003$$

$$m_{Pb} \text{ no } 2^{\circ} \text{ briquete CDPB800} = m_{CDPB800} \times 0,08 \times 0,00003 = 39,85 \times 0,08 \times 0,00003$$

$$m_{Pb} \text{ no } 3^{\circ} \text{ briquete CDPB800} = m_{CDPB800} \times 0,08 \times 0,00003 = 40,28 \times 0,08 \times 0,00003$$

$$m_{Pb} \text{ no } 4^{\circ} \text{ briquete CDPB800} = m_{CDPB800} \times 0,08 \times 0,00003 = 40,15 \times 0,08 \times 0,00003$$

Somando-se as massas de todos os briquetes:

$$m_{Pb} \text{ total nos briquetes CDPB800} = 0,000382g$$

✓ Teor de Pb incorporado ao clínquer

$$\text{Emissão} = \frac{m_{Pb} \text{ no condensador}}{m_{Pb} \text{ total nos briquetes}}$$

$$\text{Emissão} = 0,9005 = 90,05\%$$

Incorporação Pb ao clínquer para amostra CP800 é de **9,95%**

Referências bibliográficas

- 1 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, set 1987.
- 2 JAAKRO POYRY ENGENHARIA LTDA. Diagnóstico de resíduos sólidos industriais nas bacias dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí: Sumário executivo. São Paulo, ADEME/CETESB/FIESP/CIESP, 1996. (Relatório Técnico 12-408-Ejpe-1803).
- 3 ABRAMOWICZ, B. S. “Resíduos sólidos industriais: um problema em aberto”. Diário Comércio Indústria, São Paulo, 17 de abril de 1993.
- 4 TELLO, C. C. “Cimentação: uma opção para o tratamento de rejeitos tóxicos”. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO, 4., São Paulo, 1996. São Paulo, ABCP, 1996. v. 2, p. 549-563.
- 5 GROSZEK, F. “A deficiência na fiscalização”. Revista Saneamento Ambiental, nº 54, p. 18-22, Nov/Dez 1998.
- 6 TAMAS, F.D., CSETENYI, L. e TRITTHART, J. Effect of adsorbents on the leachability of cement bonded electroplating wastes. Cement and Concrete Research, v. 22, p. 399-404, 1992.
- 7 CSETENYI, L. e TAMÁS, F.D. apud TAMAS, F.D., CSETENYI, L. E TRITTHART, J. Effect of adsorbents on the leachability of cement bonded electroplating wastes. Cement and Concrete Research, v. 22, p. 399-404, 1992.
- 8 POLLMANN, H., SIEBER, R. e BRUNNER, P. “Microstructure, characteristics of hydration and quality of clinker under burning conditions using alternative fuels.” In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO, 4., São Paulo, 1996. São Paulo, ABCP, 1996. v. 2, p. 521-534.

- 9 OLIVEIRA, M., SILVA, R. J., MENON, G. J. e DUARTE, V. C. "Modelo para cálculo do tempo de permanência e da distribuição de temperaturas em fornos rotativos utilizados no co-processamento de resíduos." In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO, 4., São Paulo, 1996. São Paulo, ABCP, 1996. v. 3, p. 183-200.
- 10 LIN, T-T., LIN, C-F., WEI, W-C. e LO, S-L. Mechanisms of metal stabilization in cementitious matrix: interaction of tricalcium aluminate and copper oxide/hydroxide. *Environmental Science Technology*, v. 27, nº 7, p. 1312-1318, 1993.
- 11 MOORE, T. E. Co-processamento de insumos alternativos. In: CICLO DE CONFERÊNCIAS DA INDÚSTRIA DE CIMENTO, Rio de Janeiro, 1995. *Anais*, Rio de Janeiro, 1995.
- 12 HARTINGTON H. H. apud OLIVEIRA, M., SILVA, R. J., MENON, G. J. e DUARTE, V. C. "Modelo para cálculo do tempo de permanência e da distribuição de temperaturas em fornos rotativos utilizados no co-processamento de resíduos." In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO, 4., São Paulo, 1996. São Paulo, ABCP, 1996. v. 3, p. 183-200.
- 13 DAMASCENO, E. C.e KIHARA, Y. Panorama do cimento no brasil. *Revista Minérios e Metais*, v. 2, p. 16-24, dez. 1972.
- 14 LEA, F. M. The chemistry of cement and concrete. 3. ed. New York, Chemical Publishing, 1970.
- 15 QCL. How cement is made? Set-1997. Aavailable from World Wide Web: <URL: <http://www.qcl.com.au/cemenwrld/makeceme.htm>>
- 16 PERAY, K. E. The rotary cement kiln. 2. ed. New York, Chemical Publishing, 1986.
- 17 TAYLOR, H. F. W. Cement chemistry. 2. ed. London, Academic Press, 1992.

- 18 HANSSON, C. M. Concrete: the advanced industrial material of the 21st century. *Mettalurgical and Materials Transactions A*, v. 26A, p. 1321-1341, 1995.
- 19 CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. CONAMA — Processo nº 02000.000299/99-13: Co-processamento de resíduos em fornos de clínquer. 1999.
- 20 STEPHAN, D., MALEKI, H., KNÖFEL, D., EBER, B. e HÄRDTL, R. Influence of Cr, Ni and Zn on the properties of pure clinker phases. Part I. C₃S. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 545-552, 1999.
- 21 FIERENS, P. e VERHAEGEN, J.P. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, nº 9-10, p. 169-178, 1997.
- 22 SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, nº 9-10, p. 169-178, 1997.
- 23 TAYLOR, H. F. W. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, nº 9-10, p. 169-178, 1997.
- 24 REGOURD, M. e GUINIER, A. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, nº 9-10, p. 169-178, 1997.
- 25 REGOURD, M., CHROMY, S., HJORTH, L., HORNAIN, H. e MORTREUX, B. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M.

- Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, n° 9-10, p. 169-178, 1997.
- 26 UCHICAWA, H., HANEHARA, S. e SHIRASAKA, T. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, n° 9-10, p. 169-178, 1997.
- 27 HORNAIN, H. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, n° 9-10, p. 169-178, 1997.
- 28 TEOREANU, I., ENCULESCU, M. e GHEORGHE, I. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, n° 9-10, p. 169-178, 1997.
- 29 KURDOWSKI, W. e WOLLAST, R. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, n° 9-10, p. 169-178, 1997.
- 30 WOERMANN, E., HAHN, T. e EYSEL, W. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, n° 9-10, p. 169-178, 1997.
- 31 KURDOWSKI, W. e SZUMMER, A. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment

- Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, nº 9-10, p. 169-178, 1997.
- 32 ODLER, I. e ABDUL-MAULA, S. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, nº 9-10, p. 169-178, 1997.
- 33 SINCLAIR, W. e GROYES, G.W. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, nº 9-10, p. 169-178, 1997.
- 34 PUERTAS, F., GLASSER, F.P., BLANCO VARELA, M.T. e VAQUEZ, T. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, nº 9-10, p. 169-178, 1997.
- 35 WOERMANN, E., EYSEL, W. e HAHN, T. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, nº 9-10, p. 169-178, 1997.
- 36 KONDO, R. e YOSHIDA, K. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, nº 9-10, p. 169-178, 1997.
- 37 FIERENS, P., THAOUVOYE, M. e VERHAEGEN, J.P. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans

le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker.

Silicates Industriels, v. 62, n° 9-10, p. 169-178, 1997.

38 JOHANSEN, V. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e

MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. Silicates Industriels, v. 62, n° 9-10, p. 169-178, 1997.

39 SAKURAI, T., SATO, T. e YOSHINAGA, A. apud SERCLERAT, I.,

MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. Silicates Industriels, v. 62, n° 9-10, p. 169-178, 1997.

40 BOIKOVA, A.I. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e

MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. Silicates Industriels, v. 62, n° 9-10, p. 169-178, 1997.

41 TAKEUSHI, Y., NISHI, F. e MAKI, I. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V.,

MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. Silicates Industriels, v. 62, n° 9-10, p. 169-178, 1997.

42 TARTE, P. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e

MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. Silicates Industriels, v. 62, n° 9-10, p. 169-178, 1997.

43 PUERTAS, F., BLANCO, M.T., MARTINEZ, S. e DONMINGUEZ, R. apud

SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les

- métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, n° 9-10, p. 169-178, 1997.
- 44 AKATSU, K. e MONNA, I. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, n° 9-10, p. 169-178, 1997.
- 45 CHIKAWA, M. e KOMUKAI, Y. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, n° 9-10, p. 169-178, 1997.
- 46 LAI, G.C., NOJRI, T. e NAKANO, K. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, n° 9-10, p. 169-178, 1997.
- 47 AKATSU, K. e MAEDA, K. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, n° 9-10, p. 169-178, 1997.
- 48 XIUJI, F. e SHIZONG, L. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, n° 9-10, p. 169-178, 1997.
- 49 BUCCHI, R. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode

- d'insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, n° 9-10, p. 169-178, 1997.
- 50 STEPHAN, D., MALEKI, H., KNÖFEL, D., EBER, B. e HÄRDTL, R. Influence of Cr, Ni and Zn on the properties of pure clinker phases. Part II. C₃A and C₄AF. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 651-657, 1999.
- 51 STEPHAN, D., MALLMANN, R., KNÖFEL, D. e HÄRDTL, R. High intakes of Cr, Ni and Zn in clinker. Part I. Influence on burning process and formation of phases. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 1949-1957, 1999.
- 52 STEPHAN, D., MALLMANN, R., KNÖFEL, D. e HÄRDTL, R. High intakes of Cr, Ni and Zn in clinker. Part II. Influence on the hydration properties. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 1959-1967, 1999.
- 53 ESPINOSA, D. C. R. Influência do lodo galvânico no co-processamento de cimento portland. São Paulo, 1998. 130p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- 54 ABDUL-MAULA, O. S. apud LEA, F. M. The chemistry of cement and concrete. 3. ed. New York, Chemical Publishing, 1970.
- 55 CHAVES, A. P. Comunicação pessoal.
- 56 KINDNESS, A. et al. "Immobilization and fixation of Mo (VI) by Portland cement". *Waste Management*, v. 14, n° 2, p. 97-102, 1994.
- 57 BHATTY, J. I. Role of minor elements in cement manufacture and use. Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, International report, 1995.
- 58 MURAT, M. e SORRENTINO, F. "Effect of large additions of Cd, Pb, Cr and Zn to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement". *Cement and Concrete Research*, v. 26, n° 3, p. 377-385, 1996.

- 59 BOULOT, K. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, nº 9-10, p. 169-178, 1997.
- 60 VON SEEBACH, M. e TOMPKINS, J. B. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, nº 9-10, p. 169-178, 1997.
- 61 SPRUNG, S. e RECHENBERG, W. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, nº 9-10, p. 169-178, 1997.
- 62 KEINHORST, H. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, nº 9-10, p. 169-178, 1997.
- 63 SPRUNG, S., KIRCHNER, G. e RECHENBERG, W. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, nº 9-10, p. 169-178, 1997.
- 64 WEISWEILLER, W. e KELLER, A. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, nº 9-10, p. 169-178, 1997.

- 65 MOIR, G. K. e GLASSER, F. P. apud SERCLERAT, I., MASSARDIER, V., MOSZKOWICZ, P. e MURAT, M. Les métaux traces dans le clinker de ciment Portland. I – Mode d’insertion dans les phases du clinker. *Silicates Industriels*, v. 62, nº 9-10, p. 169-178, 1997.
- 66 CAPONERO, J. Comportamento da lama de fosfatização no processo de produção do clínquer de cimento portland. São Paulo, 1999. 116p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- 67 EISENHUTTENLEUTE, V.D. Schlackenatlas. Dusseldorf, Verlag Stahleisen, 2ª ed., p. 28,31,39,57, 1981.
- 68 MARCE, R. E. Cadmium Plating. In: METALS HANDBOOK. 9. ed. Ohio, ASM, 1982. , v. 5, p. 256-272.
- 69 ROY, C. H. Wastewater control and treatment. In: ELETROPLATING ENGINEERING HANDBOOK. 4. ed. GBR, Chapman & Hall, 1996. p. 212-225.
- 70 BROWN, C. J. Treatment of plating wastes. In: METALS HANDBOOK. 9. ed. Ohio, ASM, 1982. v. 5, p. 310-319.
- 71 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM: B-214: Standard test method for sieve analysis of granular metal powders. Philadelphia, 1982.
- 72 CAHN, R.W., HAASEN, P. e KRAMER, E.J. Materials science and technology – characterization of materials – Part I. New York, v. 2A.,1992.
- 73 BROWN, M.E. Introduction to thermal analysis – techniques and applications. London, Chapman & Hall, 1988.
- 74 PADILHA, A.F. e AMBROZIO, F. Técnicas de análise microestrutural. São Paulo, Hemus, 1989.

- 75 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10005: Lixiviação de resíduos – procedimento. Rio de Janeiro, set 1987.
- 76 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10005: Solubilização de resíduos – procedimento. Rio de Janeiro, set 1987.
- 77 RAMACHANDRAN, V.S. et al. Differential thermal analysis in cement chemistry. New York, Chemical Publishing Company, 1969, p. 28-33, 55-80.
- 78 BARROS, A. M. Influência do CdO, Cr₂O₃, NiO, PbO e ZnO sobre o processo de produção de clínquer de cimento portland. São Paulo, 1999. 150p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- 79 SPRUNG, S. Technological problems in pyroprocessing cement clinker: cause and solution. Dusseldorf, Beton-Verlag, 1985.
- 80 BRASIL. CONAMA. Resolução nº 06, de 15 de junho de 1988. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 2 jan. 1989. Seção 1, p. 92-94.