



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



“Efeitos de adições de Cr_2O_3 , NiO e ZnO sobre a formação do clínquer Portland e de adições de Al_2O_3 e Fe_2O_3 sobre a decomposição de seu composto majoritário”



Tese de Doutorado



Autor: Andréa Vidal Ferreira

Orientador: Jorge Alberto Soares Tenório

Ouro Preto, 21 de dezembro de 2005

F383e Ferreira, Andréa Vidal.
Efeitos de adições de Cr_2O_3 , NiO e ZnO sobre a formação do clínquer Portland e de adições de Fe_2O_3 e Al_2O_3 sobre a decomposição de seu composto majoritário [manuscrito]. / Andréa Vidal Ferreira. – 2005.
xi, 179f.: il. color., graf. , tabs., mapas.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório.

Co-orientador: Dra. Denise Croce Romano Espinosa.

Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Gabriel Silva Araújo.

Área de concentração: Análise e seleção de materiais.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais – UFOP/CETEC/UEMG.

Materiais – Análise - Teses. 2. Resíduos - Teses. 3. Resíduos – Subprodutos – Teses. 4. Cimento Portland – Teses. 5. Cromo – Teses. 6. Zinco – Teses. 7. Níquel – Teses. IV. Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais– UFOP/CETEC/UEMG. V.Título

CDU:666.94.052

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br



REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Pós-Graduação em Engenharia de Materiais

“Efeitos de adições de Cr_2O_3 , NiO e ZnO sobre a formação do clínquer Portland e de adições de Al_2O_3 e Fe_2O_3 sobre a decomposição de seu composto majoritário”

Autor: Andréa Vidal Ferreira

Orientador: Jorge Alberto Soares Tenório

Co-orientadores: Denise Croce Romano Espinosa

Fernando Gabriel Silva Araújo

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Análise e Seleção de Materiais

Aos meus pais
Cândido Vidal Ferreira e
Irene Inês Fernandes Ferreira.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos aqueles que direta ou indiretamente participaram deste trabalho e me acompanharam ao longo desta jornada.

Primeiramente, ao Professor Dr. Jorge Alberto Soares Tenório pela orientação desta Tese, pela acolhida em seus laboratórios durante a minha estadia na USP e pela amizade desenvolvida ao longo destes anos.

Aos meus co-orientadores, Dra. Denise Croce Romano Espinosa e Dr. Fernando Gabriel Silva Araújo, por toda a atenção e orientação dedicadas ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Àqueles que me precederam no Grupo de Reciclagem de Resíduos Industriais, sob orientação do Professor Tenório, em especial à turma do coprocessamento, Denise Croce Romano Espinosa, Paulo Ract, Jefferson Caponero, Alexandre Barros e Sérgio Sônego, pela sólida estrutura de pesquisa construída.

À gerência do CDTN, em especial ao Chefe de Serviço Zildete Rocha e Coordenador Geral Silvestre Paiano Sobrinho, pelo incentivo e também pela liberação da minha estadia na USP.

Aos meus colegas de trabalho no CDTN, pelo incentivo e camaradagem durante estes anos.

Às secretárias Ana, da REDEMAT, e Roseli, do CDTN, pela simpatia e presteza nos atendimentos.

Aos meus colegas na REDEMAT especialmente Adalberto Matias e Elenice Maria Rodrigues, pela amizade e camaradagem durante os cursos.

Aos técnicos do Departamento de Metalurgia e Materiais da USP, Danilo, Lívio e Rúbens por toda a gentileza na prestação de apoio durante os experimentos de clinquerização.

Ao mestre Reynaldo Pini, pela ajuda nas análises por titulação das amostras.

Ao meu grande amigo Genivaldo Júlio Perpétuo, por toda a sua simpatia, gentileza, companheirismo, e também pelos nossos dias em Ouro Preto.

Aos amigos que fiz em São Paulo, em especial à Josiane Costa Riani, Mariana da Silva Santos e Norberto Lima Bonini por tudo o que vivemos: foi uma época muito especial na minha vida.

Ao Professor Dr. Nivaldo Lúcio Speziali pelo tempo gentilmente cedido no difratômetro de raios X e pelas discussões sobre a aplicação do método de Rietveld.

A Alexandre Mello pela simpatia e presteza na realização das medidas de difração de raios X.

A João Batista Santos Barbosa pelo coleguismo e também pelas discussões sobre o método de Rietveld.

À Ângela Maria Amaral, pela minha formação na Ativação Neutrônica, pelo profissionalismo e principalmente pelo carinho dispensado.

Aos supervisores Fausto Mareti Júnior, Amir Zacarias Mesquita e operadores Paulo Fernando Silva e Luis Otávio Sete Câmara, do reator TRIGA IPR-R1, pelas irradiações de amostras e especialmente pelo companheirismo dedicado.

A Phellipe Rezende Rodrigues por toda a dedicação, competência e profissionalismo demonstrados durante o período em que estagiou comigo no CDTN.

A todos os meus amigos.

À minha família pelo apoio, carinho e torcida.

A minha grande amiga Ariete Righi, por tudo.

A todos aqueles outros que não estão citados aqui, mas sabem que estiveram presentes nesta jornada.

À Capes, Fapesp, Fapemig, CNPq pelo suporte.

Muito obrigada a todos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	vii
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1 APRESENTAÇÃO	1
1.1 Co-Processamento de Resíduos Industriais	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Justificativas	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 O Cimento Portland	5
2.2 O Clínquer do Cimento Portland	9
2.3 Os Compostos do Clínquer	20
2.4 Diagramas de Fase para os Compostos do Clínquer	30
2.5 Decomposição Térmica do C_3S	42
2.6 Incorporação de Impurezas pelo Clínquer	47
2.7 Efeitos de Adições de Cr, Ni ou Zn sobre o Clínquer	53
2.8 Co-processamento de Resíduos Industriais em Fornos de Cimento Portland	60
2.9 A Indústria de Cimento e o Co-processamento de Resíduos Industriais no Brasil	63
2.10 Legislação Brasileira para o Co-processamento	69
3 MATERIAIS E MÉTODOS	72
3.1 Preparação de Amostras	72
3.1.1 Preparação de Amostras de Farinha Pura	72

3.1.2	Preparação de Farinha com Adições Metálicas	74
3.1.3	Preparação de Briquetes	78
3.1.4	Ensaio de Clinquerização dos Briquetes	78
3.1.5	Amostras de C ₃ S Puro	79
3.1.6	Preparação de Amostras de C ₃ S Dopado com Fe ₂ O ₃ ou Al ₂ O ₃	80
3.1.7	Ensaio de Resfriamento Contínuo para o C ₃ S Dopado com Fe ₂ O ₃ ou Al ₂ O ₃	80
3.2	Análises das Amostras	82
3.2.1	Análises Térmicas	83
3.2.2	Análise por Ativação Neutrônica	83
3.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	86
3.2.4	Microanálise por WDS	88
3.2.5	Difração de Raios X	88
3.2.6	Titulação por HCl 0,1N em Etileno Glicol	96
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	99
4.1	Amostras de Farinha Pura e com Adições Metálicas	99
4.1.1	Análise por Ativação Neutrônica	99
4.1.2	DTA/TG: Processo de Aquecimento	103
4.1.3	DTA/TG: Processo de Resfriamento	122
4.2	Amostras de Clínquer Puro e com Adições	133
4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	133
4.2.2	Microanálise por WDS	141
4.2.3	Difração de Raios X	146
4.2.4	Análise por Ativação Neutrônica	157
4.3	Decomposição do C ₃ S dopado com Fe ₂ O ₃ E Al ₂ O	158
5	CONCLUSÕES	168
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	171

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1:	FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DO CIMENTO PORTLAND (CAPONERO, 1999, ADAPTADO DE QCL, 1998).....	6
FIGURA 2.2:	EVOLUÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND (1:3, 28º DIA) (ADAPTADO DE BLEZARD, 1998b).....	8
FIGURA 2.3:	TRANSFORMAÇÕES NA COMPOSIÇÃO DA CARGA AO LONGO DA QUEIMA NO FORNO ROTATIVO DE PRODUÇÃO DE CLÍNQUER (WOLTER, 1985 <i>apud</i> GOBBO, 2003).....	12
FIGURA 2.4:	DTA (A) E CONCENTRAÇÕES DE FASES (B) AO LONGO DA CLINQUERIZAÇÃO (ADAPTADO DE CHROMY, 1974).....	13
FIGURA 2.5:	A) CURVA DTA PARA MISTURAS DE CAO E AL ₂ O ₃ B) CURVA DTA PARA MISTURAS DE CAO E FE ₂ O ₃ C) CURVA DTA PARA MISTURAS DE CAO, AL ₂ O ₃ E FE ₂ O ₃ (BARTA, 1961, <i>APUD</i> RAMANCHANDRAN, 1969, 2001).....	14
FIGURA 2.6:	CLÍNQUER DE CIMENTO PORTLAND (KOMATSU, 2004).....	18
FIGURA 2.7:	MICROSCOPIA ÓTICA, 600X: SEÇÃO POLIDA E ATACADA DE CLÍNQUER, REVELANDO AS CORES: VERDE PARA O C ₃ S (a), CASTANHO ESCURO PARA O C ₂ S (b) E DOIS TONS DE CASTANHO MAIS CLAROS PARA A FASE INTERSTICIAL (c); NOTA-SE TAMBÉM A PRESENÇA DE UM CRISTAL DE C ₃ S COM A SUPERFÍCIE DECOMPOSTA EM C ₂ S (d).....	19
FIGURA 2.8:	ESQUEMA DE UM CRISTAL TABULAR DE C ₃ S (MAKI & CHROMY, 1978).....	25
FIGURA 2.9:	DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA CaO-SiO ₂ (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998).....	30
FIGURA 2.10:	DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA CaO-Al ₂ O ₃ (MACPHEE & LACHOWSKI, 1998; LEVIN <i>et al.</i> , 1964).....	33

FIGURA 2.11:	DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ (LEVIN <i>et al.</i> , 1964)	35
FIGURA 2.12:	DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (TAYLOR, 1997a)	36
FIGURA 2.13:	DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ONDE ESTÁ INDICADA A REGIÃO DE COMPOSIÇÃO DO CIMENTO PORTLAND (LEVIN <i>et al.</i> , 1964)	37
FIGURA 2.14:	DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ONDE ESTÃO INDICADAS AS LINHAS DE ALKEMADE, AS CALHAS DAS REAÇÕES UNIVARIANTES E TRÊS PONTOS DE COMPOSIÇÃO X, Y, Z (ADAPTADO DE LEVIN <i>et al.</i> , 1964).....	39
FIGURA 2.15:	DIAGRAMA TTT PARA A DECOMPOSIÇÃO DO C_3S (MOHAN & GLASSER, 1977a).....	42
FIGURA 2.16:	DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO n DA EQUAÇÃO DE AVRAMI (MOHAN & GLASSER, 1977a)	43
FIGURA 2.17:	DIAGRAMA CCT PARA A DECOMPOSIÇÃO DO C_3S PURO (BARROS <i>et al.</i> , 1999a).....	45
FIGURA 2.18:	DECONVOLUÇÃO DE PICOS UTILIZADA POR BARROS E CO-AUTORES NA CARACTERIZAÇÃO DAS REAÇÕES DE CLINQUERIZAÇÃO (BARROS, 1999b; BARROS <i>et al.</i> , 2004).....	58
FIGURA 2.19:	LOCALIZAÇÃO DAS FÁBRICAS DE CIMENTO NO BRASIL (SNIC, 2005)	65
FIGURA 2.20:	PRODUÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND NAS DÉCADAS DE 70, 80 E 90 (EM MILHÕES DE TONELADAS) (ANDRADE <i>et al.</i> 2002).....	66
FIGURA 4.1:	RESULTADO DO ENSAIO DTA/TG PARA A AMOSTRA <i>FARINHA</i> , NO AQUECIMENTO A $10^\circ\text{C}/\text{min}$	103
FIGURA 4.2:	CURVAS TG E DTG PARA A AMOSTRA <i>FARINHA</i> , NO AQUECIMENTO A $10^\circ\text{C}/\text{min}$	104
FIGURA 4.3:	CURVAS TG E DTG PARA AS AMOSTRAS DE FARINHA COM ADIÇÕES DE Cr_2O_3 NO AQUECIMENTO A $10^\circ\text{C}/\text{min}$	105
FIGURA 4.4:	CURVAS TG E DTG PARA AS AMOSTRAS DE FARINHA COM ADIÇÕES DE NiO NO AQUECIMENTO A $10^\circ\text{C}/\text{min}$	106

FIGURA 4.5:	CURVAS TG E DTG PARA AS AMOSTRAS DE FARINHA COM ADIÇÕES DE ZnO NO AQUECIMENTO A 10°C/min.....	107
FIGURA 4.6:	DTA DA REGIÃO DA CLINQUERIZAÇÃO PARA A AMOSTRA <i>FARINHA</i> , NO AQUECIMENTO A 10°C/min.....	108
FIGURA 4.7:	DTA DA REGIÃO DE CLINQUERIZAÇÃO PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE Cr ₂ O ₃ , NO AQUECIMENTO A 10°C/min.....	109
FIGURA 4.8:	DTA DA REGIÃO DA CLINQUERIZAÇÃO PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS COM ADIÇÕES de NiO, NO AQUECIMENTO A 10°C/min.....	110
FIGURA 4.9:	DTA DA REGIÃO DA CLINQUERIZAÇÃO PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE ZnO, NO AQUECIMENTO A 10°C/min.....	111
FIGURA 4.10:	CURVA DTA, APÓS A DECOMPOSIÇÃO DO CaCO ₃ , DAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE ZnO	113
FIGURA 4.11:	AJUSTE DA CURVA DTA DA AMOSTRA <i>FARINHA</i> NO AQUECIMENTO A 10°C/min.....	115
FIGURA 4.12:	TEMPERATURAS AJUSTADAS PARA A REGIÃO DAS REAÇÕES DE ESTADO SÓLIDO	117
FIGURA 4.13:	ÁREAS AJUSTADAS PARA REGIÃO DAS REAÇÕES DE ESTADO SÓLIDO.....	118
FIGURA 4.14:	TEMPERATURAS AJUSTADAS PARA A REGIÃO DA CLINQUERIZAÇÃO.....	120
FIGURA 4.15:	ÁREAS AJUSTADAS PARA A REGIÃO DA CLINQUERIZAÇÃO	121
FIGURA 4.16:	RESULTADO DO ENSAIO DTA/TG PARA A AMOSTRA <i>FARINHA</i> , NO RESFRIAMENTO A 10°C/min.....	122
FIGURA 4.17:	RESFRIAMENTO A 10°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE Cr ₂ O ₃	123
FIGURA 4.18:	RESFRIAMENTO A 5°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE Cr ₂ O ₃	123
FIGURA 4.19:	RESFRIAMENTO A 1°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE Cr ₂ O ₃	123

FIGURA 4.20:	RESFRIAMENTO A 10°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE NiO	124
FIGURA 4.21:	RESFRIAMENTO A 5°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE NiO	124
FIGURA 4.22:	RESFRIAMENTO A 1°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE NiO	124
FIGURA 4.23:	RESFRIAMENTO A 10°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE ZnO.....	125
FIGURA 4.24:	RESFRIAMENTO A 5°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE ZnO	125
FIGURA 4.25:	RESFRIAMENTO A 1°C/min: FARINHA COM ADIÇÕES DE ZnO	125
FIGURA 4.26:	AJUSTE DAS CURVAS DTA DOS RESFRIAMENTOS DA AMOSTRA Zn0,50	126
FIGURA 4.27:	TEMPERATURAS DE SOLIDIFICAÇÃO DO LÍQUIDO PARA OS TRÊS CONJUNTOS DE AMOSTRAS, DETERMINADAS PELO AJUSTE DAS CURVAS DTA	130
FIGURA 4.28:	ÁREA TOTAL CORRESPONDENTE À SOLIDIFICAÇÃO DO LIQUÍDO NOS TRÊS CONJUNTOS DE AMOSTRAS, DETERMINADA PELO AJUSTE DAS CURVAS DTA.....	131
FIGURA 4.29:	MEV - <i>Farinha</i>	133
FIGURA 4.30:	MEV - <i>Cr0,05</i>	134
FIGURA 4.31:	MEV - <i>Cr0,10</i>	134
FIGURA 4.32:	MEV - <i>Cr0,50</i>	135
FIGURA 4.33:	MEV - <i>Cr1,00</i>	135
FIGURA 4.34:	MEV - <i>Ni0,05</i>	136
FIGURA 4.35:	MEV - <i>Ni0,10</i>	136
FIGURA 4.36:	MEV - <i>Ni0,50</i>	137
FIGURA 4.37:	MEV - <i>Ni1,00</i>	137
FIGURA 4.38:	MEV - <i>Zn0,50</i>	138
FIGURA 4.39:	MEV - <i>Zn1,00</i>	138

FIGURA 4.40:	WDS - C ₃ S.....	141
FIGURA 4.41:	WDS - C ₂ S.....	142
FIGURA 4.42:	WDS - C ₃ A.....	143
FIGURA 4.43:	WDS - C ₄ AF.....	144
FIGURA 4.44:	WDS - PRECIPITADOS.....	145
FIGURA 4.45:	DIFRATOGRAMAS MEDIDOS DAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE Cr ₂ O ₃	146
FIGURA 4.46:	DIFRATOGRAMAS MEDIDOS DAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE NiO.....	147
FIGURA 4.47:	DIFRATOGRAMAS MEDIDOS DAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE ZnO.....	147
FIGURA 4.48:	DIFRATOGRAMAS CALCULADOS PARA OS COMPOSTOS DO CLÍNQUER.....	148
FIGURA 4.49:	DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA Cr0,10 REFINADO PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	149
FIGURA 4.50:	DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA Cr1,00 REFINADO PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	150
FIGURA 4.51:	CONCENTRAÇÃO DE FASES NO CLÍNQUER (% EM MASSA), DETERMINADA PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	152
FIGURA 4.52:	PERCENTUAL DE CaO LIVRE NAS AMOSTRAS DE C ₃ S SUBMETIDAS A RESFRIAMENTO CONTÍNUO: A) C ₃ S DOPADO COM 0,5% DE Fe ₂ O ₃ ; B) C ₃ S DOPADO COM 0,8% DE Fe ₂ O ₃ (TENÓRIO <i>et al.</i> , 2003b).....	158
FIGURA 4.53:	PERCENTUAL DE C ₃ S DECOMPOSTO NAS AMOSTRAS SUBMETIDAS A RESFRIAMENTO CONTÍNUO: A) C ₃ S DOPADO COM 0,5% DE Fe ₂ O ₃ ; B) C ₃ S DOPADO COM 0,8%DE Fe ₂ O ₃ (TENÓRIO <i>et al.</i> , 2003b).	159
FIGURA 4.54:	RESULTADOS DAS ANÁLISES DE CaO LIVRE PARA AS AMOSTRAS DE C ₃ S PURO E DOPADO COM Fe ₂ O ₃ , SUBMETIDAS ÀS TAXAS DE RESFRIAMENTO DE 10°C/min E 1°C/min.....	160
FIGURA 4.55:	DIAGRAMA CCT PARA A DECOMPOSIÇÃO DO C ₃ S DOPADO COM 0,5% DE Fe ₂ O ₃ (TENÓRIO <i>et al.</i> , 2005).....	161

FIGURA 4.56:	DIAGRAMA CCT PARA A DECOMPOSIÇÃO DO C ₃ S DOPADO COM 0,8% DE Fe ₂ O ₃ (TENÓRIO <i>et al.</i> , 2005).....	162
FIGURA 4.57:	PERCENTUAL DE CaO LIVRE NAS AMOSTRAS DE C ₃ S, SUBMETIDAS A RESFRIAMENTO CONTÍNUO: A) C ₃ S DOPADO COM 0,8% DE Al ₂ O ₃ ; B) C ₃ S DOPADO COM 2,0% DE Al ₂ O ₃ %. (TENÓRIO <i>et al.</i> , 2003b).....	163
FIGURA 4.58:	PERCENTUAL DE C ₃ S DECOMPOSTO NAS AMOSTRAS SUBMETIDAS A RESFRIAMENTO CONTÍNUO: A) C ₃ S DOPADO COM 0,8% DE AL ₂ O ₃ (TENÓRIO <i>et al.</i> , 2003b); B) C ₃ S DOPADO COM 2,0% DE AL ₂ O ₃	164
FIGURA 4.59:	PERCENTUAL DE CaO LIVRE NAS AMOSTRAS DE C ₃ S PURO, DOPADO COM Fe ₂ O ₃ OU COM Al ₂ O ₃ : A) TAXA DE RESFRIAMENTO DE 10°C/min; B) TAXA DE RESFRIAMENTO DE 1°C/MIN.....	165
FIGURA 4.60:	DIAGRAMA CCT PARA A DECOMPOSIÇÃO DO C ₃ S DOPADO COM 0,8% DE Al ₂ O ₃ (TENÓRIO <i>et al.</i> , 2003b).....	166
FIGURA 4.61:	DIAGRAMA CCT PARA A DECOMPOSIÇÃO DO C ₃ S DOPADO COM 2,0% DE Al ₂ O ₃	167

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1:	COMPOSIÇÃO QUÍMICA TÍPICA DO CLÍNQUER (TAYLOR, 1998)	9
TABELA 2.2:	PRINCIPAIS REAÇÕES NA FARINHA DURANTE O PROCESSAMENTO INDUSTRIAL (TAYLOR, 1997a; SERCLERAT <i>et al.</i> , 1997; CENTURIONE, 1993; GOBBO, 2003)	11
TABELA 2.3:	SISTEMAS CRISTALINOS EXISTENTES NA NATUREZA.....	21
TABELA 2.4:	INFORMAÇÕES CRISTALOGRÁFICAS PARA O C ₃ S (PETERSON, 2003)	23
TABELA 2.5:	INFORMAÇÕES CRISTALOGRÁFICAS PARA O C ₂ S (PETERSON, 2003)	27
TABELA 2.6:	RAIO E POTENCIAL IÔNICO DE ALGUNS ELEMENTOS QUÍMICOS (SERCLERAT <i>et al.</i> , 1997).....	48
TABELA 2.7:	COMPOSIÇÃO DAS FASES DO CLÍNQUER (STEPHAN <i>et al.</i> , 1999c).....	57
TABELA 2.8:	PARÂMETROS NORMAIS DE OPERAÇÃO PARA FORNOS DE CIMENTO E INCINERADORES DE RESÍDUOS PERIGOSOS (MOORE, 1995 <i>apud</i> BARROS, 1999b).....	61
TABELA 2.9:	PRINCIPAIS PRODUTORES MUNDIAIS DE CIMENTO NO PERÍODO DE 1997 A 2000 (PRODUÇÃO EM MILHÕES DE TONELADAS) (ANDRADE <i>et al.</i> 2002).....	63
TABELA 2.10:	PRINCIPAIS GRUPOS CIMENTEIROS QUE ATUAM NO BRASIL (ANDRADE <i>et al.</i> 2002, MARINGOLO, 2004)	64
TABELA 2.11:	LIMITES MÁXIMOS DE EMISSÕES PARA OS FORNOS DE CIMENTO NO CO-PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS, DEFINIDOS PELA RESOLUÇÃO CONAMA 264, DE 1999 (CONAMA, 1999A).....	71

TABELA 3.1:	REAGENTES ALDRICH UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE FARINHA PURA.....	73
TABELA 3.2:	CONCENTRAÇÃO DA FARINHA CALCULADA ATRAVÉS DAS RELAÇÕES DE BOOGUE	73
TABELA 3.3:	MASSAS DOS REAGENTES UTILIZADOS NA CONFECÇÃO DE 1,3 kg DE FARINHA PURA	74
TABELA 3.4:	REAGENTES ALDRICH UTILIZADOS NAS ADIÇÕES METÁLICAS À FARINHA PURA	74
TABELA 3.5:	MASSAS DE ÓXIDOS CALCULADAS PARA A CONFECÇÃO DE AMOSTRAS DE FARINHA COM ADIÇÕES.....	75
TABELA 3.6:	TEORES OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DOPADAS COM Cr ₂ O ₃	76
TABELA 3.7:	TEORES OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DOPADAS COM NiO	76
TABELA 3.8:	TEORES OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DOPADAS COM ZnO.....	76
TABELA 3.9:	NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS.....	77
TABELA 3.10:	INFORMAÇÕES ESTRUTURAIS DOS COMPOSTOS UTILIZADOS NO REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	93
TABELA 4.1:	RESULTADOS DAS ANÁLISES POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA DA AMOSTRA <i>FARINHA</i>	100
TABELA 4.2:	COMPARAÇÃO ENTRE OS TEORES ADICIONADOS E ANALISADOS PARA ELEMENTOS PRINCIPAIS NA <i>FARINHA</i>	101
TABELA 4.3:	TEMPERATURAS E ÁREAS OBTIDAS NO AJUSTE DAS CURVAS DTA DAS AMOSTRAS DE FARINHA PARA A REGIÃO DAS REAÇÕES DE ESTADO SÓLIDO.....	116
TABELA 4.4:	TEMPERATURAS E ÁREAS OBTIDAS NO AJUSTE DAS CURVAS DTA DAS AMOSTRAS DE FARINHA PARA A REGIÃO DA CLINQUERIZAÇÃO	119
TABELA 4.5:	RESULTADOS DOS AJUSTES DAS CURVAS DTA NO RESFRIAMENTO DAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE Cr ₂ O ₃	127
TABELA 4.6:	RESULTADOS DOS AJUSTES DAS CURVAS DTA NO RESFRIAMENTO DAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE NiO.....	128

TABELA 4.7:	RESULTADOS DOS AJUSTES DAS CURVAS DTA NO RESFRIAMENTO DAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE ZnO	129
TABELA 4.8:	CONCENTRAÇÃO DE FASES NO CLÍNQUER (% EM MASSA), DETERMINADA PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	151
TABELA 4.9:	PARÂMETROS DE REDE DOS COMPOSTOS DO CLÍNQUER NAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE Cr ₂ O ₃	154
TABELA 4.10:	PARÂMETROS DE REDE DOS COMPOSTOS DO CLÍNQUER NAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE NiO.....	155
TABELA 4.11:	PARÂMETROS DE REDE DOS COMPOSTOS DO CLÍNQUER NAS AMOSTRAS COM ADIÇÕES DE ZNO	156
TABELA 4.12:	RESULTADOS DAS ANÁLISES POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA DAS AMOSTRAS DE CLÍNQUER.....	157

RESUMO

O co-processamento de resíduos em fornos de cimento é, nos dias atuais, umas das principais soluções adotadas para a disposição final de resíduos industriais. Parte deste trabalho tem por objetivo determinar os efeitos de adições de Cr_2O_3 , NiO e ZnO sobre a formação dos compostos principais do clínquer do cimento Portland, visando ao co-processamento de resíduos industriais que contenham os metais cromo, níquel ou zinco, considerados de difícil disposição. Neste sentido, foi preparada uma farinha sintética que, posteriormente, sofreu adições dos óxidos de interesse. As amostras de farinha, pura e com adições, foram submetidas a um tratamento térmico de maneira a reproduzir o processo industrial de clínquerização. Análise térmica diferencial, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de dispersão em comprimento de onda e difração de raios X associada ao método de refinamento de Rietveld foram utilizadas para caracterização das amostras de farinha e de clínquer obtidas. Os resultados obtidos permitem concluir que adições dos óxidos em teores de até 1% em massa não causam alterações significativas no clínquer. Tal fato sinaliza positivamente para o co-processamento de resíduos que contenham os metais cromo, níquel ou zinco. Uma segunda parte do trabalho tem por objetivo determinar os efeitos dos óxidos Al_2O_3 e Fe_2O_3 sobre a decomposição do silicato tricálcico C_3S , componente majoritário do clínquer Portland. Neste sentido, foram construídos diagramas CCT para a decomposição do C_3S , dopado com 0,8 e 2,0% de Al_2O_3 e também dopado com 0,5 e 0,8% de Fe_2O_3 , permitindo a quantificação dos efeitos dos óxidos.

ABSTRACT

The co-processing of residues in cement kilns is in current days one of the main solutions adopted for the final disposal of industrial residues. Part of this work has for objective to determine the effect of additions of Cr_2O_3 , NiO and ZnO on the formation of main composites of the Portland cement clinker, aiming at to the co-processing of industrial residues that contain metals chromium, nickel or zinc, considered of difficult disposal. In this direction, a synthetic raw meal was prepared that later suffered additions from interest oxides. The raw meal samples, pure and with additions, had been prepared in way to reproduce the industrial clinkering process. Differential thermal analysis, thermogravimetry, scanning electron microscopy, spectrometry of dispersion in wavelength and X rays diffraction, associate to the Rietveld method, had been used for characterization of the samples of flour and clinker. The results allow to conclude that additions of oxides up to 1% in mass do not cause significant alterations in clinker. Such fact signals positively for the co-processing of residues that contain metals chromium, nickel or zinc. One second part of the work has for objective to determine the effect of the oxides Al_2O_3 and Fe_2O_3 on the decomposition of tricalcium silicate, the major component of Portland clinker. In this direction, CCT diagrams for the decomposition of this compound were constructed, allowing the quantification the oxides effects.

1 APRESENTAÇÃO

Este primeiro capítulo faz uma breve apresentação do trabalho desenvolvido. Inicialmente, é feita uma pequena introdução ao tema co-processamento de resíduos industriais em fornos de cimento Portland. Em seguida, são apresentados os objetivos e as justificativas do trabalho.

Os três capítulos seguintes apresentam a revisão bibliográfica, a metodologia utilizada no desenvolvimento do trabalho, os resultados obtidos e suas discussões. O quinto capítulo apresenta as conclusões obtidas.

1.1 CO-PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

Uma das principais soluções adotadas nos dias atuais para o problema da destinação final de resíduos industriais é o co-processamento em fornos de cimento. Como exemplo, no estado de Minas Gerais, de um total de aproximadamente 15,2 milhões de toneladas de resíduos sólidos industriais inventariados entre agosto de 2002 e junho de 2003, 22,83% tiveram como destino final o co-processamento em fornos de cimento (FEAM, 2003).

Até certo ponto, o co-processamento pode ser entendido como um processo de incineração onde os resíduos são incinerados como matéria prima secundária ou como combustível secundário num processo industrial a alta temperatura. As cinzas que deveriam ser dispostas seguramente após uma incineração de resíduos convencional ficam incorporadas ao produto final, eliminando-se a necessidade de sua disposição (Espinosa, 1998).

No co-processamento de resíduos, os índices de emissões dos fornos industriais não devem exceder àqueles definidos especificamente para os incineradores de resíduos, a qualidade do produto final não deve ser diminuída e deve ser assegurada a incorporação do resíduo ao produto final, assim como sua inertização (Espinosa, 1998).

1.2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

- determinação dos efeitos dos óxidos Cr_2O_3 , NiO e ZnO sobre as reações químicas e físicas características da formação do clínquer do cimento Portland;
- determinação dos efeitos dos óxidos Cr_2O_3 , NiO e ZnO sobre a constituição mineralógica do clínquer do cimento Portland, em especial sobre o polimorfismo do silicato tricálcico, seu constituinte majoritário;
- determinação de diagrama CCT (*Continuous Cooling Transformation*) para a decomposição do silicato tricálcico dopado com Fe_2O_3 ;
- determinação de diagrama CCT para a decomposição do silicato tricálcico dopado com Al_2O_3 .

1.3 JUSTIFICATIVAS

Um dos fatores que está impulsionando o co-processamento de resíduos no Brasil é a Resolução CONAMA 258 (CONAMA, 1999a), que estabelece para as empresas fabricantes e importadoras de pneus a obrigatoriedade de coletar e dar destinação final, ambientalmente adequada, aos pneus inservíveis existentes no território nacional. Uma das principais rotas adotadas para essa destinação é o co-processamento como combustível secundário na indústria cimenteira. Estudos em laboratório indicaram um maior poder calorífico dos pneus comparados ao óleo combustível (FREITAS, 2001). Quando co-processados, os pneus elevam a concentração de zinco no clínquer (CAPONERO, 2002; PIPILIKAKI *et al.*, 2005).

Resíduos galvânicos, por sua vez, são considerados de difícil disposição devido à diversidade de metais presentes, sendo classificados como resíduo perigoso, Classe 1, segundo a norma brasileira NBR 10.004/03 (ABNT, 2003a). Dentre os diversos metais característicos da composição química dos resíduos galvânicos estão o cromo e o níquel. Resíduos de curtumes, Classe 1, também são considerados de difícil disposição final devido à alta concentração de cromo. A resolução CONAMA 264, que regulamenta o co-processamento de resíduos em fornos de cimento no país, admite o co-processamento de resíduos Classe 1, desde que sejam obedecidas as limitações definidas (CONAMA, 1999b).

Neste contexto, cromo, níquel e zinco foram selecionados como objetos de estudo, visando ao co-processamento de resíduos contendo esses metais de restrição, entendendo-se ser importante o conhecimento de seus efeitos sobre o processo de formação do clínquer do cimento Portland e sobre seus compostos principais.

Composto majoritário no cimento Portland, o silicato tricálcico é encontrado em concentrações da ordem de 60%, sendo o principal responsável por suas propriedades mecânicas nos primeiros 28 dias de cura (TAYLOR, 1997a). Esse composto apresenta uma série de transformações polimórficas, sendo que propriedades importantes do cimento Portland ou de seu clínquer dependem de seu polimorfismo, como reatividade hidráulica

(CENTURIONE, 1999) e resistência à compressão (STANEK & SULUVSKY, 2002). Este fato motivou o estudo da influência dos metais cromo, níquel e zinco sobre o polimorfismo do C_3S no clínquer.

Por outro lado, o silicato tricálcico é um composto metaestável em temperaturas inferiores a $1250^{\circ}C$, decompondo-se em silicato dicálcico e cal livre, sendo esta reação indesejada na indústria cimenteira. Sua alta concentração no clínquer é obtida através do rápido resfriamento da carga do forno. Estudos em laboratório (BARROS *et al.*, 1999), através de experimentos de resfriamento contínuo, mostraram que a decomposição do C_3S puro é muito mais intensa do que aquela tradicionalmente aceita na literatura, determinada a partir de experimentos isotérmicos (MOHAN & GLASSER, 1977). No cimento Portland, porém, esse composto sempre apresenta incorporação de impurezas, em especial Fe e Al, constituintes necessários para a formação do clínquer. Portanto, o conhecimento dos diagramas CCT para a decomposição do C_3S dopado com Fe e dopado com Al é de fundamental importância para o entendimento da cinética de decomposição do C_3S no clínquer.