

Joana Gomes Meller

**OBTENÇÃO DE CLÍNQUER DE BAIXA ENERGIA A PARTIR
DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do Grau de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza

Coorientador: Prof. Dr. Oscar R. K. Montedo

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC

Meller, Joana Gomes

Obtenção de Clínquer de Baixa Energia a partir de Resíduos da Indústria de Papel e Celulose ; Joana Gomes Meller ; orientador, Dachamir Hotza ; coorientador, Oscar R. K. Montedo. – Florianópolis, SC, 2017.

111 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Resíduos. 3. valorização. 4. clínquer. 5. materiais cimentícios I. Hotza, Dachamir. II. Montedo, Oscar R. K.. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Joana Gomes Meller

**OBTENÇÃO DE CLÍNQUER DE BAIXA ENERGIA A PARTIR
DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de
“Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis-SC, 22 de Novembro de 2017

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares
Coordenadora do Programa

Prof. Dr. Dachamir Hotza
Orientador

Prof. Dr. Oscar R. K. Montedo
Coorientador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Rui Novais
Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Fernando Pelisser
PPGEC/UFSC

Dedico aos meus pais,
Lucymeri Gomes Meller e João
Roberto Meller por todo amor, carinho
e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais João Roberto Meller e Lucymeri Gomes Meller e ao meu irmão João Vitor Gomes Meller, pelo constante apoio e incentivo nos estudos e por estarem ao meu lado em todos os momentos, sempre com muito amor, carinho, preocupação e dedicação.

Ao Richard Schmidt, pela paciência, compreensão e companheirismo ao longo de toda essa jornada.

Aos meus demais parentes, em especial minha vó Nercida Maria Peruch Gomes e minha tia Luciane Gomes, que mesmo longe sempre se fizeram presentes e me apoiaram.

A todos os meus amigos, pelo apoio, amizade e principalmente pela compreensão e sacrifício dos momentos de lazer. Em especial, a Ana Paula Claudino, por toda ajuda e companheirismo nos dois anos em que estive em Florianópolis.

A todos os participantes do projeto RHAE, que contribuíram para que fosse possível a realização deste trabalho, em especial ao Prof. Dr. Fabiano Raupp Pereira, Prof. Dr. João Labrincha e inclusive, a Empresa Klabin, em especial a Dra. Hiany Mehl Zanlorenzi.

Aos colegas e professores do CERMAT, em especial ao MSc. Lisandro Simão, Dra. Priscila Lemes e ao Prof. Dr. Dachamir Hotza por todo suporte, ajuda e orientação fornecida.

Aos colegas e professores do CerTec, em especial à bolsista de iniciação científica Leticia Torres Maia pela assistência durante toda a parte experimental e ao Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo pela coorientação.

Aos colegas do PGMAT e do POSENQ, em especial à Kamila Almeida e Andreia de Rossi, por todo carinho, amizade e ajuda.

Aos colegas do PPGEC, em especial à MSc. Nágilla Huerb de Azevedo e ao Prof. Dr. Fernando Pelisser.

Enfim, a todos que neste período me ajudaram e me apoiaram direta ou indiretamente.

*“Sonhos determinam o que você quer.
Ação determina o que você conquista.”*
(Aldo Novak)

RESUMO

A fabricação de papel e celulose pelo processo Kraft, gera diversos resíduos, como *grits*, oriundos da recuperação dos produtos químicos; cinzas volantes, provenientes da queima da biomassa nas caldeiras; e o lodo, gerado na estação de tratamento de efluentes. Esses resíduos contêm elementos potenciais para serem utilizados em outros processos industriais, como por exemplo em substituição as matérias-primas comumente utilizadas para obtenção de materiais cimentícios. Dentro desta temática, o objetivo deste trabalho foi realizar um estudo para valorização destes resíduos na obtenção de clínquer com posterior aplicação em argamassas. Na primeira etapa do trabalho, os resíduos *grits*, cinzas volantes e lodo da estação de tratamento de efluentes foram caracterizados física e quimicamente. Em seguida, foram elaboradas cinco formulações distintas e sinterizadas a 1390 °C, afim de se obter clínqueres de baixo impacto ambiental, ou seja, produzidos apenas com resíduos e sinterizados a uma temperatura inferior à utilizada nas cimenteiras. Posteriormente, os clínqueres obtidos tiveram sua aplicação testada em argamassas. As formulações apresentaram as principais fases cristalinas do clínquer e potencialidade para ser utilizada na produção de argamassa para rebocos exteriores ou interiores. As características dos resíduos do setor de papel e celulose demonstram viabilidade técnica e ambiental para valorização desses materiais, necessitando apenas ajustes composicionais e processuais, sempre em busca da melhoria contínua e uma produção mais limpa.

Palavras-chave: Resíduos, valorização, clínquer, materiais cimentícios.

ABSTRACT

The Kraft process of paper and cellulose generates several residues, such as grits, from the recovery of chemicals; fly ash from the burning of biomass in boilers; and sludge, generated at the effluent treatment plant. These residues contain potential elements for use in other industrial processes, such as replacing the raw materials commonly used to obtain cementitious materials. Within this theme, the objective of this work was to carry out a study for the valorization of these residues in the production of clinker with subsequent application in mortars. In the first stage of the work, grits, fly ash and sludge from the effluent treatment plant were physically and chemically characterized. Then, 5 different sintered formulations were prepared at 1390 °C in order to obtain clinkers with low environmental impact, that is, produced only with waste and sintered at a temperature lower than that used in cement plants. Later, the obtained clinkers had their application tested in mortars. The formulations presented the main crystalline phases of the clinker and the potentiality to be used in the production of mortar for exterior or interior applications. The waste characteristics of the pulp and paper industry demonstrate technical and environmental feasibility for valorization of these materials, requiring only compositional and procedural adjustments, with the aim of searching continuous improvement and cleaner production.

Keywords: Waste, valorization, clinker, cementitious materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Processo produtivo do setor de papel e celulose.....	29
Figura 2:	Processo produtivo do setor de papel e celulose e os resíduos gerados.....	33
Figura 3:	Representação do processo de fabricação do cimento.....	41
Figura 4:	Diagrama ternário CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	43
Figura 5:	Transformações das fases do clínquer com o aumento da temperatura.....	45
Figura 6:	Processo de hidratação do cimento.....	46
Figura 7:	Hidratação dos compostos alita e belita ao longo do tempo.....	48
Figura 8:	Resíduos utilizados no estudo: (A) Grits (B) Cinzas volantes (C) Lodo de ETE.....	53
Figura 9:	Etapas do processo de mistura e homogeneização para obtenção das farinhas cruas.....	57
Figura 10:	Etapas do processo para obtenção dos clínqueres em laboratório.....	58
Figura 11:	Retirada das amostras clinquerizadas do forno elevador.....	59
Figura 12:	Etapas do processo para obtenção das pastas cimentícias em laboratório.....	60
Figura 13:	Etapas do processo para obtenção dos corpos de prova de argamassa.....	62
Figura 14:	Corpos de prova de argamassa.....	63
Figura 15:	Etapas do processo para realização do ensaio de resistência à compressão.....	64
Figura 16:	Teor de umidade e de sólidos dos resíduos estudados.....	65
Figura 17:	Distribuição de tamanhos de partículas dos grits.....	66
Figura 18:	Distribuição de tamanhos de partículas das cinzas volantes.....	67
Figura 19:	Distribuição de tamanhos de partículas do lodo de ETE.....	67
Figura 20:	Difratograma de raios X do resíduo Grits.....	71
Figura 21:	Difratograma de raios X da cinza volante.....	71
Figura 22:	Análise Térmica Diferencial dos resíduos estudados.....	72
Figura 23:	Termogravimetria (TG) dos resíduos estudados.....	73
Figura 24:	Termogramas das formulações estudadas.....	80
Figura 25:	Análise térmica diferencial (ATD) das formulações estudadas.....	80
Figura 26:	Difratograma de raios X do C – F1.....	82
Figura 27:	Difratograma de raios X do C – F2.....	82
Figura 28:	Difratograma de raios X do C – F3.....	83
Figura 29:	Difratograma de raios X do C – F4.....	83
Figura 30:	Difratograma de raios X do C – F5.....	84
Figura 31:	Difratograma de raios X do CP I (padrão).....	84
Figura 32:	Micrografias (MEV) do cimento C – F1.....	85

Figura 33:	Micrografias (MEV) do cimento C – F2.....	85
Figura 34:	Micrografias (MEV) do cimento C – F3.....	86
Figura 35:	Micrografias (MEV) do cimento C – F4.....	86
Figura 36:	Micrografias (MEV) do cimento C – F5.....	86
Figura 37:	Micrografias (MO) do cimento C – F1.....	87
Figura 38:	Micrografias (MO) do cimento C – F2.....	87
Figura 39:	Micrografias (MO) do cimento C – F3.....	88
Figura 40:	Micrografias (MO) do cimento C – F4.....	88
Figura 41:	Micrografias (MO) do cimento C – F5.....	88
Figura 42:	Análise térmica e termogravimetria das pastas cimentícias após 28 dias de hidratação.....	91
Figura 43:	Difratograma de raios X da pasta cimentícia utilizando o F1.....	93
Figura 44:	Difratograma de raios X da pasta cimentícia utilizando o F.....	93
Figura 45:	Difratograma de raios X da pasta cimentícia utilizando o F3.....	94
Figura 46:	Difratograma de raios X da pasta cimentícia utilizando o F4.....	94
Figura 47:	Difratograma de raios X da pasta cimentícia utilizando o F5.....	94
Figura 48:	Difratograma de raios X do CP I (padrão).....	95
Figura 49:	Difratograma de raios X da argamassa utilizando o F1.....	96
Figura 50:	Difratograma de raios X da argamassa utilizando o F2.....	96
Figura 51:	Difratograma de raios X da argamassa utilizando o F3.....	97
Figura 52:	Difratograma de raios X da argamassa utilizando o F4.....	97
Figura 53:	Difratograma de raios X da argamassa utilizando o F5.....	97
Figura 54:	Difratograma de raios X da argamassa utilizando o CP I (Padrão).....	98
Figura 55:	Amostras após rompimento no ensaio à compressão.....	99
Figura 56:	Resultados das propriedades físicas das argamassas.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Quantidades de geração dos resíduos e custos envolvidos com seus descartes.....	32
Tabela 2:	Estudos relacionados a utilização dos resíduos do setor de papel e celulose como fonte alternativa de material para o setor cimenteiro.....	37
Tabela 3:	Composição dos cimentos Portland comuns e compostos.....	39
Tabela 4:	Óxidos e compostos do clínquer.....	44
Tabela 5:	Principais reações do processo de sinterização do clínquer.....	44
Tabela 6:	Componentes menores do cimento e suas consequências.....	45
Tabela 7:	Classificação e aplicação das argamassas.....	50
Tabela 8:	Ensaio de caracterização dos materiais utilizados.....	54
Tabela 9:	Composição das farinhas cruas estudadas (% em massa).....	56
Tabela 10:	Composição e quantidades dos materiais utilizados para obtenção das argamassas.....	61
Tabela 11:	Densidade dos resíduos em estudo.....	68
Tabela 12:	Composições químicas (% em massa) dos resíduos.....	68
Tabela 13:	Parâmetros de corrosividade e reatividade dos resíduos estudados.....	74
Tabela 14:	Ensaio de lixiviação dos resíduos estudados.....	74
Tabela 15:	Ensaio de solubilização dos resíduos estudados.....	76
Tabela 16:	Parâmetros de clinquerização (%)......	78
Tabela 17:	Composição química (% em massa) das formulações.....	81
Tabela 18:	Área superficial específica (BET) em m ² /kg dos cimentos preparados.....	89
Tabela 19:	Composição química (% em massa) dos cimentos.....	90
Tabela 20:	Resistência a compressão (MPa) das amostras.....	98
Tabela 21:	Resultados de propriedades mecânicas (MPa) referente a 94 outros estudos com resíduos.....	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ATG – Análise Termogravimétrica
 C_2S – Silicato dicálcico ou belita
 C_3A – Aluminato tricálcico
 C_3S – Silicato tricálcico ou alita
 C_4AF – Aluminato férrico tetracálcico ou ferrita
CH – Hidróxido de cálcio ou portlandita
CP – Cimento Portland
C-S-H – Silicatos de cálcio hidratados
DRX – Difractometria de raios X
DSC – Calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*)
ETE – Estação de tratamento de efluentes
FRX – Fluorescência de raios X
LSF – Limite de saturação de cal (*Lime Saturation Factor*)
MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura
MA – Módulo de alumina
MS – Módulo de sílica
NBR – Norma Brasileira
PF – Perda ao Fogo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	23
1.1 INTRODUÇÃO	23
1.2 OBJETIVOS	25
1.2.1 Objetivo geral	25
1.2.2 Objetivos específicos	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1 INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE.....	27
2.1.1 Processo Kraft	28
2.1.1.1 Preparo da madeira.....	29
2.1.1.2 Beneficiamento do cavaco	29
2.1.1.3 Cozimento	30
2.1.1.4 Depuração	30
2.1.1.5 Branqueamento	30
2.1.1.6 Máquina de papel	31
2.1.1.7 Recuperação dos produtos químicos.....	31
2.1.2 Resíduos do processo produtivo.....	32
2.1.3 Gestão de resíduos sólidos na indústria de papel e celulose	34
2.2 VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS	35
2.3 MATERIAIS CIMENTÍCIOS	38
2.3.1 Cimento.....	38
2.3.1.1 Tipos de cimentos	39
2.3.1.2 Processo de fabricação.....	40
2.3.1.3 Formulação de composição de clínquer	41
2.3.1.3.1 Limite de saturação de cal.....	41
2.3.1.3.2 Cálculo de potencial de Bogue	42
2.3.1.3.3 Módulo de sílica.....	42
2.3.1.3.4 Módulo de alumina	42
2.3.1.3.5 Diagrama ternário $CaO-SiO_2-Al_2O_3$	43
2.3.1.4 Química do cimento	43
2.3.1.5 Hidratação do Cimento	46
2.3.2 Argamassas.....	49
3 METODOLOGIA	53
3.1 MATERIAIS.....	53
3.2 MÉTODOS	54

3.2.1 Caracterização dos materiais.....	54
3.2.2 Preparação das formulações	56
3.2.3 Clinquerização	57
3.2.4 Obtenção das pastas cimentícias	60
3.2.4 Obtenção das argamassas	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	65
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FARINHAS	77
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CLÍNQUERES	81
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS CIMENTÍCIAS	91
4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS	95
5 CONCLUSÃO.....	102
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURO.....	105
REFERÊNCIAS.....	107

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

O consumo de recursos naturais e de energia aumenta proporcionalmente ao crescimento e ao desenvolvimento da população mundial, o que acarreta consequentemente em uma maior geração de resíduos (PEREIRA, 2006).

A preocupação ambiental diz respeito, entre outras coisas, ao consumo excessivo ou ineficiente de recursos naturais não renováveis, e ao fato do meio ambiente ser o destino final de todos os resíduos gerados nas etapas de processos. Sabendo que apenas cerca de 6% do fluxo de materiais no mundo acabam em produtos de consumo, e que o restante retorna ao meio ambiente na forma de resíduos, efluentes e emissões, cresce cada vez mais estudos relacionados à reutilização e reciclagem destes resíduos, como uma possível fonte de matéria-prima para outros processos produtivos (MEHTA e MONTEIRO, 2005).

A valorização e reutilização desses materiais é importante para que a economia, o meio ambiente e a sociedade estejam em sincronia com os conceitos relacionados a sustentabilidade, buscando técnicas que visem um uso alternativo e viável economicamente desses materiais, identificando suas potencialidades e não apenas enviando-os para aterros sanitários e industriais. Esta metodologia permite o aproveitamento de uma grande variedade de resíduos que são gerados a cada dia e que são muitas vezes similares a algumas matérias-primas comumente comercializadas. Nesse contexto, os resíduos de uma indústria podem ser utilizados como substituto de uma matéria-prima virgem de outro setor, reduzindo assim o impacto ambiental de ambos os processos (MEHTA; MONTEIRO, 2005).

Como em todo processo industrial, a produção de pasta de papel e celulose por via química gera resíduos sólidos com diferenças em termos de composição e teor de umidade, e em grandes volumes. Alguns desses resíduos são *grits*, provenientes do sistema de recuperação de reagentes químicos, cuja composição é rica em carbonato de cálcio; cinzas volantes, geradas na produção de energia nas caldeiras de biomassa, que são ricas em sílica; e lodos das estações de tratamento de efluentes (ETE) que são ricos em matéria orgânica (ARROJA, et al., 2006).

A crescente produção de celulose no Brasil abre espaço para a pesquisa da correta disposição dos resíduos gerados, tanto do ponto de vista econômico, quanto do ponto de vista ambiental. Para cada 1

tonelada de celulose produzida, são gerados cerca de 0,2 tonelada de resíduos sólidos, o que estimula a necessidade de se encontrar uma destinação adequada para os mesmos (CENIBRA, 2017).

A valorização de resíduos em materiais cimentícios tem sido bastante utilizada na atualidade, pois esses materiais reúnem algumas características que inertizam/estabilizam os efeitos tóxicos de alguns elementos. Além disso, alguns tipos de resíduos possuem composições químicas e mineralógicas que os potencializam para substituição parcial ou total das matérias-primas tradicionais (MARTINS et al., 2007).

O setor de materiais cimentícios se destaca como um ótimo receptor dos mais variados resíduos industriais e a substituição das suas matérias primas irá contribuir para o crescimento do setor (MEHTA e MONTEIRO, 2005).

Diante disso, dentre as propostas de valorização dos resíduos provenientes da indústria de papel e celulose, pode-se citar o reaproveitamento dos *grits* e das cinzas volantes como substitutos se não completo, ao menos parcial das matérias primas na fabricação de clínqueres e cimentos, e do lodo do tratamento de efluente, por ser composto basicamente de matéria orgânica, pode aportar energia ao processo durante a fase de calcinação do material (LYN, et al., 2012). Uma outra forma de viabilidade para o reaproveitamento dos *grits* seria como substituto em diferentes percentuais em massa à areia na argamassa de cimento, pois os resultados obtidos em relação à durabilidade quando comparados a uma argamassa padrão, mostraram-se semelhantes (ZANELLA, et al., 2015). A lama de cal, um outro resíduo gerado no processo de obtenção da celulose, também pode ser reaproveitada juntamente com as cinzas volantes como fontes de matérias primas alternativas para obtenção de clínqueres, pois contêm os principais componentes necessários para a clinquerização (Al_2O_3 , SiO_2 e CaO) e os clínqueres obtidos com esses resíduos mostram as principais fases cristalinas comumente encontradas em cimentos comerciais (SIMÃO et al., 2017).

No presente estudo, foi investigada a valorização de três resíduos gerados no processo de fabricação de papel e celulose, o *grits*, as cinzas volantes e o lodo da estação de tratamento de efluente (ETE) para obtenção de clínqueres de baixo impacto ambiental. Os resíduos foram caracterizados para identificar sua potencialidade como substitutos das matérias-primas comumente utilizadas. Em sequência, os clínqueres obtidos foram caracterizados e comparados a um cimento padrão a fim de se verificar suas características e propriedades e também, foram

testados em relação a suas propriedades de hidratação e em relação as suas propriedades mecânicas.

A principal contribuição e justificativa deste trabalho é a identificação da potencialidade desses resíduos gerados no processo de fabricação de papel e celulose na obtenção de clínqueres, agregando valor aos resíduos e buscando minimizar os impactos ambientais e econômicos gerados pela sua disposição final.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é valorizar resíduos oriundos da indústria de papel e celulose para obter clínqueres de baixo impacto ambiental, e avaliar suas características químicas, físicas e também em relação as suas propriedades mecânicas, visando minimizar os impactos ambientais e econômicos causados pela disposição final destes materiais.

1.2.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral deste trabalho, foram elencados os seguintes objetivos específicos:

- Realizar as caracterizações físicas e químicas dos resíduos do setor de papel e celulose (grits, cinzas volantes e lodo da estação de tratamento de efluentes (primário e secundário));
- Avaliar e classificar os resíduos de acordo com a NBR 10004:2004 em relação a sua periculosidade;
- Formular e preparar diferentes composições de farinha crua utilizando estes resíduos, a fim de obter diferentes tipos de clínquer (belíticos e Portland);
- Caracterizar física e quimicamente os clínqueres produzidos e também avaliar os mesmos em relação a suas propriedades mecânicas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, será apresentada uma revisão bibliográfica sobre os principais temas e tópicos pertinentes ao setor de papel e celulose, dando ênfase no processo produtivo por via química (Kraft) e aos resíduos gerados. Também será abordado o conceito de valorização de resíduos e trabalhos envolvendo a identificação das potencialidades na sua incorporação para obtenção de materiais cimentícios. E por fim, será relatado a respeito das matérias-primas e produção de materiais cimentícios.

2.1 INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

O setor de celulose e papel é um destaque dentre os segmentos industriais mais competitivos do país, com um padrão de qualidade a nível mundial. Além de abastecer o mercado doméstico, também exporta produtos para países da América Latina, União Europeia e América do Norte (IBA, 2015).

De janeiro a agosto de 2017, a produção brasileira de celulose totalizou 12,7 milhões de toneladas, com uma alta de 3,6% em relação ao mesmo período de 2016. Já na produção de papel, a produção se manteve praticamente estável em relação a 2016, atingindo 6,9 milhões de toneladas (IBA, 2017).

O processo produtivo de papel tem como principal matéria-prima a celulose, que pode ser classificada em fibras curtas e fibras longas, estando o seu comprimento diretamente ligado com a resistência final do papel obtido. As fibras curtas, com 0,5 a 2 mm de comprimento, são utilizadas para a produção de papéis como os de imprimir, escrever e de fins sanitários (papel higiênico, toalhas de papel, guardanapos). Elas têm menor resistência, com alta maciez e boa absorção. Já as de fibras longas, têm comprimento entre 2 e 5 mm e são utilizadas para fabricação de papéis que demandam mais resistência, como os de embalagens (IBA, 2015).

No Brasil, seu processo produtivo se dá quase que por sua totalidade a partir da celulose de fibras curtas, como é o caso dos eucaliptos e do pinus, sendo responsáveis por mais de 98% do volume produzido (IBA, 2015). O eucalipto é uma matéria-prima ideal, já que possui altas proporções de fibras e um rápido crescimento, atingindo cerca de 30 m de altura em 7 anos (RIBEIRO, 2010).

O Brasil ocupa o quarto lugar no *ranking* dos países produtores de celulose de todos os tipos e como primeiro produtor mundial de celulose de eucalipto (IBA, 2015).

A produção de polpa de celulose, denominado polpeamento, pode variar conforme as características desejadas para o produto final e também com o processo empregado na remoção de lignina das fibras (KLOCK, 2013).

Os processos produtivos de celulose podem ser divididos em processos mecânicos e termomecânicos que consistem em moagem e calor, separando as fibras por ações abrasivas (discos) ou por impactos (facas). Os processos mistos químico-mecânicos e termoquímico-mecânicos são similares, porém empregam menos energia e utilizam agentes amaciantes como sulfito (Na_2SO_3), carbonato (Na_2CO_3) ou hidróxido de sódio (NaOH). E por fim, os processos químicos, Kraft e soda são os que geram as polpas mais puras (KLOCK, 2013).

O processo de produção da celulose é a transformação da matéria-prima madeira em um material fibroso, denominado pasta, polpa ou celulose industrial (KLOCK, 2013). Seu processo inicia nas áreas florestais, onde as árvores são derrubadas, cortadas, desganhadas e descascadas e seguem para a fábrica, onde as toras são selecionadas (diâmetro) e as que não atendem os requisitos são encaminhadas a um picador específico, gerando biomassa para as caldeiras gerarem vapor e energia (SOUZA, 2008).

Ao elaborar a pasta, as ligações entre as fibras e a lignina sofrem ruptura por processos químicos ou mecânicos. As pastas químicas podem ser produzidas por digestão alcalina (processo Kraft) ou ácida (método do sulfito). Os métodos de obtenção da pasta diferenciam-se pelo seu rendimento, qualidade do produto final e pelos processos de elaboração/recuperação dos reagentes químicos (FERREIRA, 2000).

No Brasil, o processo Kraft é o mais utilizado abrangendo cerca de 81% do processamento de madeira, seguindo com 12% pelo processo soda e 7% por outros processos (CETCEP, 2004).

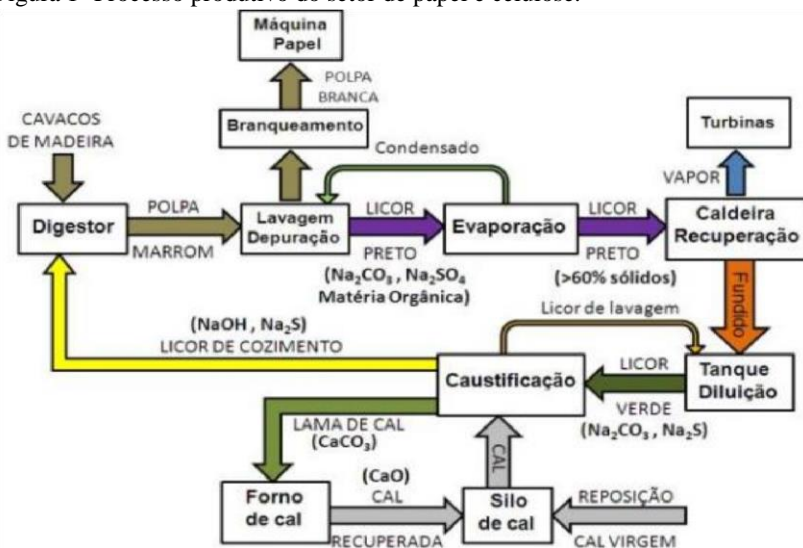
2.1.1 Processo Kraft

O processo Kraft, que significa “força” em alemão, foi assim denominado devido à descoberta de C. J. Dahl em 1884 que, ao adicionar sulfato de sódio numa fornalha de recuperação, descobriu que o sulfeto originado pela queima do sulfato na fornalha acentuava a deslignificação da celulose, e produzia uma polpa mais resistente (KLOCK, 2000).

É o processo mais utilizado no Brasil, principalmente para a produção de embalagens de papelão e papéis de alta resistência, como também da maior parte dos papéis de impressão (KLOCK, 2013).

O processo Kraft consiste nas seguintes etapas: preparo da madeira, beneficiamento do cavaco, cozimento, depuração, branqueamento, máquina de papel, além da etapa de recuperação dos químicos, conforme mostrado na Figura 1 e descrito nas seções a seguir.

Figura 1- Processo produtivo do setor de papel e celulose.



Fonte: REIS (2010).

2.1.1.1 Preparo da madeira

O processo de obtenção da celulose inicia-se nas áreas florestais, onde as árvores são derrubadas, cortadas, desgalhadas e descascadas. Na fábrica, as toras são cortadas em dimensões adequadas para posterior transporte e processamento (RIBEIRO, 2008).

2.1.1.2 Beneficiamento do cavaco

Por meio de jatos de água à pressão ou outros, ocorre a separação das cascas da madeira. Segue o beneficiamento da madeira em cavacos, que após um período armazenado, são utilizados no processo (CASTRO, 2009).

2.1.1.3 Cozimento

Os cavacos adequados são então encaminhados para a etapa de cozimento, que ocorre em vasos de pressão (8,0 a 10,0 kg_f/cm²), conhecidos como digestores, juntamente com uma solução aquosa chamada de licor branco, contendo hidróxido de sódio (NaOH), sulfeto de sódio (Na₂S) e outros tipos de sais de sódio em pequenas quantidades em temperaturas variando de 110 a 120 °C. A etapa de cozimento da madeira com o licor branco busca separar as fibras por meio da dissolução da lignina. A lignina é o composto da madeira que age como uma espécie de cola entre as fibras e a madeira, sendo sua dissolução importantíssima para a transformação da hemicelulose no licor de cozimento para licor negro (CASTRO, 2009).

2.1.1.4 Depuração

A massa cozida é transferida para o sistema de depuração, que por processo mecânico, separa as fibras de possíveis materiais não desejados, como nós de madeira, ou pequenos palitos. A massa então segue para os filtros lavadores que tem por finalidade lavar a massa, separando todos os solúveis das fibras de celulose. A celulose é então encaminhada para o branqueamento (CASTRO, 2009).

2.1.1.5 Branqueamento

Antes de ir para o branqueamento, a celulose passa por pré-branqueamento, onde recebe um licor branco fraco para manter o meio alcalino necessário ao processo e sulfato de magnésio (MgSO₄) para manter a integridade da massa. Posteriormente, segue de fato para a etapa de branqueamento consiste em um tratamento físico-químico que melhora as propriedades da pasta celulósica, pela remoção ou modificação de alguns componentes da polpa marrom, tais como: lignina, ácidos hexenurônicos, extrativos e íons metálicos. Isso atribui à celulose um caráter de alvura, conforme estabelecem as condições de mercado para se obter um papel branco, brilhante ou *tissue*, entre outras aplicações. É considerada a etapa que causa um maior impacto negativo ao ambiente quanto aos efluentes líquidos gerados (CASTRO, 2009).

2.1.1.6 Máquina de papel

A secagem da celulose é a etapa seguinte do processo, onde a massa com 98% de umidade passa por cilindros ou por colchões de ar aquecido, saindo em forma de bobina com 5% de umidade. Após a secagem, as bobinas são cortadas em grandes folhas e enfardadas para expedição (CASTRO, 2009).

2.1.1.7 Recuperação dos produtos químicos

Considerada uma etapa fundamental ao processo, a recuperação de químicos permite o reaproveitamento de químicos inorgânicos utilizados no cozimento dos cavacos de madeira e aproveitamento energético com os vapores orgânicos. Embora seja um processo de certa complexidade e que acarreta na geração dos principais resíduos do setor produtivo, a recuperação viabiliza a fabricação de celulose em termos de custos processuais e impactos adversos ao ambiente (KLOCK, 2013).

É um processo que inicia com a evaporação, que objetiva reduzir a concentração de água do licor negro gerado do cozimento com 14% de sólidos, que entra em um sistema de evaporadores de múltiplos efeitos, e sai com uma concentração de 80% de sólidos, denominada de licor negro forte. Esse licor negro forte é mandado para a caldeira de recuperação, onde é usado como combustível devido à sua composição ser rica em material orgânico. Nesta queima, os compostos de sódio são convertidos a carbonato de sódio (Na_2CO_3) (KLOCK, 2013).

Após a queima do licor negro, os constituintes inorgânicos fluem para o fundo da caldeira, onde são coletados e dissolvidos com água quente ou licor branco fraco, formando o licor verde (KLOCK, 2013).

A recuperação das substâncias químicas constituintes do licor verde passa primeiramente por uma decantação das cinzas e materiais insolúveis, originando os primeiros resíduos, denominados de *dregs* (KLOCK, 2013).

Após a etapa de decantação, o licor verde segue para o processo de caustificação que objetiva recuperar o carbonato de sódio (Na_2CO_3) e adicioná-lo novamente ao processo. Para isso, ocorre a calcinação utilizando óxido de cálcio (CaO), que reage com o carbonato de cálcio (Na_2CO_3) e forma novamente hidróxido de sódio (NaOH). Os compostos que não reagem e os insolúveis, origina os resíduos, chamados de *grits*. Depois de formado, o carbonato de cálcio precipita recompondo o licor branco forte, que é lavado, filtrado e queimado em forno rotativo para se obter novamente a cal. Nessa etapa se origina o

resíduo chamado de lama calcária (rico em carbonato de cálcio) (KLOCK, 2013).

2.1.2 Resíduos do processo produtivo

No caso da produção de celulose, são considerados resíduos a casca, a lama de cal, o lodo orgânico da estação de tratamento de efluentes, o resíduo celulósico e a cinza de caldeira resultante da queima de biomassa (RIBEIRO, 2010).

Nas empresas que utilizam o processo Kraft para extração da celulose, os resíduos gerados são: *dregs*, *grits*, lama de cal, lodo da estação de tratamento de efluentes e as cinzas (BARRETTO, 2008).

As cascas representam o maior percentual de geração (24%), seguido pela lama de cal (22%), lodos de ETE (17%), *dregs* e *grits* (14%) e cinzas (11%), variando estas quantidades de acordo com cada empresa (BARRETTO, 2008).

A Tabela 1 demonstra uma média da quantidade de cada resíduo gerados por mês pela empresa Klabin, assim como os custos envolvidos no processo de descarte e armazenamento, dos mesmos.

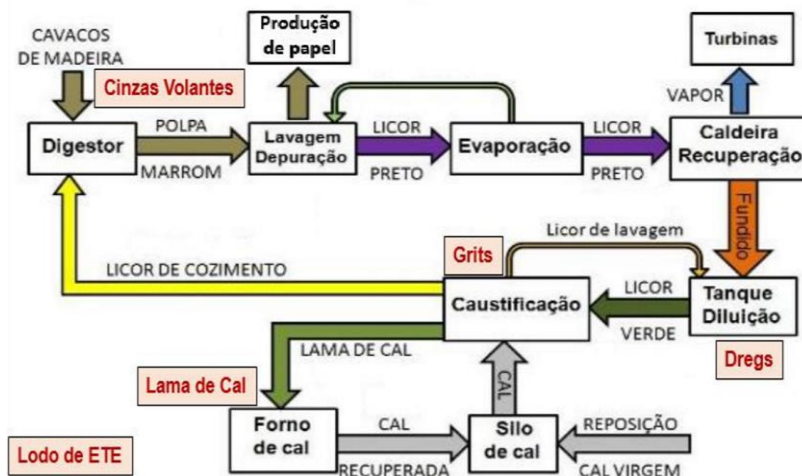
Tabela 1 – Quantidades de geração dos resíduos e custos envolvidos com seus descartes.

Resíduo	Quantidade gerada (ton/mês)	Custo com descarte/armazenamento (R\$/mês)
Cinza	3000	105000,00
Lama de cal	3300	2000,00
Dregs + grits	1000	90000,00
Lodo de ETE (1° e 2°)	3100	72000,00

Fonte: KLABIN (2017).

Na Figura 2 está representado um esquema simplificado do processo identificando quais e onde são gerados esses resíduos.

Figura 2- Processo produtivo do setor de papel e celulose e os resíduos gerados.



Fonte: Adaptado de REIS (2010).

As cinzas são resultantes da queima de biomassa e carvão mineral nas caldeiras, que geram energia para a empresa. Sua composição é uma mistura homogênea de areia, moinha de carvão e cinzas (BARRETTO, 2008).

Os *dregs*, resíduos oriundos da etapa de clarificação do licor verde, são um material sólido, de cor escura e com odor característico. O processo de clarificação consiste em separar as impurezas por sedimentação, como carbono não queimado, ferro, sílica, cálcio, alumina, magnésio e sulfetos. Os *dregs* são lavados e processados em filtro a vácuo, buscando remover ao máximo a quantidade de álcali e água presentes (RIBEIRO, 2010).

Os *grits* têm a sua origem no forno da cal e na preparação do hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) para a caustificação do licor verde. Considerando-se que a lama de cal possui sódio residual e que no forno de cal atingem-se temperaturas da ordem dos 1200 °C, esse material fundindo provoca a granulação (pelotização) da cal, ocasionando a formação dos *grits*, que são posteriormente recolhidos e retirados do processo. Os *grits* são grânulos de cor amarelada, sem odor e pouco solúveis, ricos em cálcio e com elevada perda ao fogo. Em função de sua origem, os *grits* apresentam soda cáustica residual proveniente do ciclo de recuperação (MODOLO, 2006).

A lama de cal se forma após a reação da cal com o licor, onde o sódio é recuperado formando hidróxido de sódio e a cal hidratada se transforma em carbonato de cálcio. A lama de cal é um resíduo de coloração predominante branca. Sua produção é de cerca de 240 kg/ton de celulose, porém na maioria das fábricas de celulose essa lama de cal é recuperada por calcinação em forno de cal, substituindo em 90% a aquisição de cal nova. Essa recuperação reduz o descarte para 24 kg/ton de celulose (RIBEIRO, 2010).

O lodo da estação de tratamento de efluente se divide em tratamento primário e secundário. O lodo do decantador, chamado de lodo primário, é composto por restos de fibras não utilizadas na produção de papel, sendo pobre em nutrientes e com relação C/N alta (150 a 250). O tratamento secundário ocorre por microrganismos aeróbicos com adição de nitrogênio, fósforo e oxigênio, resultando em um lodo com relação C/N baixa (5 a 30). Posteriormente, esse lodo é floculado com a adição de sulfato de alumínio e polieletrólitos, seguido de decantação e correção do pH com calcário (BARRETTO, 2008).

As cinzas são consideradas de maneira geral como resíduos inertes (II B), já que resultam da queima de biomassa em caldeiras. Os demais resíduos (*dregs*, *grits* e lama de cal) são geralmente não inertes (II A) devido à presença de sódio, cloro e sulfato acima dos limites estabelecidos pela NBR 10004:2004 (RIBEIRO, 2010).

2.1.3 Gestão de resíduos sólidos na indústria de papel e celulose

A incineração e a deposição em aterro são os métodos empregados na gestão desses resíduos sólidos. As percentagens de resíduos incinerados devem-se essencialmente a quantidades elevadas de casca e outros resíduos de madeira que são utilizados como combustível para a produção de energia. As lamas do tratamento de efluentes têm sido incineradas em quantidades crescentes. A aplicação nos solos é por vezes utilizada como método opcional e sazonal. Os resíduos inorgânicos (*dregs* e *grits*) são na sua maioria depositados em aterros (PÖYRY, 1997).

O destino mais comum no mundo para os resíduos do setor de papel e celulose tem sido os aterros industriais. Os altos volumes e custos envolvidos com essa disposição tem aumentado nos últimos anos e novas formas de disposição mais sustentáveis tem sido relatada na literatura (CERNEC, 2005).

Na Suécia, na Finlândia e no Canadá o método de eliminação mais utilizado é a incineração. No entanto, quando a casca é excluída da

análise, a deposição em aterro passa a ser o processo de eliminação dominante, chegando a 70% do total no Canadá. Nesses países, os resíduos inorgânicos são praticamente todos depositados em aterro. Na Alemanha, como uma pequena parte da sua produção de fibra é partir da madeira, a quantidade de casca gerada é relativamente pequena, sendo então, cerca de 50% incinerada e 50% compostada. Nesse caso, os resíduos inorgânicos são essencialmente cinzas e lamas de destintagem. No Japão, somente uma pequena parte dos resíduos é depositada em aterro, principalmente pela indisponibilidade de áreas para instalação dos aterros. Já em Portugal, na gestão adotada para esses resíduos ainda predomina a deposição em aterros controlados (MACHADO, 2002).

No Brasil, a crescente produção no setor de papel e celulose abre espaço para pesquisas da correta disposição e reutilização dos resíduos gerados, sabendo que para produzir 1 tonelada de celulose, são gerados em média 0,212 toneladas de resíduos sólidos (CENIBRA, 2014).

Por isso, pesquisas estão sendo realizadas a fim de se identificar soluções de valorização que sejam técnicas e economicamente viáveis para estes resíduos, com potenciais de redução de até 70% a quantidade enviada para aterro (MACHADO, 2002).

2.2 VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS

A grande extração de recursos naturais (matérias-primas) para os mais diversos setores produtivos tem se tornado uma preocupação, não só pelos impactos ambientais causados pelo processo de extração, como também pela destinação final destes resíduos gerados (SIMÃO, 2016).

Alternativas que busquem a sua reutilização são muito importantes e interessantes não apenas do ponto de vista ambiental, mas também do ponto de vista energético. Considera-se que, na maioria dos casos, se consome uma quantidade de energia inferior à necessária para o processo de extração de novos materiais (PEREIRA, 2006).

A valorização de resíduos busca reutilizar e agregar valor a esses materiais, que dependendo das suas composições química e mineralógica, podem substituir as matérias-primas tradicionais comumente comercializadas (SIMÃO, 2016).

Para a efetiva viabilidade na valorização de um resíduo como um substituto de matérias-primas tradicionais comumente comercializadas, é necessário estabelecer a correlação entre fatores como: classificação, características físico-químicas e mineralógicas, produção, disponibilidade contínua, grau de pureza, custos de destinação de resíduos, reutilização aplicada, custo inerente ao processo de

reutilização, condições de mercado e prejuízos ambientais que advém de sua reutilização (PEREIRA, 2006).

Estudos mais recentes atrelados ao setor de papel e celulose incluem o uso dos *grits* para a fabricação de tijolos do tipo solo-cimentos (SIQUEIRA e HOLANDA, 2013), uso de lamas do tratamento de efluentes na substituição parcial de matérias-primas para obtenção de produtos cimentícios (MODOLO, et al., 2011); e uso de lama de cal, lamas do tratamento de efluentes e cinzas volantes como substitutos parciais das matérias-primas para obtenção de cimentos belíticos e Portland (BAESSO, 2014), dentre outros.

Em muitos países desenvolvidos, devido ao constante aumento de custo das matérias-primas e redução dos recursos naturais, a reutilização de resíduos é uma alternativa potencial na indústria da construção civil. Como exemplos, podem ser citados: resíduos de construção e demolição, escórias de alto forno, sucata de aço, cinzas volantes, etc (MANNAN, 2004).

A valorização de resíduos em materiais cimentícios tem sido bastante utilizada na atualidade, pois esses materiais reúnem algumas características que inertizam/estabilizam os efeitos tóxicos de alguns elementos. Além disso, alguns tipos de resíduos possuem composições químicas e mineralógicas que os potencializam como substitutos parcial ou total das matérias-primas tradicionais (MARTINS et al., 2007).

Como a preocupação das cimenteiras está atrelada com a questão ambiental, devido à elevada emissão de CO₂ e às enormes quantidades de combustíveis utilizados no processo de fabricação. Estudos na utilização de resíduos para obtenção de cimentos belíticos, que são cimentos obtidos a temperaturas inferiores à comumente utilizada na indústria cimenteira vem sendo realizados. Citam-se vantagens como, por exemplo, um menor consumo de carbonatos, reduzindo a emissão de CO₂ e também uma diminuição considerável no consumo energético (SEFFF, L. et al., 2011).

A Tabela 2 mostra alguns estudos relacionados à utilização de resíduos gerados pelo processo de fabricação de papel e celulose como material alternativo para o setor cimenteiro.

Tabela 2 – Estudos relacionados à utilização dos resíduos do setor de papel e celulose como fonte alternativa de material para o setor cimenteiro.

Resíduos	Autor
Cinzas volantes	Buruberri et al. (2015) Garcia et al. (2013) Rajamma, R. et al. (2009) Simão et al. (2016) Siddique et al. (2012)
<i>Grits</i>	Machado et al. (2007) Modolo et al. (2011) Zanella et al. (2015) Pinheiro et al. (2013)
Lama de cal	Buruberri et al. (2015) Simão et al. (2016) Modolo et al. (2011)
Lodo de estação de tratamento de efluentes	Simão et al. (2016) Garcia et al. (2008) Yadollahi et al. (2013)

Fonte: AUTOR (2017).

Os estudos mostram que as cinzas volantes, por serem resíduos gerados em alguns processos industriais, tem sua valorização amplamente abordada na literatura. Buruberri (2015), Simão (2016) e Rajamma et al. (2009) estudaram seu uso em materiais cimentícios. Garcia e SousaCoutinho (2013) analisaram a durabilidade, resistência e outras propriedades de materiais de construção contendo cinzas. Siddique (2012) publicou artigo de revisão sobre reciclagem desses resíduos em argamassa e concreto.

Os *grits* podem ser utilizados na construção. Machado (2007) estudou sua aplicação em pavimentos de estrada. Modolo (2005) estudou sua incorporação como matéria-prima para obtenção de cimento e Zanela (2015) avaliou a sua utilização em substituição ao agregado fino em argamassas.

Buruberri (2015) e Simão (2016) estudaram a incorporação da lama de cal nas formulações para obtenção de clínquer e Modolo (2011) avaliou o seu uso na obtenção de argamassas.

O lodo da estação de tratamento de efluentes foi estudado como matéria-prima para aportar energia ao processo de obtenção de clínquer, por Simão (2016). Já Yadollahi (2008) estudou o efeito pozolânico desse resíduo.

2.3 MATERIAIS CIMENTÍCIOS

2.3.1 Cimento

A palavra cimento é originada do latim “caementu”, que designava na velha Roma, uma espécie de pedra natural de rochedos e que não esquadrejava. A sua origem remonta a cerca de 4.500 anos atrás, encontrado nas grandes obras gregas e romanas, como o Panteão e o Coliseu que resistem até hoje. Esses edifícios foram construídos com o uso de solos de origem vulcânica da ilha grega de Santorini ou das proximidades da cidade italiana de Pozzuoli, as quais possuíam propriedades de endurecimento sob a ação da água (BATTAGIN,2009).

O cimento Portland foi descoberto e patenteado em 1824 por Joseph Aspdin, e seu nome remete à similaridade com a rocha calcária presente na cidade de Portland, na Inglaterra (BATTAGIN, 2011).

Um cimento consiste basicamente de silicatos de cálcio hidratados (clínquer), normalmente com adição de sulfato de cálcio (gesso). As principais matérias-primas do clínquer são o calcário (2/3) e os argilominerais que contêm sílica, alumina e ferro (1/3). Estas matérias- primas são queimadas a uma temperatura média de 1450 °C (MEHTA e MONTEIRO, 2005).

O clínquer de cimento Portland pode ser definido como um material obtido através da sinterização de rochas carbonáticas e argilosas, ou outro material similar que possua composição semelhante e suficiente reatividade. Esses materiais, previamente moídos, dosados e homogeneizados, são submetidos a um tratamento térmico em forno rotativo, na temperatura de queima de 1450 °C, onde ocorrem fusões parciais e, durante o resfriamento, nódulos de clínquer são produzidos. A composição mássica típica de um clínquer Portland contém 67% de CaO, 22% de SiO₂, 5% de Al₂O₃, 3% de Fe₂O₃ e 3% de outros componentes. O clínquer é formado por quatro fases distintas, conhecidas como alita (C₃S) de 50 a 70%, belita (C₂S) de 15 a 30%, aluminato (C₃A) de 5 a 10% e ferrita (C₄AF) de 5 a 15% (TAYLOR, 1990).

Já o clínquer de baixa energia, que origina o cimento belítico, consiste na diminuição da fase alita (C₃S), que é a fase predominante nos cimentos Portland, compensadas pelo aumento da fase belita (C₂S) na formulação dos cimentos. A produção desses cimentos apresenta algumas vantagens como, por exemplo, menor consumo de carbonatos, e consequente redução de CO₂ e também uma diminuição considerável de consumo energético, já que os cimentos belíticos podem ser sinterizados numa faixa de temperatura de 1350 °C, ao invés de 1450 °C

do Portland (KACIMI, 2009). As emissões de CO₂ para a atmosfera podem ser reduzidas se utilizado um menor teor de cal na mistura a cru, pois isso proporciona um aumento de fase C₂S e diminui o percentual de C₃S. Portanto, nesse processo ocorre menor descarbonatação proveniente de um menor uso de CaCO₃ (LAWRENCE, 2003).

2.3.1.1 Tipos de cimentos

Segundo a Associação Brasileira do Cimento Portland (ABCP) (2003), existem no Brasil 8 tipos de cimento Portland diferentes entre si, principalmente em função de sua composição e estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição dos cimentos Portland comuns e compostos.

Cimento Portland		Composição em massa (%)				
Sigla	Tipo	Sigla	Clínquer	Escória	Pozolana	Filler
	CP comum	CP-I	100	-	-	-
CP I	CP comum com adição	CP-I-S	95-99	-	1,5	-
CP II	CP composto com escória	CP-II-E	56-94	6-34	-	0-10
	CP composto com pozolana	CP-II-Z	76-94	-	6,14	0-10
	CP composto com filler	CP-II-F	90-94	-	-	06-10
CP III	CP com escória	CP-III	25-65	35-70	-	0-5
CP IV	CP pozolânico	CP-IV	50-85	-	15-50	0-5
CP V	CP de alta resistência inicial	CP-V-ARI	95-100	-	-	0-5

*A denominação completa dos cimentos deve ainda indicar a classe de resistência, ou seja, 25, 32 ou 40 MPa.

**As classes RS (Resistência a Sulfatos), BC (Baixo Calor de hidratação) e CPB (Cimento Portland Branco) são características que os cimentos podem ter.

Fonte: ABCP (2003).

Cada tipo de cimento é regido por uma NBR, que é uma norma da ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnica, que classifica o cimento de acordo com as condições exigíveis na sua fabricação (ABCP (2003).

O cimento Portland comum é composto basicamente de clínquer e utilizado quando não são requeridas as propriedades especiais

especificadas para qualquer um dos outros tipos. O cimento Portland composto foi desenvolvido visando um custo mais baixo e economia de energia. Além disso, em certos aspectos, os cimentos compostos comportam-se melhor que o cimento comum (MEHTA e MONTEIRO, 2005).

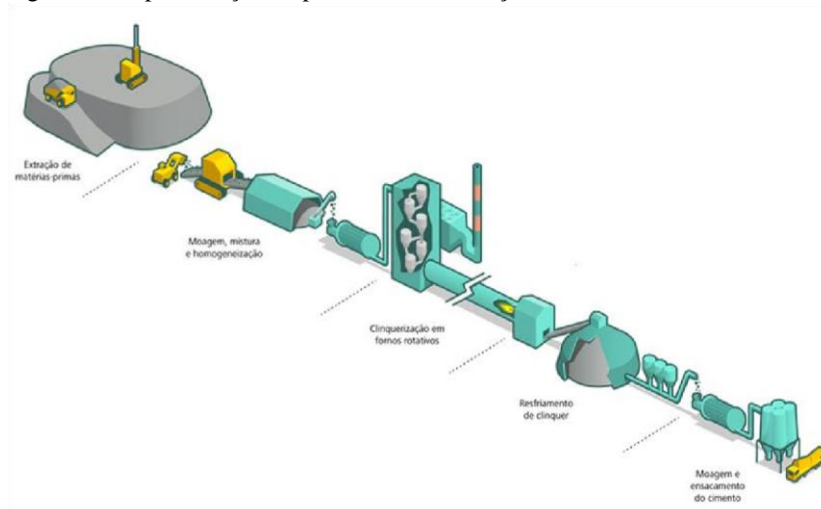
2.3.1.2 Processo de fabricação

A fabricação do cimento, conforme mostra a Figura 3, inicia na extração das matérias-primas da pedreira. Uma vez extraído o minério, este segue para a etapa de britagem. Em seguida, o material já um pouco cominuído segue para a etapa de moagem/mistura, onde se afina a granulometria e a mistura das matérias-primas que irão formar a farinha crua do cimento. Essa operação pode realizar-se em moinhos horizontais de bolas. A farinha crua é então encaminhada a um forno rotativo, onde vai sofrer a sinterização, cuja temperatura varia com o tipo e clínquer desejado. O clínquer obtido, então, passa por resfriamento brusco e segue para uma moagem (na faixa de 50 μm) sendo misturado com uma pequena porcentagem de sulfato de cálcio (CaSO_4) ou demais aditivos (ex. cinzas volantes, calcário ou outros materiais com propriedades hidráulicas – escória de alto forno), dependendo da classe/tipo de cimento desejado e segue para armazenamento e expedição do cimento (TAYLOR, 1990).

A dosagem de matérias-primas é bastante rigorosa e periodicamente controlada, visando uma homogeneidade e garantia dos parâmetros químicos do material, que passa a ser chamado de “mistura crua” (TAYLOR, 1990).

A adição de sulfato de cálcio, comumente conhecido como gipsita, tem a finalidade de regular o tempo de início de pega (RIBEIRO, et al., 2002).

Figura 3 – Representação do processo de fabricação do cimento.



Fonte: Votorantim Cimentos (2017).

2.3.1.3 Formulação de composição de clínquer

As formulações das composições do clínquer podem ser feitas levando em consideração os parâmetros de limite de saturação de cal (*lime saturation factor*, LSF), cálculo do potencial de Bogue, módulo de sílica, módulo de alumina e diagrama ternário CaO-SiO₂-Al₂O₃.

2.3.1.3.1 Limite de saturação de cal

O controle químico e dosagem da mistura crua podem ser obtidos através de alguns parâmetros químicos, sendo o mais utilizado o limite de saturação de cal (LSF), onde relaciona a concentração mássica de cal, sílica, alumina e óxido de ferro (Equação 1). Usualmente, esse parâmetro varia de 92 a 98% (BURUBERRI, 2014).

$$LSF = \frac{100 \times (\%CaO + 0,75 \times \%MgO)}{2,8 \times SiO_2 + 1,18 \times Al_2O_3 + 0,65 \times Fe_2O_3} \quad (1)$$

É considerado um cálculo aproximado por desprezar óxidos minoritários e as substituições iônicas nas fases sólidas e outras reações (TAYLOR, 1990).

2.3.1.3.2 Cálculo de potencial de Bogue

Dentre os métodos quantitativos através de cálculos potenciais, o de Bogue é o mais utilizado. Esse método supõe teoricamente as quantidades de cada composto formado do clínquer, e são estimadas estequiometricamente a partir das composições químicas das matérias-primas. As Equações 2, 3, 4 e 5 levam em consideração apenas a formação do clínquer na forma pura, desprezando a existência de compostos como MgO e álcalis (MEHTA e MONTEIRO, 2001).

$$\%C3S = 4,071 C - 7,600 S - 6,718 A - 1,430 F - 2,850 S \quad (2)$$

$$\%C2S = 2,867 S - 0,7544C3S \quad (3)$$

$$\%C3A = 2,650 A - 1,692 F \quad (4)$$

$$\%C4AF = 3,043 F \quad (5)$$

2.3.1.3.3 Módulo de sílica

O módulo de sílica (Equação 6) relaciona a concentração (% em massa) de sílica, alumina e óxido de ferro. É um parâmetro que regula a proporção de fases de silicato no clínquer e seu aumento reduz a proporção de fase líquida, dificultando a difusão e queima do material. Esse módulo geralmente se encontra entre 2 e 3 (TAYLOR, 1990) podendo ainda chegar a 3,7 dependendo das características do cimento (BURUBERRI, 2014).

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (6)$$

2.3.1.3.4 Módulo de alumina

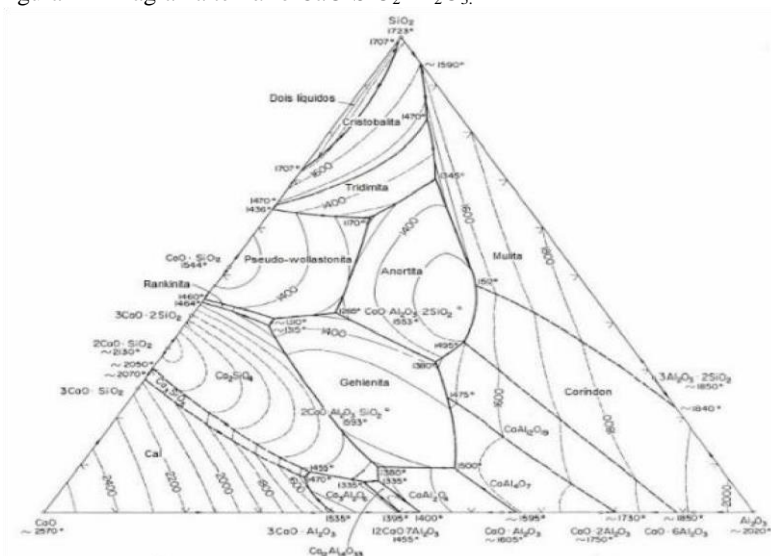
O módulo de alumina (Equação 7) relaciona a concentração (% em massa) de alumina e óxido de ferro. Esse módulo regula a proporção das fases de aluminato e ferro-aluminato, tendo efeitos importantes sobre as propriedades do cimento e também determinando a quantidade de líquido que se forma no início da clinquerização (em temperaturas mais baixas). (TAYLOR, 1990). Esse módulo geralmente está entre 1 e 4 em cimentos comerciais, e quanto menor seu valor, maior é a quantidade de ferro (fundentes) e fluidez do sistema (BURUBERRI, 2014; TAYLOR, 1990).

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (7)$$

2.3.1.3.5 Diagrama ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Na clínquerização, ocorre um conjunto de reações físico-químicas obtidas através de aquecimento controlado da mistura crua até 1450 °C, tendo como produto final o clínquer. As reações ocorrem por meio de difusão iônica entre sólidos, aceleradas pelo aparecimento da fase líquida, que começa a se formar a aproximadamente 1300 °C. O equilíbrio entre a fase líquida e a fase sólida pode ser estudado pelo diagrama ternário (Figura 4), que identifica essas principais fases formadas, incluindo temperaturas de formação e composições das três principais matérias primas ($\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) (TAYLOR,1990).

Figura 4 – Diagrama ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: BATTAGIN (2011).

2.3.1.4 Química do cimento

Após a sinterização do clínquer, as fases cristalinas formadas são aquelas que contêm os óxidos de cálcio (CaO), de silício (SiO_2), de alumínio (Al_2O_3) e de ferro (Fe_2O_3). Seus teores variam de acordo com cada fase formada e são abreviadas pelas letras C, S, A e F, respectivamente. Alguns cristais formados são a alita (C_3S), belita (C_2S),

aluminato (C_3A) e ferrita (C_4AF), dentre outros compostos minoritários como mostrados na Tabela 4 (MEHTA e MONTEIRO, 2005).

Tabela 4 – Óxidos e compostos do clínquer.

Óxidos	Abreviações	Compostos	Abreviações
CaO	C	$3CaO.SiO_2$	C_3S
SiO_2	S	$2CaO.SiO_2$	C_2S
Al_2O_3	A	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A
Fe_2O_3	F	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C_4AF
MgO	M	$4CaO.3Al_2O_3.SO_3$	$C_4A_3\dot{S}$
SO_3	\dot{S}	$3CaO.2SiO_2.3H_2O$	$C_3S_2H_3$
H_2O	H	$CaSO_4.2H_2O$	$C\dot{S}H_2$

Fonte: MEHTA e MONTEIRO (2005).

Na Tabela 5 estão mostradas as principais reações que ocorrem em cada faixa de temperatura no processo de formação do clínquer e as correlações com as fases e compostos formados (CENTURIONE, 1993).

Tabela 5 – Principais reações do processo de sinterização do clínquer.

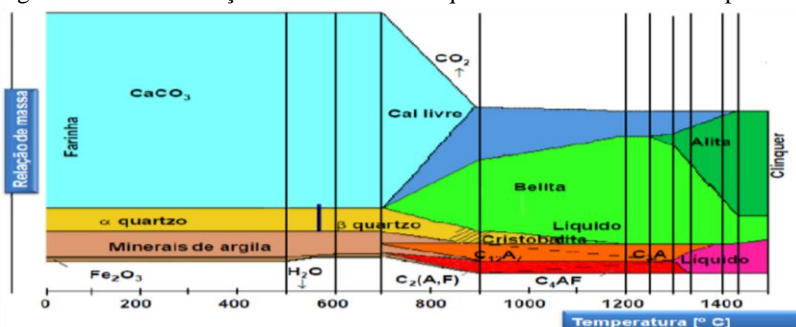
Temperatura (°C)	Reação
100 – 200	Liberação de água livre.
500 – 700	Desidroxilação dos argilominerais; transformação do quartzo- α em quartzo- β .
700 – 900	Decomposição dos carbonatos, com liberação de CO_2 ; primeiras reações de estado sólido, levando à formação de aluminatos e ferro-aluminatos cálcicos ($C_{12}A_7$ e C_2AF) e início da formação de belita ($2CaO + SiO_2 \rightarrow Ca_2SiO_4$); conversão de quartzo- β em cristobalita.
900 – 1200	Conversão de ferro-aluminatos e aluminatos em C_4AF e C_3A , formação de belita a partir da sílica remanescente e dos cristais de cal livre.
1200 – 1350	Cristalização das primeiras alitas (~1200 °C), a partir de cristais pré-existentes de belita e cal livre ($Ca_2SiO_4 + CaO \rightarrow Ca_3SiO_5$); a partir de 1280 °C inicia-se a formação de fase líquida a partir de aluminatos e ferroaluminatos, com conseqüente nodulização do clínquer.
Acima de 1350	Desenvolvimento dos cristais de alita.

Fonte: CENTURIONE (1993).

O resfriamento do clínquer é uma das fases mais importantes da sua formação, pois dele depende a estabilidade e o idiomorfismo, ocorrendo a cristalização dos aluminatos (C_3A), dos ferro-aluminatos (C_4AF) e as transformações polimórficas dos silicatos, sendo os responsáveis pela expansão do cimento (BURUBERRI, 2014).

Na Figura 5, está relacionada as proporções de massas de cada composto formado de acordo com a variação de temperatura.

Figura 5 – Transformações das fases do clínquer com o aumento da temperatura.



Fonte: BATTAGIN (2011).

No processo de fabricação do clínquer, muitos elementos surgem em sua composição como impurezas, que é o caso do magnésio, do sódio, do potássio e do enxofre, que são provenientes das matérias-primas do processo. Pequenas quantidades desses elementos não alteram a formação cristalográfica do cimento formado, porém grandes quantidades podem provocar alterações significativas (MEHTA e MONTEIRO, 2001). Na Tabela 6, estão identificados alguns deles e o seu efeito.

Tabela 6 - Componentes menores do cimento e suas consequências.

Composto	Consequências
MgO	Gera expansões tardias no processo de hidratação (>2% em massa do cimento).
NaO, K ₂ O	Reagem com os agregados siliciosos gerando fenômenos expansivos (NaO + K ₂ O>0,6% em massa do cimento).
Sulfatos	Sulfatos alcalinos quando combinados no clínquer aceleram o desenvolvimento da resistência mecânica do cimento (2,54% em massa da farinha).

Cloretos	Em concentração superior a 0,1% (em massa) geram cloretos livres, sendo capazes de corroer a estrutura do aço.
Flúor	O teor mássico de flúor tem que ser inferior a 0,2%, pois atrasa o tempo de início de pega.
Fosfatos	Causam a estabilização da belita, inibindo a formação da alita, quando seu teor é superior a 0,3% da massa da farinha.

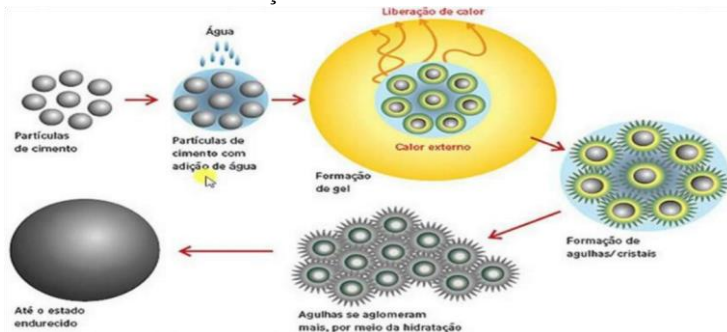
Fonte: BURRUBERI (2014).

2.3.1.5 Hidratação do Cimento

A propriedade mais importante do cimento é a sua capacidade de reagir com a água, através de um processo exotérmico, dando início à pega e formando novas fases sólidas a partir das principais fases do clínquer. Essas novas fases são os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) e o hidróxido de cálcio (CH), também conhecida como portlandita. Na hidratação, as partículas de silicatos e aluminatos de cálcio vão crescendo e entrecruzam-se, sendo esta ocorrência responsável pelo endurecimento da pasta de cimento (ILLSTON, 2001).

Na Figura 6, estão representadas as etapas do processo de hidratação do cimento.

Figura 6 – Processo de hidratação do cimento.



Fonte: MEHTA; MONTEIRO, (2005).

Segundo Neville (1997), em termos gerais, pega refere-se à mudança do estado fluido para um estado rígido. Endurecimento refere-se ao aumento de resistência de uma pasta de cimento, após o período de pega.

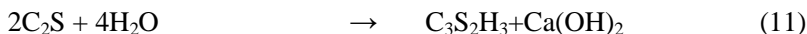
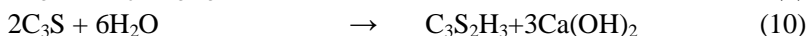
Devido ao caráter exotérmico da reação de hidratação, o calor total gerado fornece uma resposta macroscópica da evolução das reações

químicas que envolvem o processo de hidratação, apesar destas gerarem diferentes taxas de evolução de calor. Considera-se que o calor de hidratação gerado durante a hidratação completa de um cimento é aproximadamente uma função aditiva dos calores gerados na hidratação dos compostos individuais do cimento, ponderados pelos teores dos compostos (METHA e MONTEIRO,1994).

A hidratação dos silicatos se dá algumas horas após o início da hidratação do cimento. A hidratação do C_3S e C_2S origina silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) que possuem composição química muito variada e hidróxido de cálcio $Ca(OH)_2$, compostos que preenchem o espaço ocupado previamente pela água e pelas partículas de cimento em dissolução. Os cristais de C-S-H formados são pequenos e fibrilares e o $Ca(OH)_2$ forma grandes cristais prismáticos (NEVILLE, 1997).

A hidratação dos aluminatos (C_3A e C_4AF) na presença do gesso adicionado na fabricação do cimento – resulta na formação de etringita, que assumem formas de agulhas após o início da hidratação (NEVILLE, 1997).

Os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) compõem a maior parte do cimento Portland hidratado (50 a 60% em massa) e a portlandita compõem de 20 a 25% em massa do total (MEHTA; MONTEIRO, 2005). Outros compostos presentes durante a hidratação são a etringita ($C_6A \bar{S}_3 H_{32}$) e o monossulfato alcalino ($C_4A \bar{S} H_{12}$). As principais reações de hidratação do cimento estão descritas pelas Equações 8, 9, 10 e 11 (TAVARES, 2010).



O aluminato tricálcico (C_3A) reage de forma quase instantânea com as moléculas da água gerando em primeiro lugar cristais de hidratos C_2AH_8 ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$) e C_4AH_9 ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 9H_2O$) os quais, tendem a converter-se em C_3AH_6 , fase hidratada termodinamicamente estável à temperatura ambiente. A elevada quantidade de calor liberada na formação dos hidratos iniciais provoca o rápido endurecimento da massa de cimento (NEVILLE, 1997).

A fase hidratada do C_3S (alita) é a responsável pelo desenvolvimento de resistência mecânica nos primeiros dias de cura, devido à sua elevada atração pelas moléculas de água. A belita (C_2S)

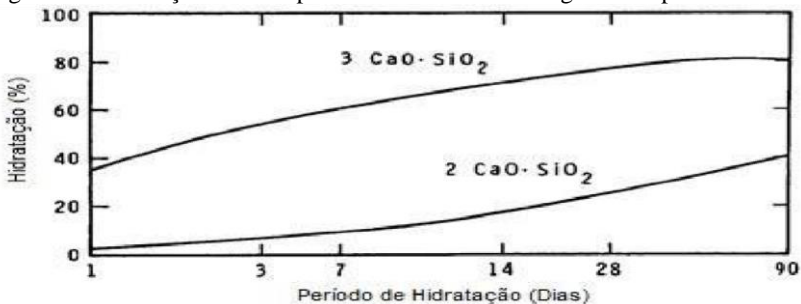
reage mais lentamente, porém o aumento da sua resistência mecânica é gradual para idades superiores, atingindo valores que ultrapassam o da alita (NEVILLE, 1997).

Na presença de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) forma-se a etringita ($\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$), que forma camadas que envolvem os grãos reduzindo a velocidade de hidratação e minimizando o caráter exotérmico do processo, o qual pode causar problemas dimensionais nas estruturas. Uma vez consumido todo o gesso, a etringita reage com o C_3A remanescente originando $\text{C}_4\text{ASH}_{12}$, que corresponde ao produto final da hidratação do aluminato tricálcico (NEVILLE, 1997).

Quando as amostras hidratadas são submetidas ao aumento da temperatura alguns eventos são observados em ensaios termogravimétricos. Na faixa de temperatura de 22 a 120 °C, ocorre a perda de água adsorvida nos poros, de 120 a 400 °C ocorre a desidratação dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), na faixa de 400 a 520 °C ocorre a desidroxilação do hidróxido de cálcio (CH) e de 520 a 800 °C, pode ser observada a descarbonatação do CaCO_3 (MEHTA; MONTEIRO, 2005).

A quantidade de compostos hidratados, bem como a velocidade com que a hidratação acontece, irá depender da quantidade de alita e belita presente. Conforme mostra a Figura 7, a hidratação da alita ocorre mais rapidamente que a da belita. Em 28 dias de hidratação, em percentuais mássicos, basicamente 70% do C_3S irá hidratar, enquanto que apenas 30% da belita completará a sua hidratação (TAYLOR, 1990).

Figura 7 - Hidratação dos compostos alita e belita ao longo do tempo.



Fonte: TAYLOR (1990).

A quantidade de portlandita presente nos clínqueres hidratados pode ser quantificada indiretamente através da perda de massa identificada pelo ensaio de termogravimetria no intervalo de temperatura referente ao pico de ATD. A Equação 12 mostra a forma de cálculo, onde HC (%) é a porcentagem de portlandita, PM_{HC} (%) é a perda de massa que ocorre durante a desidratação da portlandita (pico da ATD), MM_{HC} é a massa molar da portlandita ($Ca(OH)_2$) e MM_{H_2O} é a massa molar da água (TAVARES, 2010).

$$HC(\%) = PM_{HC}(\%) \times \frac{MM_{HC}}{MM_{H_2O}} \quad (12)$$

Outro fator que interfere é o tamanho das partículas de cimento, pois está diretamente ligado à reatividade do mesmo, já que quanto mais fino, mais contato com a água ele terá e melhor será sua hidratação. As peneiras utilizadas geralmente para o controle de qualidade são as de 200

(75 μm) e 325 mesh (45 μm). É geralmente aceito entre pesquisadores da área que partículas de cimento maiores do que 45 μm terão dificuldade na hidratação e maiores do que 75 μm podem nunca hidratar completamente (MEHTA; MONTEIRO, 2005).

2.3.2 Argamassas

As argamassas são materiais de construção que têm seu uso cada vez maior e mais especializado nas edificações, cujos traços e características dependem do tipo de aplicação das mesmas. (RODRIGUÉZ, 1994).

A NBR 13281 (ABNT, 2005) define argamassa como sendo uma mistura homogênea de agregado(s) miúdo(s), aglomerante(s) inorgânico(s) e água, contendo ou não aditivos, com propriedades de aderência e endurecimento, podendo ser dosada em obra ou em instalação própria (argamassa industrializada).

A classificação e definição dos tipos de argamassa, segundo a NBR 13281 (ABNT, 2005) é de acordo com o seu uso e aplicação e está demonstrada na Tabela 7.

Tabela7 - Classificação e aplicação das argamassas.

Classificação da Argamassa	Uso e aplicação	
Argamassa para assentamento	Em alvenaria de vedação	Indicada para ligação de componente de vedação, como blocos e tijolos, no assentamento de alvenaria com função de vedação.
	Em alvenaria estrutural	Indicada para a ligação de componente de vedação (como bloco e tijolos) no assentamento em alvenaria, com função estrutural.
	Como complementação da alvenaria (encunhamento)	Indicada para fechamento de vedação, após a última fiada de componentes.
Argamassa para revestimento de paredes e tetos	Revestimento interno	Indicada para revestimento de ambientes internos das edificações, caracterizando-se como camada de regularização (emboço ou camada única).
	Revestimento externo	Indicada para revestimento de fachadas, muros e outros elementos da edificação em contato com o meio externo, caracterizando-se como camada de regularização (emboço ou camada única).
Argamassa de uso geral		Indicada para assentamento de alvenaria sem função estrutural e revestimento de paredes e tetos internos e externos.
Argamassa para reboco		Indicada para cobrimento de emboço, propiciando uma superfície fina que permita receber o acabamento, também denominada massa fina.
Argamassa decorativa em camada fina		Indicada para revestimentos com fins decorativos, em camada fina.

Argamassa
decorativa em
monocamada

Indicada para revestimentos de fachadas, muros e outros elementos de edificações em contato com o meio externo, aplicada em cama única e com fins decorativos.

Fonte: Adaptado da NBR 13281 (ABNT, 2005).

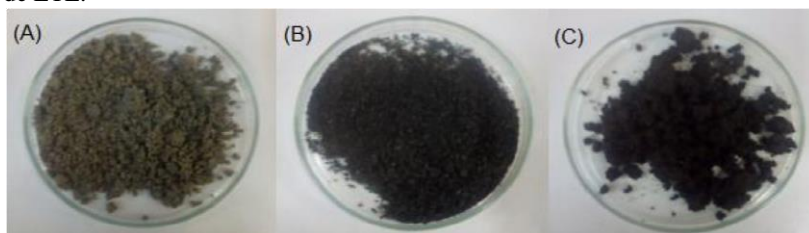
3 METODOLOGIA

Os tópicos deste capítulo têm como objetivo apresentar e descrever sucintamente todo procedimento experimental envolvendo os materiais utilizados e a metodologia desenvolvida para obtenção dos resultados deste trabalho.

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho foram resíduos gerados pelo processo Kraft de uma empresa de papel e celulose. Os resíduos são: os *grits*, as cinzas volantes e o lodo da estação de tratamento de efluente (ETE) (mistura do lodo do tratamento primário e do tratamento secundário) (Figura 8).

Figura 8 - Resíduos utilizados no estudo: (A) *grits* (B) cinzas volantes (C) lodo de ETE.



Fonte: AUTOR (2017).

Esses materiais são ricos em carbonato de cálcio, sílica e material orgânico, respectivamente. Essas características os potencializam como possíveis substitutos dos materiais comumente utilizados no processo de fabricação do cimento (clínquer), como carbonato de cálcio (CaCO_3), sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), além da matéria orgânica presente no lodo, que pode ser utilizada como combustível alternativo na reação.

Para a mistura com o clínquer e obtenção do cimento, foi utilizado o sulfato de cálcio (CaSO_4) e para obtenção da argamassa foi utilizada areia normal brasileira (ABNT NBR 7215:1996 - Versão Corrigida:1997) fornecida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT.

A fim de comparar com os cimentos obtidos no trabalho, um cimento Portland do tipo comum (CP I) de uma indústria cimenteira foi utilizado como padrão.

3.2 MÉTODOS

A metodologia proposta para a realização do estudo baseia-se nas seguintes etapas: caracterização dos materiais, preparação das formulações de clínquer e obtenção, caracterização e funcionalização dos clínqueres. Todas as etapas são sucintamente descritas nas seções que seguem.

3.2.1 Caracterização dos materiais

As caracterizações dos materiais foram realizadas nos laboratórios do Parque Científico e Tecnológico (IParque) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), nos laboratórios do Centro Tecnológico (CTC) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e também no Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI), em Criciúma, SC.

Na Tabela 8, estão descritos todos os ensaios de caracterização realizados em cada material utilizado para o desenvolvimento do estudo.

Tabela 8 – Ensaios de caracterização dos materiais utilizados.

Material	Teor de Umidade (%)	Teor em Sólidos (%)	Tamanho de Partículas	Densidade	Análise Química FRX	Análise Mineralógica (DRX)	Análises Térmicas (ATD/TG)	NBR 10004:2004
Grits	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Cinzas volantes	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Lodo de ETE (1º e 2º)	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓
Gesso			✓					

Fonte: AUTOR (2017).

Os resíduos utilizados foram caracterizados em relação ao seu teor de umidade, teor em sólidos, determinação dos tamanhos de partículas, densidade, análise química por fluorescência de raios X

(FRX), difratometria de raios X (DRX) análise térmica diferencial e termogravimétrica (DSC/TG), e também analisados em relação a sua periculosidade baseado na norma NBR 10004:2004 (ABNT, 2004a). O gesso e a areia utilizados foram caracterizados apenas em relação ao seu tamanho de partícula.

O teor de umidade/teor em sólidos (% em massa) dos resíduos em estudo foi determinado pesando uma quantidade de amostra em balança (resolução 0,0001 g) e levada por 24 h em estufa à 105 ± 5 °C. Posteriormente, a amostra foi pesada novamente, obtendo a diferença da massa inicial (úmida) e massa final (seca), e, assim, a quantidade e percentual de água/sólidos existente na amostra.

A determinação da distribuição de tamanho de partícula dos resíduos foi realizada, após secagem a 105 °C, por difração a laser (Mastersizer, 2000 Hydro).

Para a determinação da densidade, as amostras foram previamente secas a 105 °C, moídas e peneiradas (200 mesh). O ensaio foi realizado utilizando um picnômetro a gás (Ultrapyc 1200e, utilizando o gás hélio).

A análise química das amostras foi realizada por espectrofotometria de fluorescência de raios X (FRX, WDXRF Axios Max Panalytical). As amostras foram previamente conformadas em 38 pérolas. Para produzir a pérola, as amostras foram secas a 110 °C e moídas (75 µm). A pérola foi fundida a 1000 °C e sua composição foi de 1 g da amostra e 10 g de material fundente (tetraborato de lítio). Com as pérolas se realizou a análise química. Também foi determinada a perda ao fogo, pela queima das amostras por 1 h a 1000 °C.

A composição mineralógica das amostras sob a forma de pó (1 g) foi determinada por difratometria de raios X (DRX, Bruker D8), utilizando um tubo de cobre, radiação $\text{CuK}\alpha$, a 40 kV. A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro são 0,02°/s e 2θ de 2 a 72°, respectivamente.

A análise térmica (DSC/TG) foi realizada após as amostras em pó previamente secas e destorroadas até passarem em malha de 0,074 mm (200 mesh). O ensaio foi realizado em um analisador térmico simultâneo (STD, TA Instruments Q600) em atmosfera de ar sintético até 1400 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, e massa de 15 mg em cadinho de alumina.

A classificação dos resíduos foi feita de acordo com a norma NBR 10004:2004 (ABNT, 2004a), que estabelece os critérios e os códigos para a identificação dos resíduos de acordo com as suas características. Os resíduos podem ser classificados em dois grupos,

perigosos e não perigosos, sendo ainda esse último grupo subdividido em não inertes e inertes. Para essa determinação, foram realizados os ensaios de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. A toxicidade é feita pelo ensaio de lixiviação, de acordo com a NBR 10005 (ABNT, 2004b).

Caso algum parâmetro não atenda os limites estabelecidos pela norma, o resíduo é classificado como perigoso (classe I). Se os resultados ficarem abaixo dos limites, o resíduo é classificado como não perigoso (classe II) e é realizado ainda o ensaio de solubilização para classificá-lo como não inerte (classe II A) ou inerte (classe II B) segundo a NBR 10006 (ABNT, 2004c).

3.2.2 Preparação das formulações

Após a caracterização dos resíduos, procedeu-se à preparação das distintas formulações de farinhas cruas (mistura dos resíduos).

As proporções de cada resíduo utilizado nas preparações das 5 diferentes formulações de farinhas cruas foram calculadas e refinadas baseando-se nas equações de Bogue (Equações 2, 3, 4 e 5), nos parâmetros de LSF (Equação 1) e também nos módulos de sílica e alumina (Equações 6 e 7, respectivamente), a fim de se ajustar os percentuais para obter produtos finais (clínqueres) com as fases e características desejadas. O teor de umidade/sólido dos resíduos também foi levado em consideração, devido ao processo de transporte e manuseio destes materiais. Na Tabela 9 estão identificadas as composições (% em massa) de cada formulação de farinha crua proposta no estudo.

Tabela 9 – Composição das farinhas cruas estudadas (% em massa).

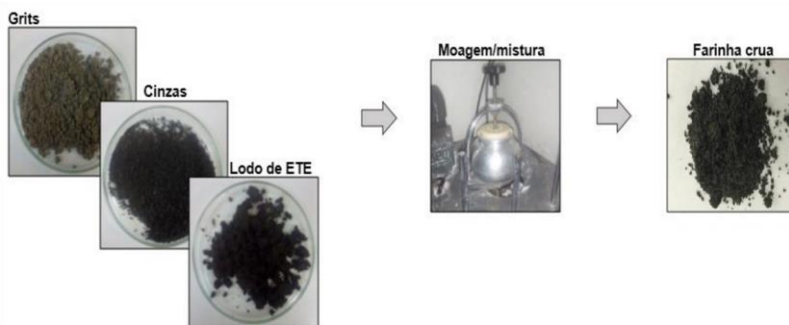
Formulações	Resíduos		
	Grits (%)	Cinzas (%)	Lodo de ETE (%)
1	68,5	28,5	3
2	69,5	28,5	2
3	70,5	27,5	2
4	70,5	26,5	3
5	71	27	2

Fonte: AUTOR (2017).

Para a preparação das farinhas cruas, os resíduos foram utilizados *in natura*, ou seja, sem passar por nenhum processo prévio, com exceção

dos *grits* que foram moídos até passar em malha 200 mesh (74 μm), devido à sua característica arenosa. A homogeneização da mistura foi feita em moinho periquito com capacidade de 1000 L, utilizando bolas de alumina como corpo moedor, conforme Figura 9.

Figura 9 – Etapas do processo de mistura e homogeneização para obtenção das farinhas cruas.



Fonte: AUTOR (2017).

As farinhas resultantes foram caracterizadas em relação ao seu teor de umidade/teor em sólidos, como já mencionado, devido ao processo de manuseio, transporte e também para constatar que seus valores estejam dentro dos limites aceitáveis para o processo de clínquerização.

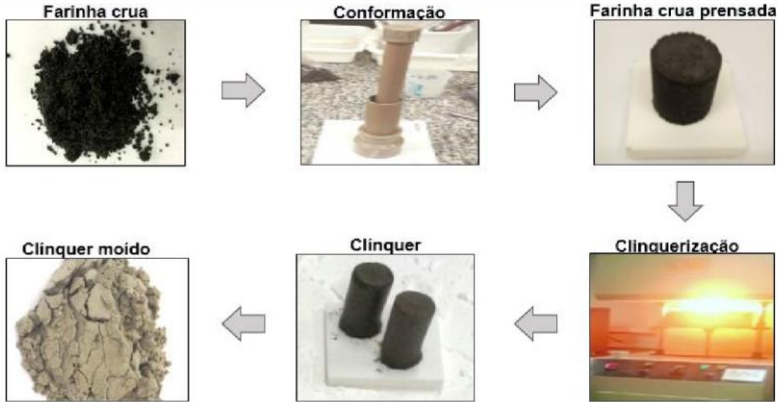
Também foram realizadas análises térmicas (ATD/TG) em atmosfera de ar sintético até 1100 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min e massa de 15 mg em cadinho de platina, com o objetivo de auxiliar na definição dos parâmetros de queimas utilizados na etapa de clínquerização. Suas composições químicas por fluorescência de raios X (FRX) também foram analisadas.

3.2.3 Clínquerização

As amostras das 5 diferentes formulações de farinhas cruas, preparadas na etapa anterior, foram conformadas manualmente em moldes cilíndricos de 25 mm, utilizando-se quantidades fixas de 20 g de farinha para cada amostra. As amostras preparadas foram colocadas em placas de alumina e queimadas em forno elevador (Fortelab - modelo

ME 1700/V/E g), na temperatura de 1390 °C. A Figura 10 mostra todas as etapas para obtenção do clínquer.

Figura 10 – Etapas do processo para obtenção dos clínqueres em laboratório.



Fonte: AUTOR (2017).

Baseando-se nos resultados de ATD/TG das farinhas cruas e também em estudos já realizados anteriormente (BURRUBERI,2014), foram estipulados os parâmetros de queima com taxa de 5 °C/min até 1000 °C permanecendo por 120 min e depois de 10 °C/min até atingir 1390 °C, permanecendo por 180 min. Após o tempo de clinquerização, o forno foi aberto ainda na temperatura máxima de queima (Figura 11) e as amostras retiradas, a fim de promover um resfriamento brusco para evitar a cristalização (acentuada) das fases líquidas (C_3A e C_4AF) e as transformações polimórficas dos silicatos de cálcio (C_2S e C_3S), favorecendo a prevalência de β - C_2S .

Figura 11 – Retirada das amostras clinquerizadas do forno elevador.



Fonte: AUTOR (2017).

Após a clinquerização, os clínqueres obtidos foram moídos em moinho de disco (AMEF – modelo AMP 1) até atingir tamanho de partícula abaixo de 230 mesh (63 μm).

Para a obtenção dos cimentos, os clínqueres moídos anteriormente foram homogeneizados em moinhos de bola na proporção fixa de 95% em massa com 5% de sulfato de cálcio (CaSO_4), utilizando a mesma relação do cimento Portland - CP I que sai das cimenteiras.

Amostras dos 5 clínqueres preparados foram encaminhadas para caracterização em relação à determinação das fases cristalinas (DRX) para verificar a existência das fases principais do clínquer e a ausência de óxido de cálcio livre (eficácia do tratamento térmico e adequabilidade da composição química das formulações das farinhas cruas). Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foram realizadas. Para a sua realização, foram embutidas amostras dos clínqueres e recobertas com ouro e então encaminhadas para análise em microscópio eletrônico de varredura (Hitachi, modelo TM 3030).

Para a análise de microscopia óptica, as amostras dos clínqueres preparados foram embutidas e polidas em resina de diâmetro 30 mm cada e sofreram um ataque químico com uma solução de HNO_3 a 0,1% em etanol e então foram encaminhadas a um microscópio óptico. Optou-se pela utilização de ataque químico com HNO_3 pelo fato de ser um ataque estrutural e colorimétrico ao mesmo tempo.

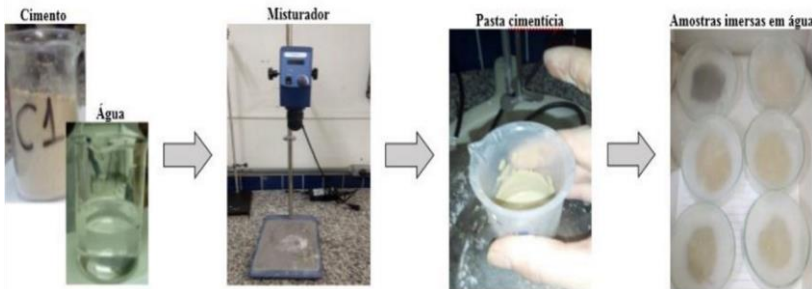
Os clínqueres produzidos e também o cimento CP I (padrão) foram analisados em relação à sua área superficial específica (BET), utilizando um porosímetro (Quantachrome, Nova 1200e) com as amostras passantes em malha 325 mesh (45 μm).

A análise química por fluorescência de raios X também foi realizada, conforme método já descrito.

3.2.4 Obtenção das pastas cimentícias

Para análise da hidratação, os cimentos formados foram moídos até atingir um tamanho de partícula abaixo de 325 mesh ($45\ \mu\text{m}$) e então foram misturados com água destilada ($a/c = 0,40$) em um agitador suspenso (Scilogex, OS20-S) em sala climatizada com temperatura de $23 \pm 3\ ^\circ\text{C}$. A água e o cimento foram adicionados em um béquer e a mistura foi realizada inicialmente com velocidade baixa por 30 s, foi desligado o misturador por 15 s para que a pasta fosse toda para o fundo do recipiente e ligado com velocidade alta por mais 60 s, totalizando um tempo de mistura de 90 s. Em seguida, essas misturas foram vertidas em recipientes hermeticamente fechados por 24 h. Após 24 h, as amostras foram imersas em água, onde permaneceram em hidratação por 28 dias (Figura 12). O mesmo procedimento foi realizado com o cimento CP I (padrão) para comparação, não necessitando neste caso de moagem, pois já era uma amostra comercial.

Figura 12 – Etapas do processo para obtenção das pastas cimentícias em laboratório.



Fonte: AUTOR (2017).

Após o período de hidratação de 28 dias as amostras foram retiradas da água, desmoldadas e secas em estufa à temperatura de $50\ ^\circ\text{C}$ durante um período de 24 h. Posteriormente, as pastas foram moídas para as dimensões inferiores a $150\ \mu\text{m}$, utilizando-se um almofariz e submetidas à difratometria de raios X (DRX) e análise térmica

(DSC/TG). As análises térmicas foram realizadas a fim de identificar os picos de desidratação dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) e picos referente a desidratação da portlandita (CH). As análises térmicas (DSC/TG) foram realizados em atmosfera de nitrogênio, com pré-aquecimento a 40 °C e taxa de aquecimento de 5 °C/min até 700 °C.

3.2.4 Obtenção das argamassas

Após o tratamento térmico (clinquerização) das formulações propostas no estudo, foram testadas as propriedades dos clínqueres preparados como ligante inorgânico em argamassas.

Devido à dificuldade em preparar em laboratório grandes quantidades de clínquer para elaborar os cimentos e usar na preparação de corpos de prova com dimensões normalizadas (50 mm de diâmetro e 100 mm de altura) de acordo com as recomendações da NBR 7215 (ABNT, 1996), optou-se por confeccionar corpos de prova cilíndricos de 20 mm de diâmetro e 40 mm de altura, utilizando-se uma relação de ligante/agregado e água/cimento (a/c) de 1:3 e 0,48, respectivamente. A composição e as quantidades dos materiais utilizados para obtenção das argamassas para cada tipo de cimento preparado e também utilizando o CP I (padrão) para fins de comparação estão descritas na Tabela 10.

Tabela 10 – Composição e quantidades dos materiais utilizados para obtenção das argamassas.

Materiais	% em Massa	Massa (g)
Cimento	22,3	100
Água	10,7	48
Areia Normal		
<i>Fração grossa</i>	16,75	75
<i>Fração média grossa</i>	16,75	75
<i>Fração média fina</i>	16,75	75
<i>Fração fina</i>	16,75	75

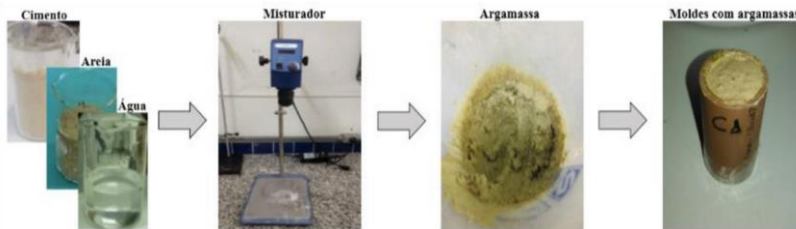
Fonte: AUTOR (2017).

O procedimento experimental utilizado para a preparação dos corpos de prova foi o mesmo utilizado nas confecções das amostras de tamanho normalizado. A sua caracterização também foi semelhante, apenas não foi realizado o ensaio de espalhamento, devido à reduzida quantidade de material (clínquer) disponível.

Para a fabricação dos corpos prova de argamassa, foi colocada em um recipiente uma quantidade de água ($a/c = 0,48$) que garantisse uma boa trabalhabilidade no estado fresco, e então com o auxílio de um agitador suspenso (Scilogex, OS20-S) foi adicionado o cimento com velocidade baixa durante 30 s. Em seguida, as 4 frações de areia normalizada foram adicionadas à mistura em velocidade alta por mais 30 s. Após esse tempo, o misturador foi desligado por 90 s; nos primeiros 15 s, foi retirada a argamassa aderida nas paredes do recipiente, colocando-as no interior do recipiente. Durante o tempo restante (75 s) a argamassa permaneceu em repouso no recipiente coberto com um pano limpo e úmido. Imediatamente após este intervalo de tempo, o misturador foi ligado em velocidade alta e permaneceu por mais 60 s, totalizando 3 min e 30 s de tempo de preparação da argamassa. Após a realização da mistura, o material foi vertido em moldes, que foram agitados mecanicamente a fim de eliminar possíveis bolhas de ar durante a moldagem. Para cada tipo de clínquer produzido, foram confeccionados 5 corpos de prova de argamassa, totalizando 25 corpos de prova. A mesma quantidade (5 amostras) também foi confeccionada utilizando o cimento CP I (padrão) como referência durante todo o estudo.

As etapas para a obtenção dos corpos de prova de argamassas estão mostradas na Figura 13.

Figura 13 – Etapas do processo para obtenção dos corpos de prova de argamassa.



Fonte: AUTOR (2017).

Os corpos de prova foram mantidos nos moldes durante 24 h em condições ambientes. Na sequência, já com consistência adquirida, os corpos de prova foram então desmoldados (Figura 14) e imersos em recipientes com água saturada de cal até completar os 28 dias de cura.

Figura 14 – Corpos de prova de argamassa.



Fonte: AUTOR (2017).

Após os 28 dias de cura, os corpos de prova foram caracterizados em relação a suas propriedades físicas, como: densidade, absorção e porosidade, além de resistência à compressão, e também em relação a sua mineralogia, através de difratometria de raios X (DRX).

Para a determinação da densidade, absorção e porosidade, os corpos de prova foram secos em estufa por 24 h a 110 °C, sendo depois pesados, obtendo-se a massa seca (m_s). A seguir, os corpos de prova foram colocados num recipiente com água à temperatura ambiente e depois foram retirados da água (sendo eliminando o seu excesso) e pesados novamente, obtendo-se o valor da massa saturada (m_{sat}). O volume das amostras foi determinado pesando os corpos de prova imersos em água com auxílio de um dispositivo de suporte que se encontra submerso e suspenso na balança, no qual são introduzidos os corpos de prova um a um e determinada a sua massa imersa (m_i). Os valores de densidade, absorção e porosidade foram calculados a partir das Equações 13, 14 e 15 respectivamente.

$$Densidade \text{ (g/cm}^3\text{)} = \frac{M_s}{M_{sat} - M_i} \quad (13)$$

$$Porosidade \text{ Aparente (\%)} = \frac{M_s - M_{sss}}{M_{sat} - M_i} \times 100 \quad (14)$$

$$Absorção \text{ de Água (\%)} = \frac{M_{sat} - M_s}{M_s} \times 100 \quad (15)$$

O ensaio mecânico de resistência à compressão foi realizado de acordo com as recomendações da norma NBR 7215 (1996). Antes de realizar o ensaio, os corpos de prova passaram por uma etapa de capeamento utilizando uma pasta de cimento Portland CP IV ($a/c = 0,48$) para corrigir eventuais irregularidades na superfície resultante do

processo de moldagem. O ensaio foi realizado em uma prensa (INSTRON – Modelo 5569). Uma rótula de 30 mm de diâmetro foi colocada sob os corpos de prova para garantir o paralelismo das superfícies, conforme Figura 15.

A resistência à compressão é determinada pela Equação 16.

$$RC = \frac{Fc}{\pi R^2} \quad (16)$$

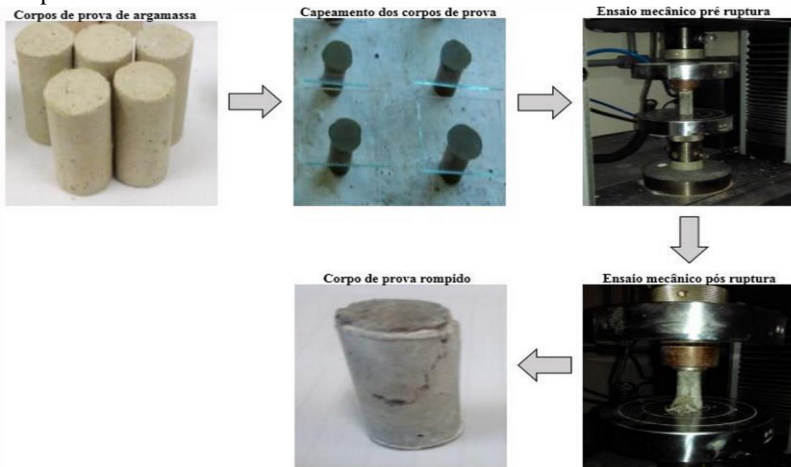
onde:

RC = resistência à compressão (MPa);

Fc = carga máxima aplicada (N);

R = raio do cilindro (mm).

Figura 15 - Etapas do processo para realização do ensaio de resistência à compressão.



Fonte: AUTOR (2017).

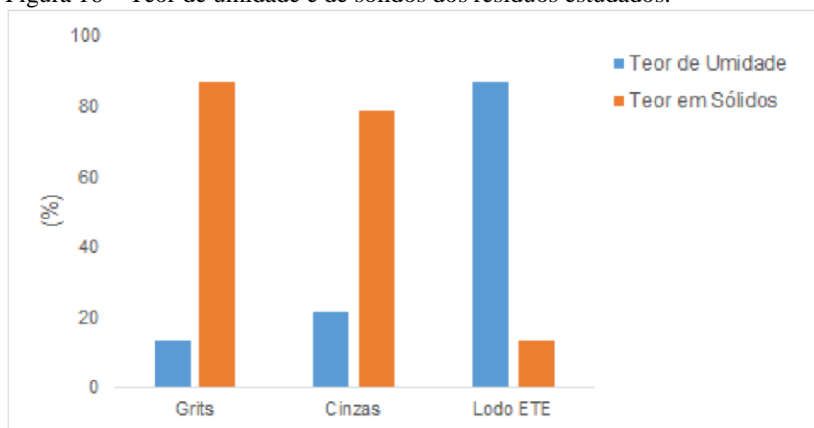
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com a realização dos procedimentos experimentais descritos anteriormente.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os resultados obtidos em relação ao teor de umidade e teor de sólidos dos resíduos estão apresentados na Figura 16.

Figura 16 – Teor de umidade e de sólidos dos resíduos estudados.



Fonte: AUTOR (2017).

O teor de umidade dos resíduos é um fator importante, uma vez que um alto teor de umidade, como é o caso do lodo de ETE (87%), além de dificultar o transporte e o manuseio do resíduo, inviabiliza seu uso em formulações para obtenção de materiais cimentícios. Sendo assim, a umidade resultante da formulação da farinha crua (mistura de todos os resíduos) é um fator que deve ser levado em consideração ao se formular suas composições, a fim de obter formulações com umidade finais aceitáveis e praticáveis em fornos de clinquerização. Segundo Mehta e Monteiro (2005), essa umidade pode variar de 30 a 40%.

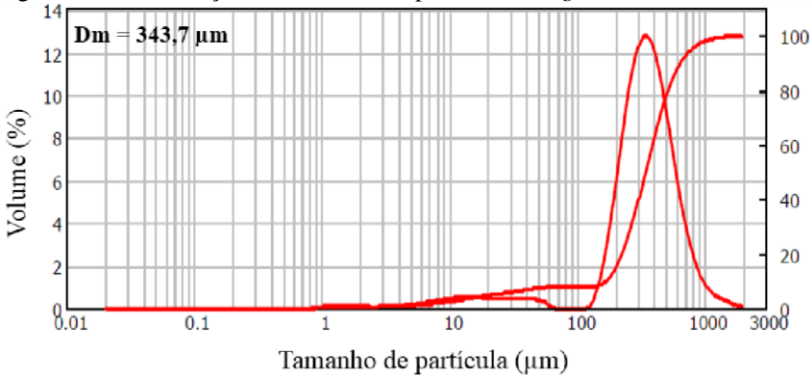
Os resíduos *grits* e cinzas volantes apresentaram umidade relativamente baixa, na ordem de 13,22 e 21,34% respectivamente. O baixo teor de sólidos obtidos para o lodo de ETE (13%) é devido a maior parte dos sólidos encontrados em suspensão no efluente (areias,

fibras, carbonatos e resíduos de madeira) já ficarem retidos no tratamento primário.

Um outro fator importante é a distribuição de tamanhos de partículas quando se trata da análise de potencialidade da utilização de resíduos no processo de clínquerização, uma vez que quanto maior for a área superficial, ou seja, menor for o tamanho das partículas, mais fácil ocorrerá a reação nos fornos. A análise granulométrica permite verificar se há necessidade ou não de um pré-processamento dos resíduos, antes da sua incorporação em uma matriz cimentícia. Segundo Mehta e Monteiro (2005), o tamanho de partícula ideal seria abaixo de 75 μm .

Os resultados obtidos para os resíduos em estudo mostram tamanhos médios de partículas variados. Os *grits*, por serem um material mais arenoso, apresentam partículas entre 170 a 643 μm (Figura 17). Dos resíduos, é o que tem uma maior variação na sua faixa de distribuição de tamanhos, devido a uma formação por aglomeração de partículas de meios diversos, provavelmente não só da incorporação de impurezas da rocha calcária calcinada para produção da cal, como também de resíduos do próprio forno e da lama de cal reprocessada.

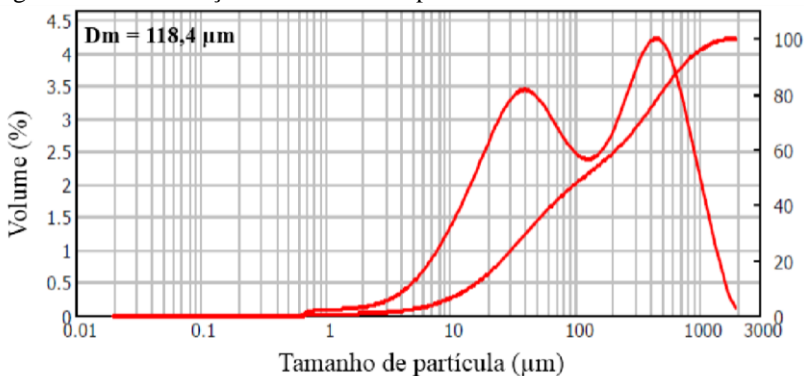
Figura 17 – Distribuição de tamanhos de partículas dos *grits*.



Fonte: AUTOR (2017).

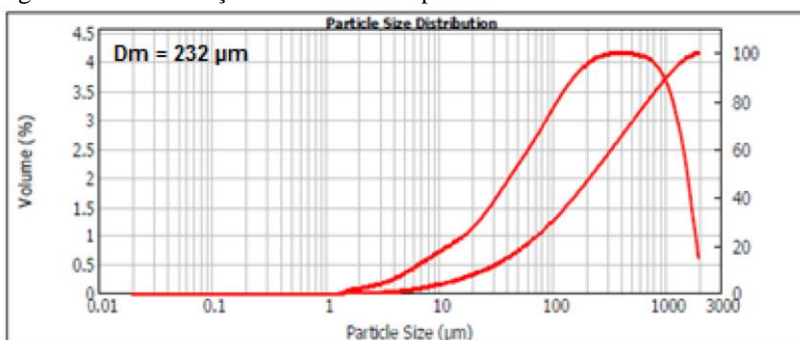
As cinzas volantes apresentam tamanhos médios de partículas de 118,4 μm , conforme a Figura 18, enquanto o lodo de ETE possui um valor de tamanho médio mais elevado que o da cinza (232 μm) devido ao seu elevado teor de umidade (Figura 16), que facilita a aglomeração das partículas. Na Figura 19, está mostrada a distribuição do tamanho de partículas do lodo de ETE.

Figura 18 – Distribuição de tamanhos de partículas das cinzas volantes.



Fonte: AUTOR (2017).

Figura 19 – Distribuição de tamanhos de partículas do lodo de ETE.



Fonte: AUTOR (2017).

Os valores médios observados nesses resíduos potencializam a sua incorporação como materiais alternativos para obtenção de materiais cimentícios, não havendo, portanto, dificuldade para processá-los.

Em relação à distribuição granulométrica do gesso (CaSO_4), utilizado na mistura com os clínqueres produzidos para obtenção dos cimentos, seu diâmetro médio de partícula apresentou resultado na faixa de 0,04 mm.

Finalmente, para as areias normalizadas misturadas com os cimentos para obtenção das argamassas, foram utilizadas frações grossa, média grossa, média fina e fina, com diâmetros médios de partículas de

1,2 mm, 0,6 mm, 0,3 mm e 0,15 mm, respectivamente (lote 14/2015) (IPT, 2016).

A densidade em uma mistura com dois ou mais materiais é uma função da composição de cada constituinte da mistura. Os resultados obtidos referentes a densidade dos resíduos estão descritos na Tabela 11.

Tabela 11 – Densidade dos resíduos em estudo.

Resíduos	Densidade (g/cm³)	Desvio Padrão
<i>Grits</i>	2,8673	0,0015
Cinzas Volantes	2,4167	0,0100
Lodo ETE	1,6115	0,0005

Fonte: AUTOR (2017).

Os resíduos *grits* e cinzas volantes possuem densidades semelhantes, 2,87 e 2,42 g/cm³, respectivamente, enquanto o lodo de ETE, devido às suas características, possui uma densidade inferior, na faixa de 1,6 g/cm³.

A composição química dos resíduos reflete a sua origem, ou seja, a etapa do processo a qual ele foi gerado e também ao tratamento pelo qual os mesmos passaram durante o processo produtivo. Essa constatação foi confirmada através dos resultados obtidos nas análises químicas por espectrofotometria de fluorescência de raios X (FRX) na Tabela 12.

Tabela 12 - Composições químicas (% em massa) dos resíduos.

Elementos	<i>Grits</i> (%)	Cinzas Volantes (%)	Lodo de ETE (%)
Al ₂ O ₃	1,84	10,96	9,39
CaO	51,18	3,85	3,62
Fe ₂ O ₃	0,34	4,8	0,8
K ₂ O	0,08	3,93	0,32
MgO	0,51	1,85	0,43
MnO	0,05	0,47	0,25
Na ₂ O	2,01	0,28	0,44
P ₂ O ₅	4,14	2,19	1,95
SiO ₂	1,96	43,63	4,63
TiO ₂	0,17	1,06	0,09
B ₂ O ₃	-	-	-
Li ₂ O	-	-	-
BaO	0,1	0,1	0,1
Co ₂ O ₃	0,1	0,1	0,1
Cr ₂ O ₃	0,1	0,1	0,1

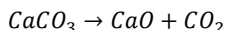
PbO	0,1	0,1	0,1
SrO	0,21	0,1	0,1
ZnO	0,1	0,1	0,1
ZrO ₂ +HfO ₂	0,1	0,1	0,08
SO ₃	0,8	1,022	2,9
Cl	0,35	1,3	0,55
PF	36,3	24,49	74,47

*PF = Perda ao fogo.

Fonte: AUTOR (2017).

Os *grits*, resíduos oriundos do circuito de recuperação de químicos, mais especificamente nos caustificadores, apresentam uma alta concentração de óxido de cálcio (51,18%), sendo coerente com o valor obtido para a perda ao fogo (36,3%), pois este valor corresponde majoritariamente ao dióxido de carbono (CO₂) produzido na decomposição do carbonato de cálcio, como pode ser estimado teoricamente pelo cálculo estequiométrico.

Segundo a relação estequiométrica entre o óxido de cálcio e o dióxido de carbono, temos:



$$51,18g \text{ de } CaO \times \frac{1 \text{ mol de } CaO}{56g \text{ de } CaO} \times \frac{1 \text{ mol de } CO_2}{1 \text{ mol de } CaO} \times \frac{44g \text{ de } CO_2}{1 \text{ mol de } CO_2}$$

Então, a massa de CO₂ formada em relação ao valor obtido para a quantidade de óxido de cálcio (Tabela 12) é de 40,21 g, valor este, muito próximo quando comparado ao valor de massa de CO₂ teórico (43,2 g).

Ele também possui um teor de sódio (2,01%) mais elevado que os demais resíduos, devido à composição dos reagentes contidos no licor negro durante as etapas de recuperação química do processo industrial. Esses elementos de ação fundente provêm maior formação de fase líquida, diminuindo a porosidade e conseqüentemente favorecendo a densificação do material na clinquerização. Foi observado também um percentual considerável de P₂O₅ na composição química dos *grits*. Acredita-se que esse valor (4,14%) está atrelado, além do percentual residual proveniente da madeira, a uma possível contaminação da cal utilizada nos caustificadores.

As cinzas volantes são geradas na combustão da biomassa utilizada para produção de energia. Sua composição química apresentou uma alta concentração de sílica (43,63%), além de conter percentuais

consideráveis de outros óxidos importantes no processo para obtenção de materiais cimentícios, como é o caso do Al_2O_3 (10,96%), Fe_2O_3 (4,8%) e CaO (3,85%).

Já o lodo de ETE, por ser gerado no tratamento primário/secundário das águas residuais, apresenta elevada perda ao fogo (74,47%). Isso mostra que seus elementos sólidos presentes são majoritariamente de natureza orgânica, que pode ser utilizada como combustível alternativo na reação do processo na indústria cimenteira. Também apresentou em sua composição química (Tabela 12), um valor de SO_3 (2,9%) superior ao dos *grits* (0,8%) e das cinzas volantes (1,02). Esse é um parâmetro importante, já que interfere nas proporções das fases cristalinas formadas durante a clinquerização.

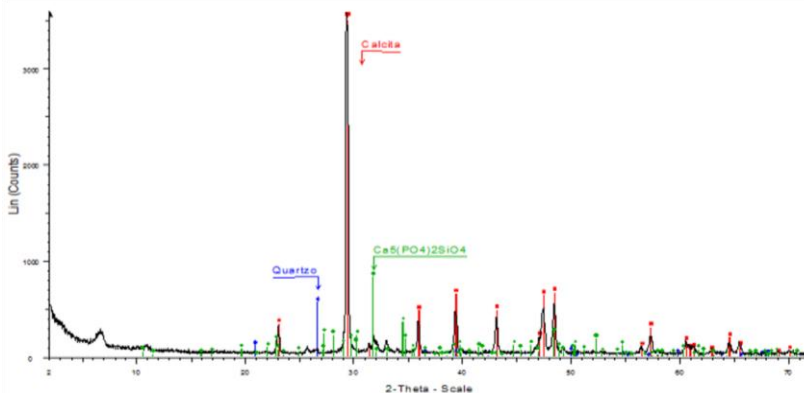
Um fato a ser observado também, é a quantidade de cloretos presentes nos três resíduos, pois altos teores interferem no processo de clinquerização, causando danos nos fornos. Essa quantidade deve ser levada em consideração ao estipular o percentual de cada resíduo para obtenção da farinha crua.

Sendo assim, os resultados obtidos por FRX confirmam a potencialidade dos resíduos para substituição das matérias-primas na produção de clínquer.

Um outro fator interessante além de suas composições químicas serem semelhantes as das matérias-primas comumente utilizadas, é que segundo análises químicas realizadas periodicamente com diferentes lotes de resíduos, pela própria empresa geradora, não há grande variabilidade em suas composições, o que os potencializam ainda mais como possíveis substitutos para obtenção de materiais cimentícios.

Em relação à composição mineralógica dos resíduos, os resultados obtidos de difratometria de raios X (DRX) dos *grits* (Figura 20) detectaram a presença das fases calcita (CaCO_3) e quartzo (SiO_2). Também foi identificado um pico de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$, o que foi coerente com os resultados obtidos para a análise química (Tabela 12), que atesta a predominância do óxido de cálcio e também a presença de sílica e pentóxido de fósforo. Compostos minoritários identificados na análise química não foram detectados no difratograma de raios X, devido ao seu baixo teor no resíduo.

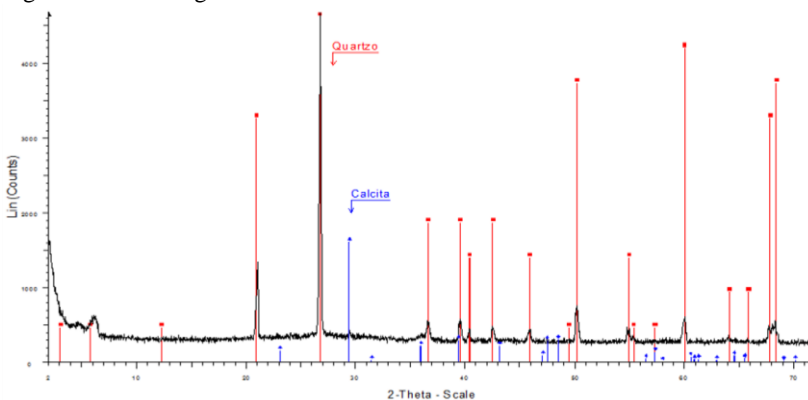
Figura 20 - Difratoograma de raios X dos *grits*.



Fonte: AUTOR (2017).

A composição mineralógica e química das cinzas volantes depende fundamentalmente da fonte de biomassa florestal utilizada. Conforme mostra a Figura 21, os resultados obtidos de DRX detectaram a presença das fases cristalinas quartzo (SiO_2) e calcita (CaCO_3), sendo coerentes com a presença majoritária de sílica e a presença de óxido de cálcio observados nos resultados de FRX (Tabela 12).

Figura 21 - Difratoograma de raios X das cinzas volantes.



Fonte: AUTOR (2017).

Para a amostra do lodo de ETE, não foi realizada a análise mineralógica, pois de acordo com o observado na análise química

(Tabela 12), o resíduo é majoritariamente composto de material orgânico.

O comportamento térmico dos resíduos foi estudado mediante a realização de análises de Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e gravimétrica (TG).

Os resultados obtidos na análise de DSC dos *grits*, observada na Figura 22, mostram uma banda endotérmica centrada nos 744,6 °C, característica da decomposição da calcita (CaCO_3), causada principalmente pela liberação de dióxido de carbono (CO_2). Isso se comprova com a perda de massa de aproximadamente 33,57%, observada na análise termogravimétrica (TG) (Figura 23) e com a o valor de perda ao fogo (36,3%) observado na análise química (Tabela 12).

O DSC da amostra de cinzas volantes (Figura 22) apresenta um pico exotérmico em 455,0 °C correspondente à liberação de água e à decomposição de matéria orgânica.

O comportamento térmico do lodo de ETE (Figura 22) mostra um pico exotérmico intenso centrado nos 433,6 °C, correspondente à queima de matéria orgânica. Também nesse caso, a perda total de massa estimada pela curva de TG (cerca de 64,51%) (Figura 23) é coerente com o valor de perda ao fogo (74,47%) indicado na análise química (Tabela 12).

Essas reações exotérmicas são relevantes para as cimenteiras, já que promovem a redução do consumo de combustíveis no processo de clinquerização.

Figura 22 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos resíduos estudados.

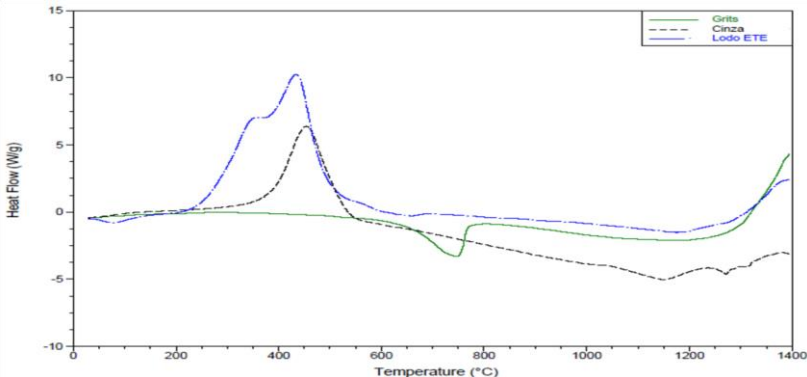
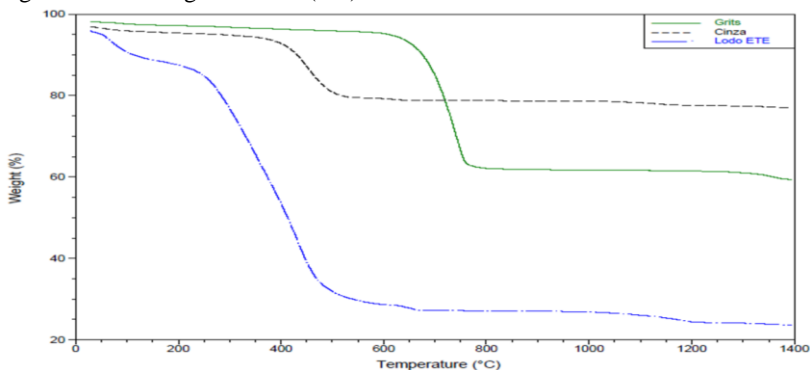


Figura 23 - Termogravimetria (TG) dos resíduos estudados.



Fonte: AUTOR (2017).

Em relação à classificação dos resíduos quanto à sua periculosidade pela NBR 10004 (ABNT, 2004a), os materiais foram avaliados em relação à inflamabilidade, corrosividade, reatividade e toxicidade. Os resultados mostram que nenhum dos resíduos apresentou características de inflamabilidade.

Os *grits* foram classificados como Classe I - Resíduo Perigoso, devido à sua corrosividade, conforme mostra a Tabela 13, por apresentar pH igual a 12,8 em sua mistura com água na proporção de 1:1 em massa, ultrapassando o limite estabelecido pela norma (2,0 a 12,5). Por não constituir em sua composição íons cianeto e sulfeto acima dos estabelecidos pela norma, o resíduo foi caracterizado como não reativo (Tabela 13). O ensaio de lixiviação não identificou nenhum parâmetro acima dos estabelecidos por norma, caracterizando-o como não tóxico (Tabela 14). Já no ensaio de solubilização (Tabela 15), a concentração de alumínio (1,07 mg/L), índice de fenóis (0,11 mg/L) e sódio (2230 mg/L) ultrapassaram os limites máximos permitidos pela norma (0,2; 0,01 e 200 mg/L, respectivamente).

Tabela 13 – Parâmetros de corrosividade e reatividade dos resíduos estudados.

Parâmetros	*VR	Resíduos		
		Grits	Cinzas volantes	Lodo de ETE
Corrosividade				
pH em água (1:1)	2,0 a 12,5	12,80	10,07	7,44
Reatividade				
Ácido cianídrico (mg/kg)	250	0,2	0,3	<0,05
Ácido sulfídrico (mg/kg)	500	<1	<2	<40

*VR = Valor recomendado por norma.

Fonte: AUTOR (2017).

Conforme a Tabela 13, as cinzas volantes, por apresentarem pH igual a 10,07 foram caracterizadas como não corrosivas e por não constituir em sua composição íons cianeto e sulfeto acima dos estabelecidos pela norma, também foram classificadas como não reativas. Para o ensaio de lixiviação (Tabela 14), nenhum dos parâmetros analisados ultrapassou o limite estabelecido pela norma, sendo então caracterizadas como não tóxicas. Já no ensaio de solubilização (Tabela 15), a concentração de alumínio (18 mg/L) e sulfato (1120 mg/L) apresentam concentrações superiores aos padrões (0,2 mg/L e 250mg/L respectivamente), caracterizando-as como resíduos não perigosos – classe II A, não inerte.

O lodo de ETE apresenta concentrações de manganês (284,07 mg/L) e sódio (0,19 mg/L) acima dos limites permitidos pela norma (0,1 e 200 mg/L) em relação ao ensaio de solubilização (Tabela 15), sendo classificado como classe II A, não inerte. Os demais parâmetros encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela norma.

Tabela 14 – Ensaio de lixiviação dos resíduos estudados.

Parâmetros (mg/L)	Grits	Cinzas Volantes	Lodo de ETE	*VR
Inorgânicos				
Arsênio	<0,01	0,0260	<0,01	1,0
Bário	0,277	0,322	0,35	70,0
Cádmio	<0,001	<0,001	<0,005	0,5
Chumbo	<0,01	<0,01	<0,01	1,0

Cromo	<0,01	<0,01	<0,01	5,0
Fluoreto	0,3	<0,1	<0,1	150
Mercúrio	<0,00008	<0,00008	<0,001	0,1
Prata	<0,01	<0,01	<0,01	5,0
Selênio	<0,008	<0,008	<0,01	1,0
Orgânicos				
1,1-Dicloroetileno	<0,001	<0,001	<0,002	3,0
1,2-Dicloroetano	<0,001	<0,001	<0,002	1,0
1,4-Diclorobenzeno	<0,001	<0,001	<0,002	7,5
2,4,5-T	<0,001	<0,001	NA	0,2
2,4,5-TP	<0,001	<0,001	NA	1,0
2,4,5-Triclorofenol	<0,001	<0,001	NA	400
2,4,6-Triclorofenol	<0,0005	<0,0005	NA	20,0
2,4-D	<0,0005	<0,0005	NA	3,0
2,4-Dinitrotolueno	<0,001	<0,001	NA	0,13
Aldrin + Dieldrin	<0,00003	<0,00003	NA	0,003
Benzeno	<0,001	<0,001	<0,002	0,5
Benzo(a)pireno	<0,00005	<0,00005	NA	0,07
Clordano(isômeros)	<0,0001	<0,0001	NA	0,02
Cloreto de Vinila	<0,001	<0,001	NA	0,5
Clorobenzeno	<0,001	<0,001	<0,002	100
Clorofórmio	<0,001	<0,001	<0,002	6,0
DDT (isômeros)	<0,0005	<0,0005	NA	0,2
Endrin	<0,0001	<0,0001	NA	0,06
Hexaclorobenzeno	<0,0005	<0,0005	NA	0,1
Hexaclorobutadieno	<0,001	<0,001	<0,002	0,5
Hexacloroetano	<0,001	<0,001	NA	3,0
3+4-Metilfenol(m+p-Cresol)	<0,002	<0,002	NA	200
Metoxicloro	<0,0005	<0,0005	NA	2,0

Nitrobenzeno	<0,0002	<0,0002	NA	2,0
2-Metilfenol (o-Cresol)	<0,001	<0,001	NA	200
Pentaclorofenol	<0,0005	<0,0005	NA	0,9
Piridina	<2,5	<2,5	NA	5,0
Tetracloroeto de Carbono	<0,001	<0,001	<0,002	0,2
Tetracloroetileno	<0,001	<0,001	<0,002	4,0
Toxafeno	<0,0001	<0,0001	NA	0,5
Tricloroeteno	<0,001	<0,001	<0,002	7,0
Heptacloro e Heptacloro Epóxido	<0,00002	<0,00002	NA	0,003
Lindano (g-BHC)	<0,00005	<0,00005	NA	0,2
Metiletilcetona	<2,5	<2,5	NA	200

VR: Valor recomendado por norma. NA: Não analisado.

Fonte: AUTOR (2017).

Tabela 15 – Ensaio de solubilização dos resíduos estudados.

Parâmetros (mg/L)	Grits	Cinzas Volantes	Lodo de ETE	*VR
Orgânicos			-	
2,4,5-T	<0,001	<0,001	NA	0,002
2,4,5-TP	<0,001	<0,001	NA	0,03
2,4-D	<0,0005	<0,0005	NA	0,03
Aldrin + Dieldrin	<0,00003	<0,00003	NA	0,00003
Clordano (isômeros)	<0,0001	<0,0001	NA	0,0002
DDT (isômeros)	<0,0005	<0,0005	NA	0,002
Endrin	<0,0001	<0,0001	NA	0,0006
Hexaclorobenzeno	<0,0005	<0,0005	NA	0,001
Metoxicloro	<0,0005	<0,0005	NA	0,02

Toxafeno	<0,0001	<0,0001	NA	0,005
Heptacloro e				
Heptacloro	<0,00002	<0,00002	NA	0,00003
Epóxido				
Lindano (g-BHC)	<0,00005	<0,00005	NA	0,002
Inorgânicos				
Alumínio	1,07	18,0	0,2	0,2
Arsênio	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
Bário	0,0540	0,129	<0,01	0,7
Cádmio	<0,001	<0,001	<0,005	0,005
Chumbo	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
Cianeto	<0,05	<0,05	NA	0,07
Cloreto	<50	85,9	9,0	250
Cobre	<0,005	<0,005	<0,005	2,0
Cromo	<0,01	0,0190	<0,01	0,05
Ferro	0,0280	0,0130	<0,1	0,3
Fluoreto	<0,1	1,12	<0,1	1,5
Índice de Fenóis	0,11	<0,01	<0,01	0,01
Manganês	<0,01	<0,01	0,19	0,1
Merúrio	<0,00008	<0,00008	<0,001	0,001
Nitrato (como N)	<10	<1	<0,1	10,0
Prata	<0,01	<0,01	<0,01	0,05
Selênio	<0,008	<0,0008	<0,01	0,01
Sódio	2230	55,0	284,07	200
Sulfato	52,8	1120	10	250
Surfactantes				
(como LAS)	0,20	0,13	<0,1	0,5
Zinco	0,0100	<0,01	<0,01	5,0

VR: Valor recomendado por norma. NA: Não analisado.

Fonte: AUTOR (2017).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FARINHAS

Conforme abordado anteriormente (Tabela 9), foram preparadas 5 formulações distintas, variando o percentual de cada resíduo na sua

composição. Essas pequenas variações em cada formulação acarretam em pequenas diferenças composicionais que causam grandes mudanças quando utilizadas as equações de Bogue, não só nas fases cristalinas esperadas, mas também em todos os parâmetros de processo (SIMÃO, 2016).

De acordo com as fases teóricas de cada formulação proposta (Tabela 16), os tipos de cimentos variaram entre cimentos belíticos (F1 e F2) e Portland (F3, F4 e F5). Essa classificação se refere às quantidades das fases presentes de alita (C_3S) e belita (C_2S) em cada formulação. Porém, como já mencionado os parâmetros utilizados para determinar as formulações, levam em consideração apenas a formação do clínquer na forma pura, desprezando a existência de óxidos minoritários.

Os cimentos belíticos são compostos majoritariamente pela fase belita (C_2S), geralmente possuem um valor de LSF abaixo de 90, e precisam de um maior tempo para atingir a sua hidratação. Conseqüentemente, há um ganho da sua resistência mecânica (em torno de 90 dias), sendo uma vantagem da utilização destes cimentos o baixo consumo de energia requerido durante a clínquerização, geralmente na ordem de 1350 °C.

Já os cimentos Portland são compostos por uma maior quantidade de alita (C_3S), seu LSF varia entre 92 e 98 e possuem uma velocidade de hidratação maior. Conseqüentemente, tem uma resistência mecânica maior a curto prazo (28 dias), como já mencionado na fundamentação teórica (TAYLOR, 1990).

Tabela 16 - Parâmetros de clínquerização (%).

Parâmetros	F1	F2	F3	F4	F5	Cimento Portland
Fases Teóricas						
C_3S	30,94	38,40	47,64	49,42	52,26	45 – 60
C_2S	39,54	33,40	24,63	22,00	20,24	15 – 30
C_3A	17,56	16,55	16,31	17,07	16,18	6 – 12
C_4AF	7,93	7,83	7,63	7,52	7,53	6 – 8
LSF	89,26	92,16	95,94	97,44	97,91	92 - 98
MA	3,18	3,06	3,09	3,25	3,11	1,0 – 4,0
MS	2,01	2,08	2,06	1,97	2,05	2,0 – 3,0
$Na_2O + K_2O$	0,77	0,77	0,73	0,69	0,71	<0,6
Na_2O_{eq}	0,51	0,51	0,48	0,45	0,47	
Umidade	17,8	18,93	19,92	20,26	20,92	<40%

Fonte: AUTOR (2017).

O módulo de sílica (MS), outro parâmetro comumente utilizado nas preparações de formulações, ficou dentro do intervalo recomendado (2 – 3%) para toda as formulações, valores acima representam formulações com reduzida proporção de fase líquida (TAYLOR, 1990).

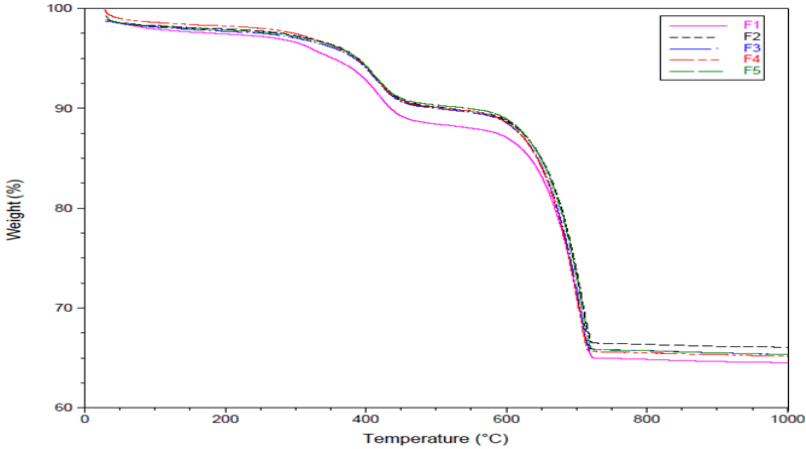
O módulo de alumina (MA) ficou em torno de 3,10 para todas as formulações, o que pode significar na prática que as formulações terão menor proporção de fase líquida no início da clinquerização (SIMÃO, 2016).

A quantidade de álcalis Na_2O e K_2O presente nas formulações é um fator importante para as propriedades do concreto. Em teores elevados, os compostos podem reagir com agregados através de uma reação chamada álcali-agregado, causando possíveis expansões tardias do material, causando a ruptura do mesmo (BURUBERRI; SEABRA; LABRINCHA, 2015). Conforme mostrado na Tabela 15, os valores teóricos obtidos estão próximos do valor estabelecido ($< 0,6\%$ em massa) pela norma ASTM C 150-97 (ASTM, 1997).

As formulações das farinhas cruas também foram caracterizadas em termos do teor de umidade. Como já mencionado, esse parâmetro é muito relevante quando se trata de valorização de resíduos pela questão do seu manuseio e transporte da unidade geradora até a receptora. Além disso, há uma necessidade energética no processo para eliminar a água presente durante a clinquerização. Estima-se que, para eliminar 1% de água, é necessário um consumo de energia de 33 kcal/kg de material (HEWLETT, 1998). Sendo assim, os resultados obtidos para as umidades das formulações estudadas (Tabela 16) encontram-se dentro dos limites aceitáveis na indústria de clinquerização e não deverão causar problemas durante essa etapa.

Em relação aos resultados obtidos para as análises termogravimétricas das 5 formulações em estudo (Figura 24), pode ser observado um evento térmico importante na faixa de temperaturas de 200 a 600 °C, referente à perda de massa devido à queima do material orgânico presente nos resíduos. Essa perda de massa está em concordância com o que já foi observado nas caracterizações térmicas e químicas de cada resíduo. Um outro evento térmico importante ocorre na faixa de 600 a 800 °C, referente à perda de massa decorrente da descarbonatação da calcita.

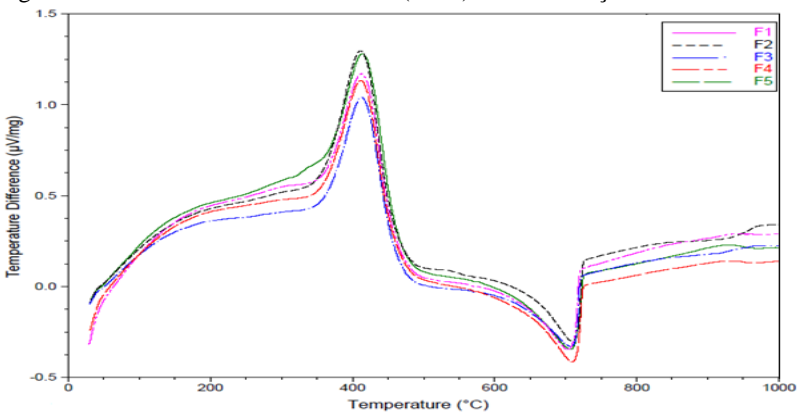
Figura 24 – Termogramas (TG) das formulações estudadas.



Fonte: AUTOR (2017).

Esses mesmos eventos observados na análise termogravimétrica são confirmados na análise térmica diferencial, que mostra dois picos em todas as formulações (Figura 25): uma reação exotérmica referente à queima da matéria orgânica entre 400 e 450 °C, e uma reação endotérmica entre 700 e 730 °C, referente à descarbonatação.

Figura 25 – Análise térmica diferencial (ATD) das formulações estudadas.



Fonte: AUTOR (2017).

As composições químicas das 5 formulações utilizadas para a obtenção dos clínqueres estão apresentadas na Tabela 17. Pode-se perceber que ocorre um aumento da quantidade de CaO de F1 para F5, devido ao fato da formulação F5 contar com um maior percentual de *grits*. Em relação ao percentual de sílica (SiO₂), nota-se uma diminuição gradual de F1 para F5, que se explica pela redução do percentual de cinzas volantes nas formulações.

Tabela 17 - Composição química (% em massa) das formulações.

Oxidos	F1	F2	F3	F4	F5
SiO₂	9,22	9,29	8,03	8,92	8,17
Al₂O₃	1,91	1,89	1,62	1,87	1,67
Fe₂O₃	2,71	2,58	2,40	2,39	2,33
CaO	47,01	47,46	49,38	47,54	49,15
Na₂O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K₂O	0,77	0,77	0,73	0,69	0,71
MnO	0,24	0,22	0,20	0,21	0,20
TiO₂	0,62	0,59	0,60	0,55	0,58
MgO	0,23	0,23	0,19	0,22	0,20
P₂O₅	1,76	1,76	1,59	1,82	1,63
Cr₂O₃	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
SrO	0,28	0,26	0,25	0,26	0,25
In₂O₃	0,85	0,85	0,87	0,85	0,88
BaO	0,00	0,05	0,06	0,06	0,06
SO₃	0,95	0,88	0,78	0,89	0,79
*PF	33,33	32,99	33,16	33,62	33,27

*PF = Perda ao fogo.

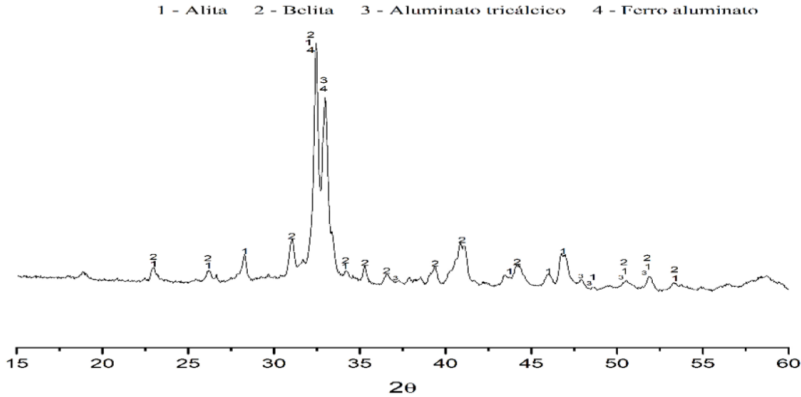
Fonte: AUTOR (2017).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CLÍNQUERES

Em relação à composição mineralógica dos cimentos preparados, todos apresentaram picos característicos das principais fases normalmente presentes nos clínqueres comerciais e no cimento CP I, utilizado neste trabalho como comparação. Os difratogramas de raios X (DRX) são mostrados nas Figuras 26 a 31. Os difratogramas apresentaram picos dos silicatos cálcicos alita (C₃S - JCPDS: 49-0442) e belita (C₂S - JCPDS: 33-0302), e também picos de fases minoritárias,

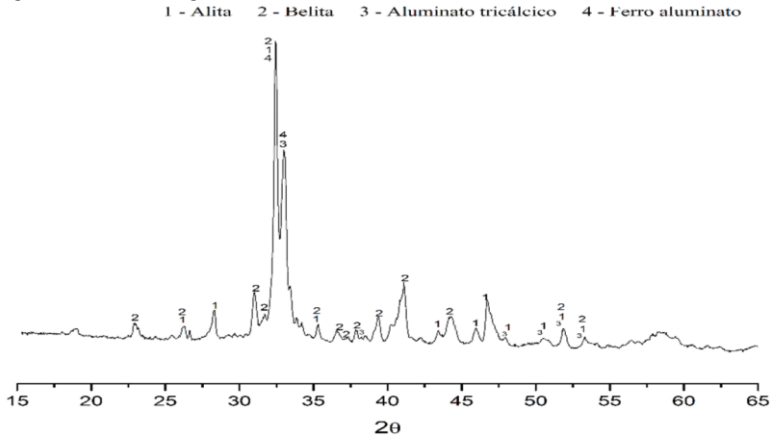
como aluminato tricálcico (C_3A - JCPDS: 38-1429) e aluminato férrico tetracálcico (C_4AF - JCPDS: 30-0226). Essas fases eram já previstas quando formuladas as composições de cada clínquer em estudo. Além disso, todos os DRX apresentaram fases e picos semelhantes, quando comparados aos picos e fases obtidas para o cimento CP I (padrão) (Figura 31).

Figura 26 - Difratoograma de raios X do F1.



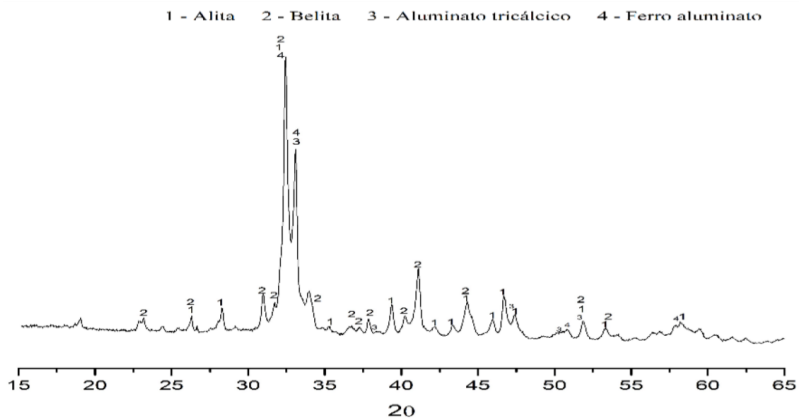
Fonte: AUTOR (2017).

Figura 27 – Difratoograma de raios X do F2.



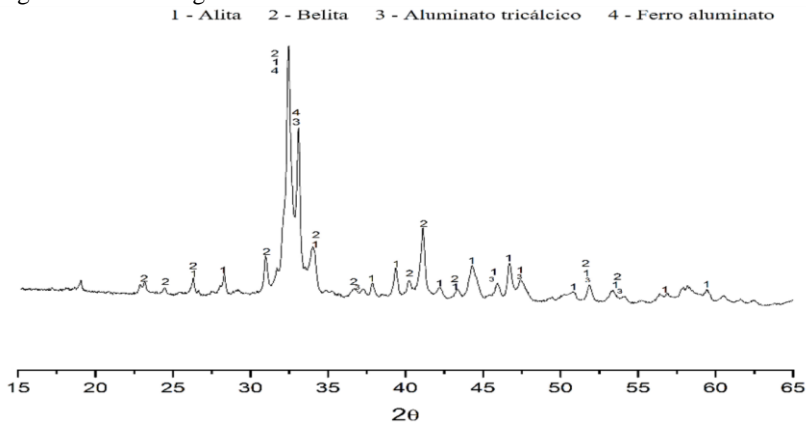
Fonte: AUTOR (2017).

Figura 28 – Difratoograma de raios X do F3.



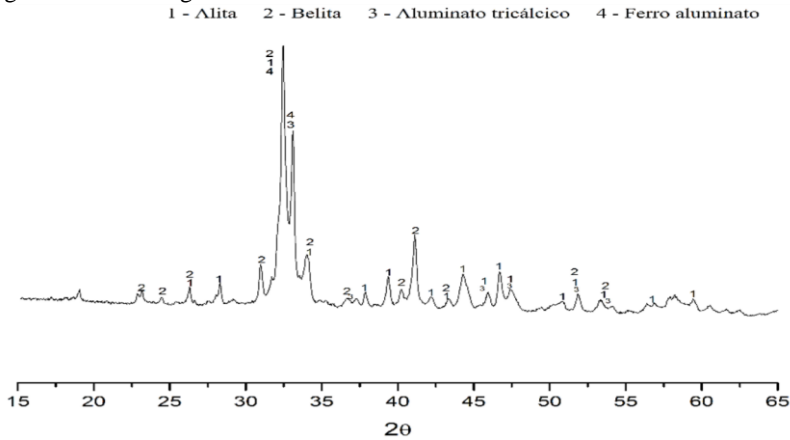
Fonte: AUTOR (2017).

Figura 29 – Difratoograma de raios X do F4.



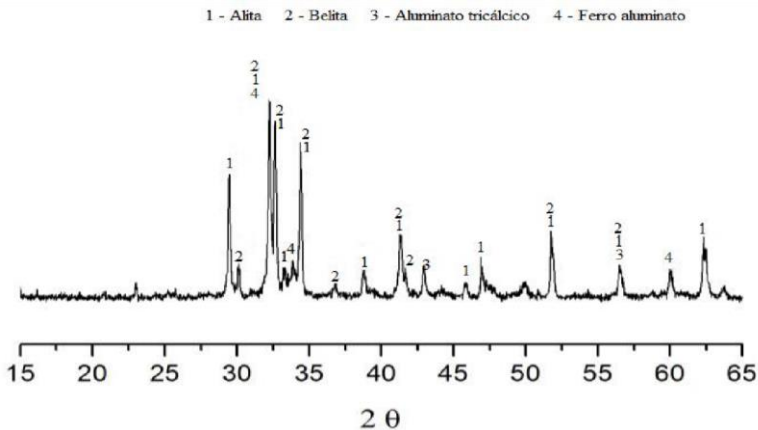
Fonte: AUTOR (2017).

Figura 30 – Difratoograma de raios X do F5.



Fonte: AUTOR (2017).

Figura 31 – Difratoograma de raios X do CP I (padrão).



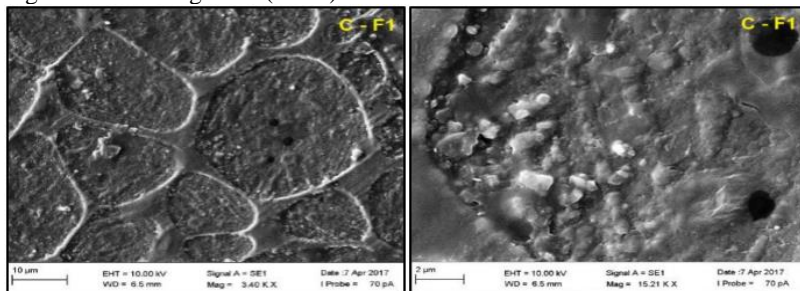
Fonte: AUTOR (2017).

Para uma comprovação dos percentuais estimados de cada fase presente no clínquer para as 5 formulações propostas no estudo, levando em consideração os parâmetros LSF, equação de Bogue, MA e MS, sugere-se uma quantificação utilizando o método de Rietveld.

Sabe-se que a hidratação da alita e da belita gera, basicamente, os silicatos de cálcio hidratado (C-S-H) e portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Então é possível quantificar essas fases indiretamente através da relação entre as massas molares da reação de desidratação dos silicatos de cálcio hidratado (C-S-H) e da portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) quando submetidos a um aumento de temperatura, obtendo-se os picos através da análise térmica diferencial e conseqüentemente da perda de massa por termogravimétrica. (TAVARES, 2010). Tais identificações serão abordadas no tópico subseqüente, referente aos resultados obtidos para as pastas cimentícias produzidas com os cimentos preparados.

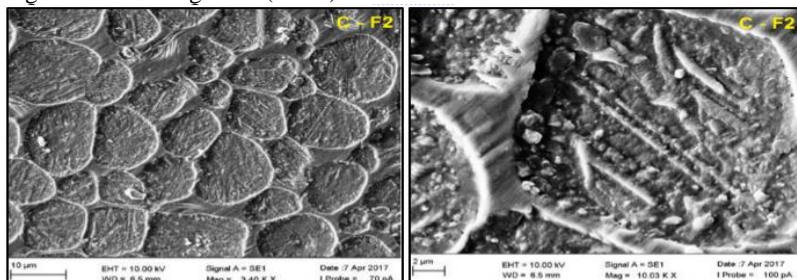
Através das análises das micrografias MEV, Figuras 31 a 35 dos 5 cimentos preparados (C-F1, C-F2, C-F3, C-F4 e C-F5), não se observam diferenças muito significativas. Pode-se verificar as fases já identificadas por DRX, com predominância nos cristais de belita (C_2S) que são menores e de formatos arredondados, além da presença de alita (C_3S), caracterizada pelos cristais maiores e de formatos mais irregulares.

Figura 32 – Micrografias (MEV) do cimento F1.



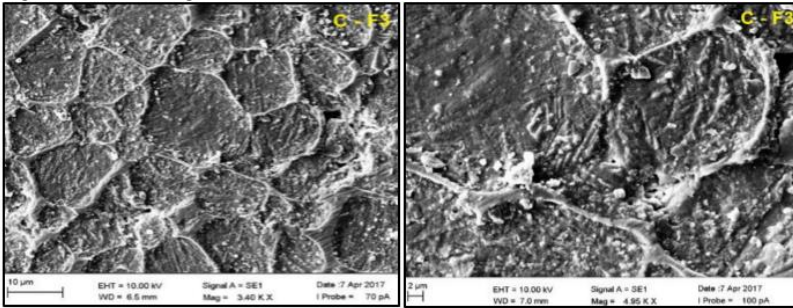
Fonte: AUTOR (2017).

Figura 33 – Micrografias (MEV) do cimento F2.



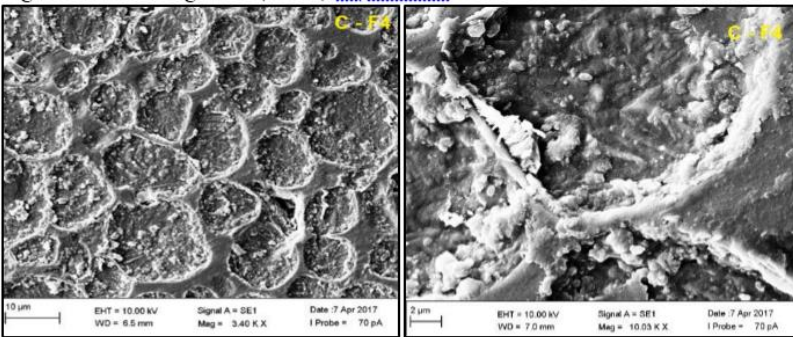
Fonte: AUTOR (2017).

Figura 34 – Micrografias (MEV) do cimento F3.



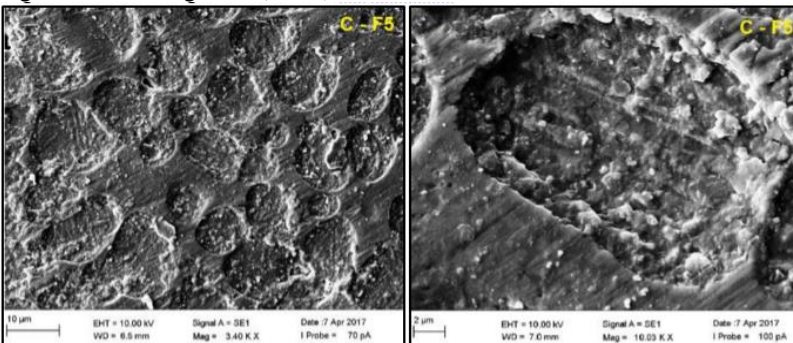
Fonte: AUTOR (2017).

Figura 35 – Micrografias (MEV) do cimento F4.



Fonte: AUTOR (2017).

Figura 36 – Micrografias (MEV) do cimento F5.

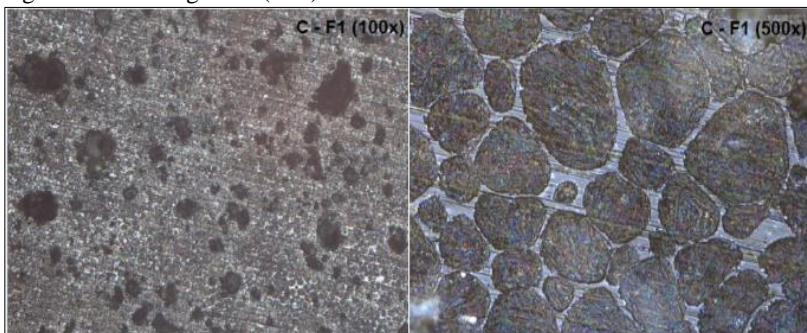


Fonte: AUTOR (2017).

A fase intersticial é composta por cristais de aluminato tricálcico (C_3A), bem como pequenos poros entre os cristais.

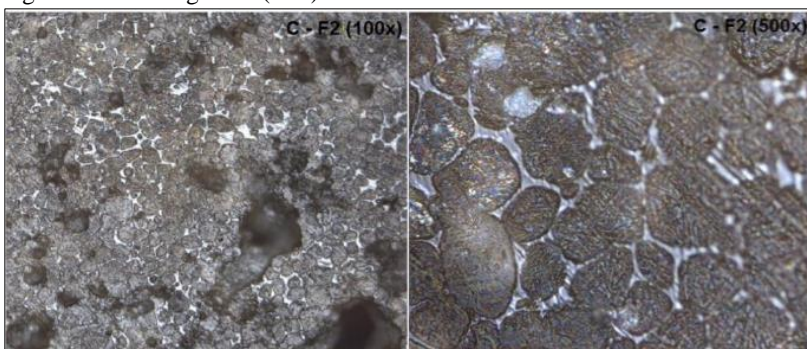
Análises de microscopia óptica (MO) também foram realizadas, e estão mostradas nas Figuras 37 a 41. Comprova-se, assim, o observado na análise mineralógica (DRX) e também na microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 37 – Micrografias (MO) do cimento F1.



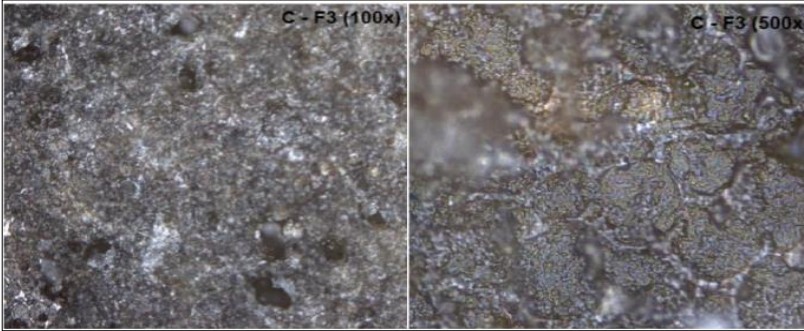
Fonte: AUTOR (2017).

Figura 38 – Micrografias (MO) do cimento F2.



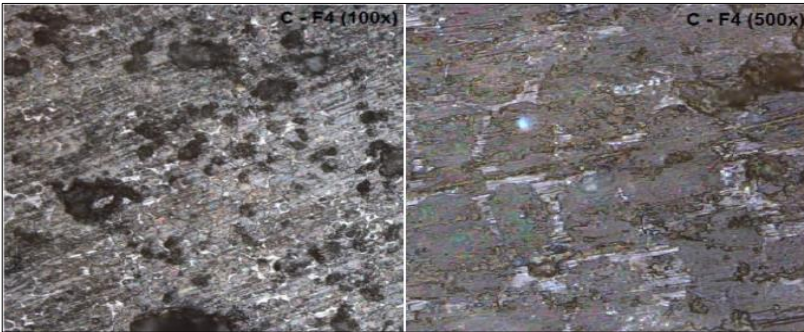
Fonte: AUTOR (2017).

Figura 39 – Micrografias (MO) do cimento F3.



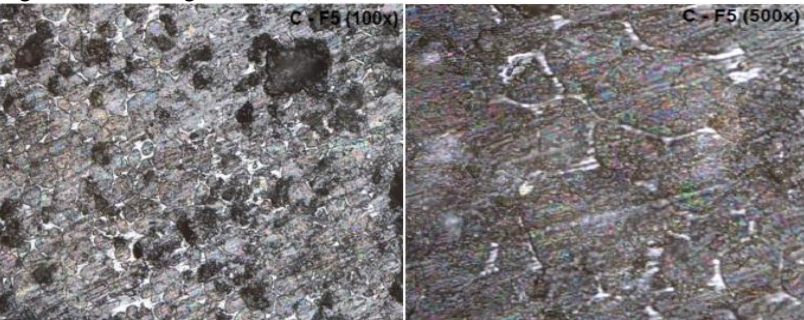
Fonte: AUTOR (2017).

Figura 40 – Micrografias (MO) do cimento F4.



Fonte: AUTOR (2017).

Figura 41 – Micrografias (MO) do cimento F5.



Fonte: AUTOR (2017).

Outro fator que interfere na reatividade do cimento é a sua área superficial específica, pois quanto maior for, menor será o tamanho de

partícula. Consequentemente, maior será o contato entre as partículas do cimento e a água, favorecendo o processo de hidratação.

De acordo com os padrões exigidos pela norma NBR 5732 (ABNT, 1991) para as classes de 25, 32 e 40, o cimento deve ter uma área de superfície específica maior que 240, 260 e 280 m²/kg, respectivamente. Sendo assim, com base nos resultados obtidos para os 5 cimentos produzidos (Tabela 18), todos possuem uma área superficial específica superior aos valores exigidos pela norma e quando comparados com o valor obtido para o CP I (padrão), de 1.132 m²/kg, seus valores também são superiores.

Tabela 18 – Área superficial específica (BET) dos cimentos preparados.

Cimentos	Área superficial específica (m²/kg)
F1	1737
F2	1691
F3	1861
F4	2020
F5	2082
CP I (Padrão)	1132

Fonte: AUTOR (2017).

O teor de cloretos, como já abordado no referencial teórico, é um parâmetro problemático quando se trata de materiais cimentícios, pois podem causar fenômenos corrosivos quando utilizados em concreto armado. Avaliando-se individualmente cada resíduo utilizado nas formulações (Tabela 12), pode-se perceber que os resíduos apresentaram valores acima dos limites recomendados (<0,1%). Então, novas análises de composição química (FRX) foram realizadas para os 5 cimentos produzidos, a fim de avaliar que o teor de cloretos após clinquerização estava abaixo de 0,1%. Os resultados comprovaram o que já era previsto, apresentando valores abaixo do limite de 0,1% estabelecido por norma.

O cimento CP I (padrão) também foi analisado em relação à composição química. Os resultados estão demonstrados na Tabela 19.

Tabela 19 - Composição química (% em massa) dos cimentos.

Óxidos	F1	F2	F3	F4	F5	CP I*
SiO₂	15,68	15,59	12,90	13,01	13,00	19,5
Al₂O₃	3,04	3,03	2,56	2,77	2,56	3,43
Fe₂O₃	3,51	3,55	3,43	3,27	3,30	3,62
CaO	69,83	69,76	72,64	72,59	72,82	65,80
Na₂O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13
K₂O	1,05	1,01	0,81	0,85	0,93	0,83
MnO	0,29	0,29	0,26	0,27	0,27	0,1
TiO₂	0,82	0,83	0,79	0,79	0,80	0,31
MgO	0,31	0,30	0,25	0,25	0,26	4,7
P₂O₅	2,63	2,54	2,26	2,35	2,26	0,12
Cr₂O₃	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
SrO	0,40	0,37	0,38	0,38	0,37	<0,1
In₂O₃	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
BaO	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
SO₃	0,94	0,44	0,78	0,73	0,69	<0,1
Cl	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
PF**	1,73	1,91	2,6	2,45	2,43	1,31

* CP I = Padrão.

**PF = Perda ao Fogo.

Fonte: AUTOR (2017).

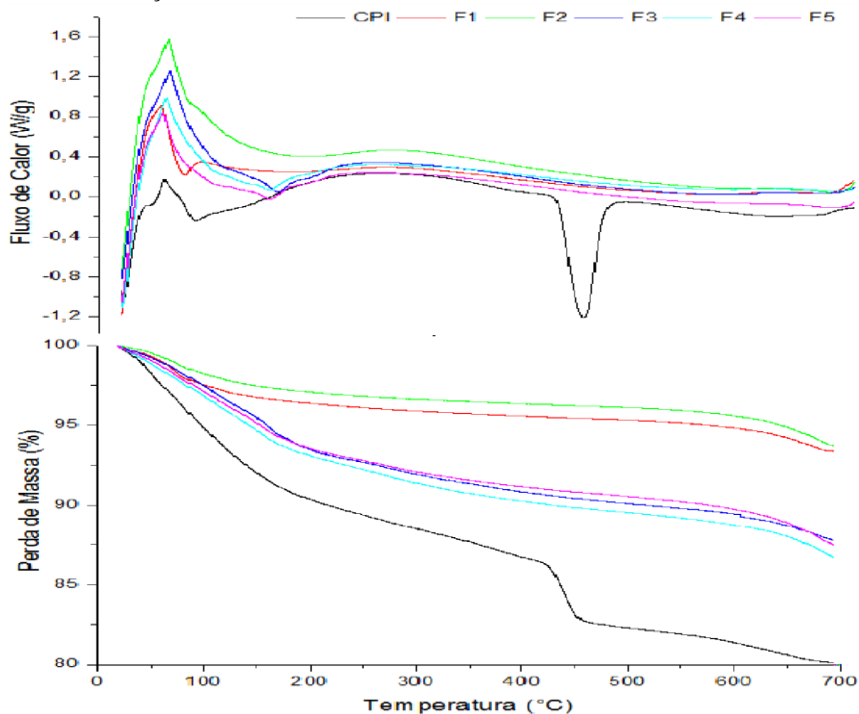
Outro fator importante, também abordado anteriormente, está relacionado aos valores teóricos estimados para os teores de álcalis (Tabela 16), correspondentes à soma de Na₂O e K₂O, que são valores um pouco superior ao limite estabelecido (<0,6%) para todas as formulações. Os resultados, conforme a Tabela 18, apresentam uma presença um pouco maior de álcalis, quando comparados aos valores teóricos de composição química das formulações estudadas (Tabela 16), porém são valores próximos ao obtido para o padrão CP I (0,96%) demonstrando que nesse parâmetro os cimentos produzidos não estão tão distantes dos comerciais.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS CIMENTÍCIAS

Segundo Bhatti e Reid (1985), a decomposição da pasta de cimento é dividida em três faixas de temperatura: A primeira compreende de 105-440 °C, e está associada a desidratação dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), de 440-580 °C está associada a perda de massa pela desidroxilação da portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e a faixa que compreende de 580-1000 °C, é devido a descarbonatação do CaCO_3 . A partir da determinação da perda de massa nestas faixas de temperatura é possível se estimar alguns dados acerca da composição das pastas de cimento.

Levando em consideração essas informações, são observados os eventos térmicos obtidos nos ensaios de análise térmica e termogravimétrica das amostras na Figura 42.

Figura 42 – Análise térmica e termogravimetria das pastas cimentícias após 28 dias de hidratação.



Fonte: AUTOR, (2017).

O primeiro evento verificado está associado a um pico exotérmico proveniente de desvios térmicos do equipamento de análise e não tem relação com o material. O segundo evento está relacionado com picos endotérmicos da desidratação dos silicatos de cálcio hidratados (CSH), que ocorreram na faixa de ~ 150 °C. Já o terceiro evento foi observado em torno de 450 °C, porém apenas para a amostra de pasta obtida com o uso do CPI (padrão). Este pico endotérmico, como já discutido, está associado à desidroxilação da portlandita e não foi detectado para as amostras de pastas cimentícias produzidas com os cimentos obtidos em estudo (F1, F2, F3, F4 e F5). Isso pode estar associado à possível predominância da fase belita (C_2S) e uma menor quantidade de alita (C_3S) presente nos cimentos, como já apontado anteriormente nos resultados, gerando, assim, pouca quantidade de portlandita, e essa pequena quantidade gerada ter sido consumida já nos primeiros dias de hidratação das pastas. Assim, devido ao maior teor de belita nas amostras, elas levam mais tempo para hidratação e continuam sua hidratação favorecendo a formação de C-S-H. Sugere-se uma avaliação da hidratação dessas amostras para idades mais avançadas de cura (acima de 90 dias). Já o caso da amostra utilizando o CPI (padrão), por ser do tipo Portland e possuir um alto teor de alita em sua composição, apresenta um pico de desidroxilação da portlandita bastante intenso.

Comparando os resultados das análises de DSC das amostras de pastas utilizando os cimentos produzidos em estudo, observa-se que as pastas utilizando os cimentos F3, F4 e F5 apresentaram picos de desidroxilação do CSH mais intensos (164,4, 155,6 e 157,3 °C respectivamente), quando comparadas às pastas preparadas com os cimentos F1 e F2, nos quais os picos ficam na faixa de ~ 120 °C, acarretando assim em uma maior perda de massa para essas amostras, na faixa de 1,19, 1,14 e 1,15 mg para as amostras F3, F4 e F5 respectivamente. Por outro lado, para as amostras F1 e F2, a perda de massa fica na faixa de $\sim 0,8$ mg, ou seja, as amostras utilizando os cimentos F3, F4 e F5 apresentam possivelmente uma maior formação de CSH. Essa diferença observada pode estar associada à composição das farinhas precursoras desses materiais, pois elas continham em sua composição um maior teor de óxido de cálcio (CaO), favorecendo uma maior formação das fases alita e belita e também pode estar associada a uma maior área superficial dessas formulações, conforme abordado anteriormente.

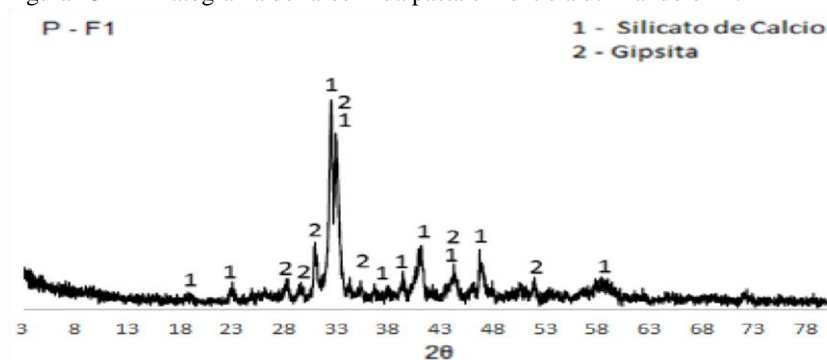
Os valores de pH das pastas cimentícias também foram analisados a fim de verificar se o meio da solução estava alcalino,

demonstrando indícios de formação e presença de portlandita. Todas as amostras de pastas cimentícias obtiveram caráter alcalino, com pH na faixa de ~11, comprovando que houve a formação de portlandita.

O processo de hidratação do cimento Portland compreende a estabilização dos minerais do clínquer, gerando uma composição mineralógica distinta, constituída predominantemente por fases de baixa cristalinidade, como é o caso dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), etringita ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) e portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

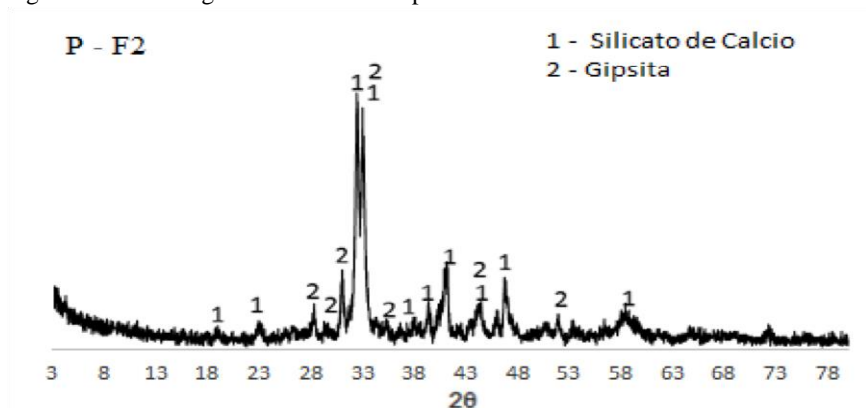
Nas Figuras 43 a 47 estão apresentados os difratogramas de raios X para as pastas cimentícias preparadas com os cimentos obtidos em estudo.

Figura 43 – Difratograma de raios X da pasta cimentícia utilizando o F1.



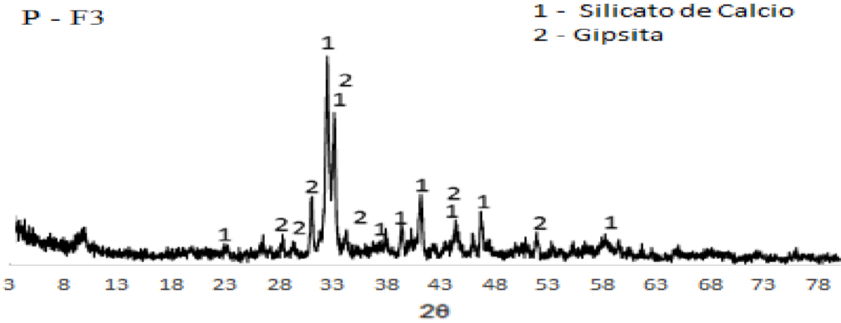
Fonte: AUTOR, (2017).

Figura 44 – Difratograma de raios X da pasta cimentícia utilizando o F2.



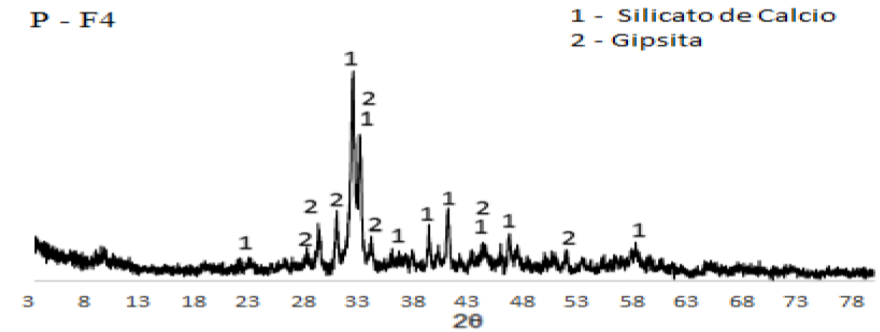
Fonte: AUTOR, (2017).

Figura 45 – Difratoograma de raios X da pasta cimentícia utilizando o F3.



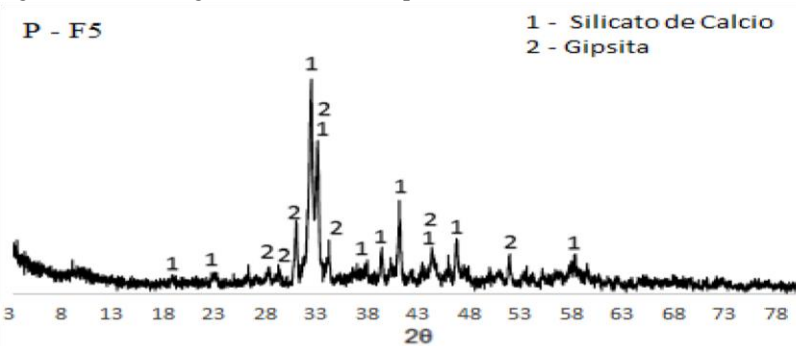
Fonte: AUTOR, (2017).

Figura 46 – Difratoograma de raios X da pasta cimentícia utilizando o F4.



Fonte: AUTOR, (2017).

Figura 47 – Difratoograma de raios X da pasta cimentícia utilizando o F5.

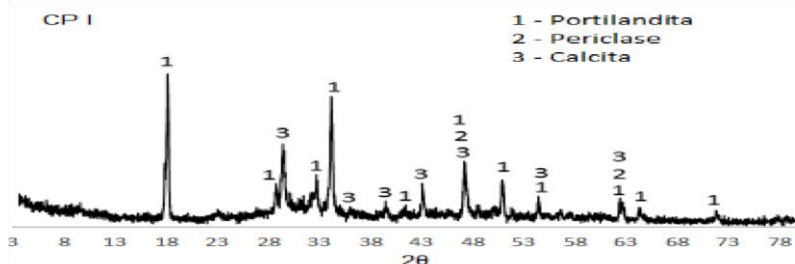


Fonte: AUTOR, (2017).

Em todas os difratogramas das 5 formulações foram identificadas as mesmas fases e as intensidades dos picos são semelhantes, sem muitas variações. Isso comprova o que já foi abordado e justificado anteriormente nos resultados referentes à análise térmica e termogravimétrica, e também não foram identificados picos de portlandita. Picos de silicatos de cálcio foram identificados e podem estar associados a produtos que ainda estão por reagir no sistema. O C-S-H muitas vezes não pode ser identificado e caracterizado devidamente, dada a sua baixa cristalinidade. Os picos de gipsita estão associados à sua mistura (5% em peso) com os clínqueres produzidos para obtenção dos cimentos.

Para o difratograma do CP I (padrão) mostrado na Figura 48 foram identificados picos de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), periclásio (MgO) e calcita (CaCO_3), provavelmente proveniente da carbonatação do cimento.

Figura 48 – Difratograma de raios X do CP I (padrão).



Fonte: AUTOR, (2017).

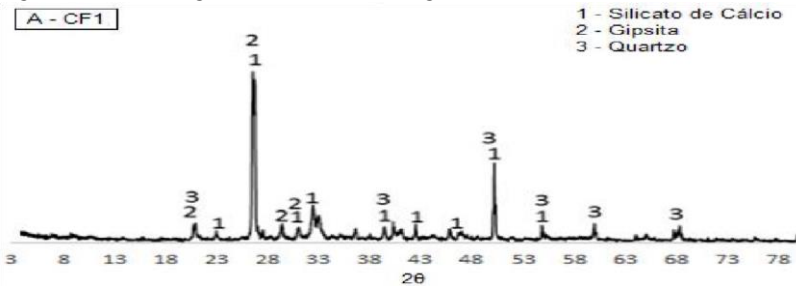
4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS

As argamassas em estudo foram preparadas de acordo com o procedimento descrito na seção 3.2.4, e caracterizadas no seu estado endurecido em relação a suas propriedades mecânicas, mineralógicas e também físicas, quanto a porosidade, absorção de água e densidade.

Em relação às análises mineralógicas, em todos os corpos de prova de argamassa produzidos com os cimentos em estudo (F1, F2, F3, F4 e F5) foram identificados picos semelhantes aos obtidos para as amostras das pastas cimentícias discutidas na sessão 4.4. Os difratogramas das argamassas também apresentaram picos de silicatos de cálcio, gipsita e, como já esperado devido aos agregados adicionados

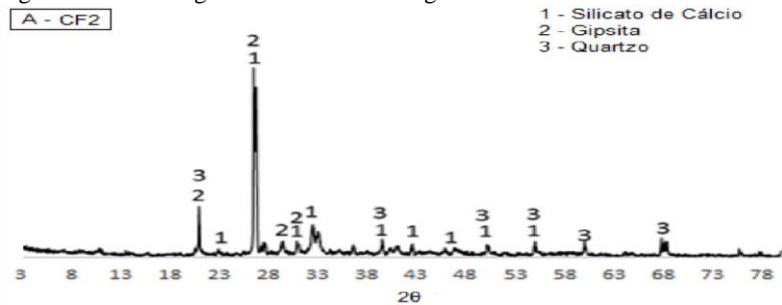
aos cimentos para a obtenção dos corpos de prova das argamassas, foram identificados também picos de quartzo. Todos os difratogramas das amostras de argamassas preparadas com os cimentos produzidos em estudo (Figuras 49 a 54) apresentam semelhanças entre si em relação a sua composição mineralógica.

Figura 49 – Difratograma de raios X da argamassa utilizando o F1.



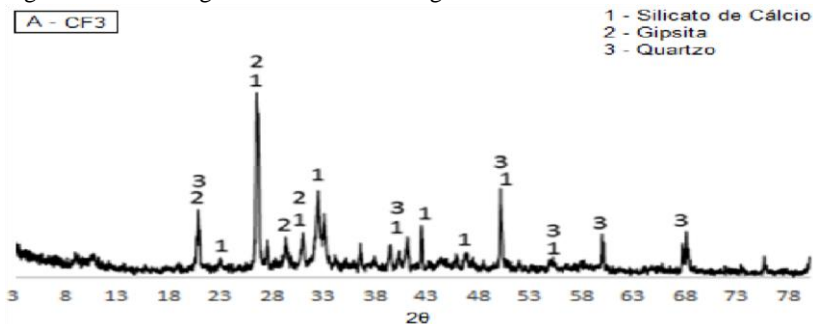
Fonte: AUTOR, (2017).

Figura 50 – Difratograma de raios X da argamassa utilizando o F2.



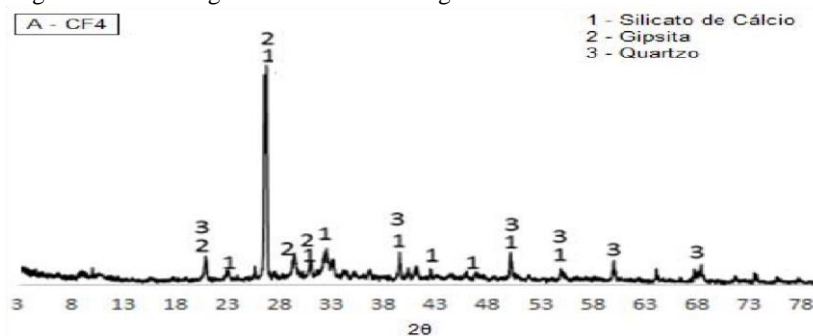
Fonte: AUTOR, (2017).

Figura 51 – Difratoograma de raios X da argamassa utilizando o F3.



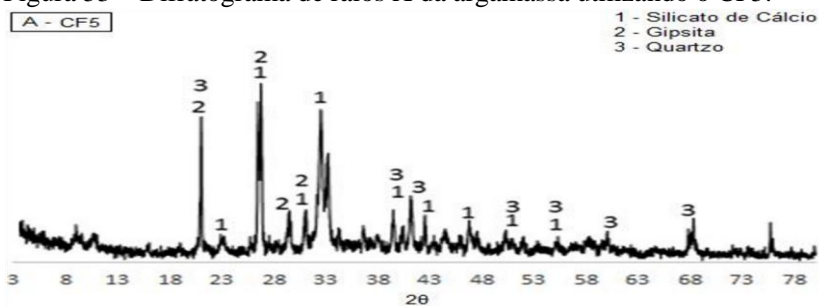
Fonte: AUTOR, (2017).

Figura 52 – Difratoograma de raios X da argamassa utilizando o CF4.



Fonte: AUTOR, (2017).

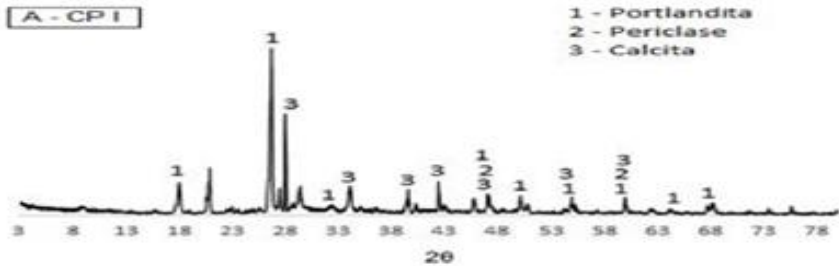
Figura 53 – Difratoograma de raios X da argamassa utilizando o CF5.



Fonte: AUTOR, (2017).

O cimento CPI (padrão) (Figura 54) apresentou picos de portlandita, periclásio, e calcita, que são típicos de cimentos Portland do tipo comum, comercial.

Figura 54 – Difratoograma de raios X da argamassa utilizando o CP I (padrão).



Fonte: AUTOR, (2017).

Após 28 dias de cura, também foram avaliadas as propriedades mecânicas dos corpos de prova em ensaios de compressão mecânica e os resultados obtidos estão descritos na Tabela 20.

Tabela 20 – Resistência a compressão (MPa) das amostras.

Amostra	Tempo de Cura	Tensão Máxima (MPa)
A - F1	28 dias	10,97 ± 1,15
A - F2	28 dias	10,71 ± 1,16
A - F3	28 dias	12,22 ± 1,44
A - F4	28 dias	12,08 ± 1,45
A - F5	28 dias	12,09 ± 1,15

Fonte: AUTOR, (2017).

As amostras de argamassa preparadas com os cimentos produzidos em estudo (F1, F2, F3, F4 e F5) apresentaram diferenças entre si em relação aos valores para resistência a compressão. Observa-se um aumento da resistência mecânica da amostra A-F1 para a A-F5. Isso pode estar associado à composição química das farinhas precursoras, aos percentuais teóricos estimados para cada fase pela equação de Bogue e demais parâmetros. Outra relação pode estar associada aos resultados obtidos na sessão 4.4, relacionados a análise térmica e termogravimétrica. Essas mesmas formulações obtiveram resultados superiores para a perda de massa e conseqüentemente maior

formação de CSH. Sabe-se que o CSH é o responsável pela coesão e resistência mecânica do cimento hidratado.

Os resultados de compressão mecânica para os corpos de prova obtidos com os cimentos preparados em estudo (F1, F2, F3, F4 e F5) atingiram valor médio de tensão máxima de ~11,5 MPa. Como já discutido em resultados anteriores, acredita-se haver uma predominância da fase belita (C_2S) nos cimentos produzidos, o que é um fator de extrema relevância, pois cimentos belíticos, como já mencionado na revisão bibliográfica, quando comparados ao cimento Portland, possuem um endurecimento mais lento, um baixo calor de hidratação e consequentemente uma baixa resistência mecânica nas primeiras idades de cura (7 e 28 dias). Porém, é esperado que ao longo do tempo ocorra um aumento progressivo da sua resistência mecânica (90 dias de cura). Sugere-se, para trabalhos futuros, a análise da resistência mecânica após 90 dias de cura.

Todos os corpos de prova apresentaram rupturas semelhantes, sempre na diagonal (Figura 49) caracterizando-as como tipo E cisalhada, segundo norma 5739 (ABNT, 2007).

Figura 55 – Amostras após rompimento no ensaio à compressão.



Fonte: AUTOR, (2017).

Os valores de compressão mecânica estão relacionados a classificação do cimento conforme norma NBR 5732 (ABNT, 2007), que determina os limites de resistência mecânica para cada classe de cimento Portland comum, sendo estas 25, 32 e 40 MPa para as classes 25, 32 e 40, respectivamente. Analisando os valores obtidos, nenhum dos cimentos preparados poderia ser enquadrado em alguma dessas classes. Faz-se necessária uma investigação acerca desse fato, em busca das causas e possíveis soluções, inclusive com melhorias no processamento dos corpos de prova para se obter uma comprovação estatística e enquadramento destes cimentos em uma das classes da NBR 5739 (ABNT, 2007).

Ainda assim, em se tratando de cimentos obtidos totalmente a partir de resíduos, esses resultados são bastante positivos e próximos de resultados já encontrados em literatura utilizando também materiais tratados tradicionalmente como resíduos (Tabela 21).

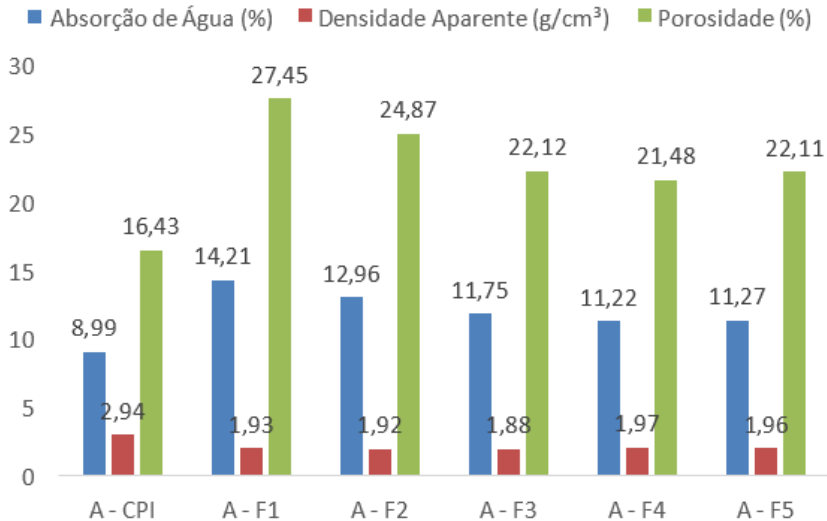
Tabela 21 – Resultados de propriedades mecânicas (MPa) referente a outros estudos com resíduos.

Resíduo	Tempo de Cura	Tensão Máxima (MPa)	Autores
Lama de anodização, lama vermelha e areia de fundição	28 dias	12,1	Baesso et al. (2012)
Lama de cal e cinzas	28 dias	16,38	Buruberri et al. (2015)
Grits e lama de corte de rocha	28 dias	3,7	Mendes, et al. (2016)
Lama de cal, cinzas e lodo de ETE	28 dias	20,56	Simão et al. (2017)

Fonte: AUTOR, (2017).

Os resultados em relação às propriedades físicas avaliadas para os corpos de prova de argamassa, estão mostrados na Figura 56.

Figura 56 - Resultados das propriedades físicas das argamassas.



Fonte: AUTOR, (2017).

Com os resultados da Figura 56, é possível perceber que, quando a absorção de água aumenta, a porosidade também aumenta; logo, elas

possuem uma relação direta entre si. Ao contrário, quando comparadas com a densidade aparente, conforme a absorção de água e a porosidade aumentam, a densidade aparente sofre um decréscimo nos seus valores, demonstrando que há uma relação inversa entre essas propriedades.

Essas relações podem ser evidenciadas analisando os valores obtidos para as amostras de argamassas produzidas com os cimentos F3, F4 e F5 que apresentam valores para densidade aparente superiores (1,88; 1,97 e 1,96 g/cm³) e valores inferiores para porosidade (22,12; 21,48 e 22,11%, respectivamente) e absorção de água (11,75; 11,22 e 11,27% respectivamente) quando comparados aos valores obtidos para as amostras preparadas com os cimentos F1 e F2, que possuem densidade de 1,93 e 1,92 g/cm³, porosidade de 27,45 e 24,87% e absorção de água de 14,21 e 12,96%, respectivamente. Quando comparados os valores observados na Figura 56 com os resultados para resistência mecânica na Tabela 20, essa relação também é comprovada, pois as amostras que apresentaram maior resistência mecânica foram as amostras de argamassa produzidas com os cimentos F3, F4 e F5.

5 CONCLUSÃO

Os tópicos estudados neste trabalho proporcionaram um melhor entendimento em relação às etapas que envolvem o processo Kraft para obtenção de papel e celulose, bem como a origem dos resíduos gerados ao longo de toda a sua produção.

Diante da quantidade de resíduos gerados por essa indústria, destaca-se a importância de agregar valor a esses materiais como uma possível fonte de substituição de matérias-primas naturais. Os resultados deste trabalho se mostram propícios, pois além de se minimizar o impacto ambiental causado pelo processo de extração de matérias-primas cimentícias, se minimizam também, os impactos causados pelo descarte final destes resíduos.

As caracterizações dos resíduos *grits*, cinzas volantes e lodo de ETE demonstraram que estes materiais apresentam compatibilidade química com as matérias primas tradicionalmente utilizadas para fabricação de cimento, pois possuem os principais componentes CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 e não demonstram grandes variabilidades composicionais em diferentes lotes analisados.

Os cloretos presentes, principalmente nas cinzas volantes (CVTB), não prejudicam as características finais do clínquer, pois os valores de cloretos obtidos nos clínqueres produzidos ficaram abaixo do limite estabelecido pela norma. Porém, vale ressaltar que os clínqueres produzidos no estudo foram obtidos em escala laboratorial num forno elevatório com saída de gases, já em escala industrial o clínquer é produzido em fornos rotativos e uma elevada concentrações de cloretos pode vir a causar danos a estrutura do forno.

Foi possível obter clínqueres sem utilizar matérias-primas tradicionais/primárias. Os difratogramas de raios X dos clínqueres obtidos identificaram as principais fases cristalinas comumente encontradas nos cimentos comerciais.

Os clínqueres obtidos foram sinterizados em laboratório a uma temperatura máxima de 1390 °C, inferior à utilizada usualmente na indústria (~1450 °C). Essa redução representa benefícios processuais e econômicos.

As argamassas formuladas com os cimentos produzidos em estudo apresentam resultados satisfatórios quando comparadas a trabalhos semelhantes citados na literatura que também utilizaram resíduos, viabilizando a valorização desses resíduos.

Ainda assim, ajustes composicionais, ensaios de trabalhabilidade e também estudos relacionados a durabilidade dos produtos obtidos se fazem necessário visando melhorar as características finais do produto.

Quando se trata de valorizar um resíduo e agregar valor ao mesmo, há a necessidade de avaliar a viabilidade econômica do processo de valorização destes materiais, incluindo os custos com a logística, produção e também buscar parceria com cimenteiras que se interessem na produção de clínqueres de baixo impacto ambiental. Mesmo a demanda de produção de uma cimenteira sendo muito alta, a incorporação destes resíduos no processo de clinquerização pode ser considerada como uma alternativa, juntamente com as matérias-primas comerciais, melhorando-se ainda mais as suas propriedades.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURO

As possíveis linhas de trabalho a seguir com base no trabalho desenvolvido nesta dissertação podem incluir:

- Quantificação via Rietveld para identificação da quantidade das principais fases dos clínqueres;
- Otimização das formulações e também do processo, inclusive na preparação de clínqueres em uma planta piloto com um forno rotativo, simulando a situação real na indústria;
- Obtenção de maiores quantidades de corpos de prova, inclusive com 90 dias de hidratação buscando enquadrar os cimentos produzidos em umas das classes da NBR 5739 (ABNT, 2007);
- Avaliação da incorporação dos *grits* como agregados em argamassas, devido à sua granulometria.

REFERÊNCIAS

- AÏTCIN, P. **Cements of yesterday and today: Concrete of tomorrow.** Cement and Concrete Research, v. 30, n. 9, 2000, p. 1349-59.
- ARROJA, L.; LOURO, M.; CAPELA, I. **Gestão integrada de resíduos em fábricas de pasta para papel em Portugal.** Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5732:** Cimento Portland Comum, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215:** Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. 1996.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004:** Resíduos sólidos - Classificação. 2004a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5739:** Concreto - Ensaios de compressão de corpos cilíndricos, 2007.
- BAESSO, J.; HAJJAJI, W.; SENFF, L.; CHOTOLI, F.F.; BATISTA, J.A.L. **Obtenção de Clínquer Belítico a partir de Resíduos.** Cerâmica Industrial. V.17, p. 38-41, 2012.
- BARRETTO, V. C. D. M. **Resíduos de indústria de celulose e papel na fertilidade do solo e no desenvolvimento de eucalipto.** Tese (Doutorado em Agronomia). 2008. 64 f. Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias. Jaboticabal.
- BATTAGIN, A. F. **Concreto:** Ciência e Tecnologia. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto - IBRACON, v. 1, 2011.
- BURUBERRI, L. H.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Preparation of clinker from paper pulp industry wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, n. 2015, p. 252–260, 2015.
- BURUBERRI, L. H. **Uso de lamas e cinzas da indústria da celulose em clínquer.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). 2014. 122 p - Universidade de Aveiro, Portugal.

CASTRO, H. F. **Processos Químicos Industriais II. Papel e celulose: Apostila 4.** Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena, 2009. 30 p.

CENIBRA – CELULOSE NIPO-BRASILEIRA S/A. **Relatório de sustentabilidade, 2016.** Disponível em:<
<https://www.cenibra.com.br/wpcontent/uploads/relatoriodesustentabilidade/2016/index.html>. Acesso em: 07/2017.

CENTURIONE, S. L. **Influência das Características das Matérias-Primas no Processo de Sinterização do Clínquer Portland.** 154 f. São Paulo, 1993. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

CERNEC, F. **Chemical and microbiological stability of waste sludge from paper industry intended for brick production.** Waste Management & Research, v. 23, n. 2, p. 106–112, 2005.

CETCEP - CENTRO DE TECNOLOGIA EM CELULOSE E PAPEL. **Curso de tecnologia de papel.** Paraná, 2004.

FERREIRA, P.J.T. **Estudos de pastas Kraft de Eucalyptus globulus: Características Estruturais e Aptidão Papeleira.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Ciências e Tecnologia - Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, 2000.

FOELKEL, C. **Resíduos sólidos industriais da produção de celulose kraft de eucalipto - Parte 1: Resíduos orgânicos fibrosos.** Eucalyptus Online Book. Capítulo 5. 78 pp. (2007).

GARCIA, M. L DA.; SOUSA, C. J. **Strength and durability of cement with forest waste bottom ash.** Construction and Building Materials, v. 41, p. 897–910, 2013.

IBA. **A indústria brasileira de árvores.** 40. ed. Brasília: IBA, 2017.

KACIMI, L. **Le ciment belitique comme ecociment economique durable.** In: international conference on sustainable built environment infrastructures in developing countries, 2009, Oran, Algeria.

Proceedings. Oran: ENSET, 2009.

KLOCK, U. **Qualidade da Madeira Juvenil de Pinus Maximinoi H. E. Morre.** 2000. 324 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

KLOCK, U. ANDRADE, A. S de; HERNANDEZ, J. A. **Polpa e papel:** manual didático. 3ª ed. revisada. Curitiba, 2013. 118 p.

ILLSTORN, J.D. **Construction materials: their nature and behavior.** Second Edition. 2001.

LAWRENCE, C. D. The Production of Low-Energy Cements. In: HEWLETT, P. C. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete.** 4th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2003. p. 421-470.

LIN, Y.; ZHOU, S.; LI, F.; LIN, Y. Utilization of municipal sewage sludge as additives for the production of eco-cement. **Journal of Hazardous Materials**, v. 213, p. 457-465, 2012.

MANNAN, M.A.; GANAPATHY, C. **Concrete from an agricultural waste-oil palm shell (OPS).** Building and Environment, v. 39, p. 441448, 2004.

MARTINS, F. M.; MARTINS, J.M.; FERRACIN, L.C.; DA CUNHA, C.J. Mineral phases of green liquor *dregs*, slaker *grits*, lime mud and wood ash of a Kraft pulp and paper mill. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 610–617, 2007.

MACHADO, C. C.; PEREIRA, R.S.; DE LIMA, D.C.; DE CARVALHO, A.B.; PIRES, D.M. **Caracterização tecnológica de misturas solo-grits para pavimentos de estradas florestais: influência do tratamento térmico do grits na resistência mecânica das misturas.** *Árvore*, v. 31, p. 487–494, 2007.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete:** Microstructure, Properties, and Materials. 2nd ed. [S.l.]: [s.n.], 2001.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete:** Microstructure, Properties, and Materials. 3rd ed. [S.l.]: [s.n.], 2005.

MENDES, B.C.; ALVARENGA, R.C.S.S.; FASSONI, D.P.; PEDROTI, L.G.; RIBEIRO, J.C.L. **Produção de clínquer belítico a partir de resíduos das indústrias de celulose e granito.** 60º CBC - Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016, Águas de Lindóia, SP, Brasil.

MODOLO, R. C. E. **Valorização de resíduos do sector de pasta e papel em produtos da construção civil.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). 2006. 119p – Universidade de Aveiro, Portugal.

MODOLO, R.; FERREIRA, V.M.; MACHADO, L.M.; RODRIGUES, M.; COELHO, I. **Construction materials as a waste management solution for cellulose sludge.** Waste Management, v. 31, p. 370-377, 2011.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto.** São Paulo: Editora Pini, 2ª ed., 1997, 28p.

P.C. HEWLETT. **LEA´s Chemistry of Cement and Concrete.** 5th ed. 1998.

PÖYRY, J. **Solid waste minimisation in the pulp and paper industry.** Consulting AB, Lindigö AB, 1997.

RAJAMMA, R. et al. **Characterization and use of biomass fly ash in cement-based materials.** Journal of Hazardous Materials, v. 172, n. 23, p. 1049–1060, 2009.

RAUPP-PEREIRA, F. **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral : composições cerâmicas e cimentíceas.** [s.l.] Universidade de Aveiro (Tese), 2006.

REIS, H. M dos; MACEDO, J. C. F; SILVA, R. J, **Análise da cinética química da reação de calcinação da lama de cal gerada no ciclo de recuperação química na indústria de extração de celulose pelo processo Kraft.** 18º COBEQ - Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

RIBEIRO, A. P. **Avaliação do uso dos resíduos sólidos inorgânicos da produção de celulose em materiais cerâmicos.** Tese (Doutorado em Engenharia). 2010. 142 p. Universidade de São Paulo. São Paulo.

SENNF, L.; CASTELA, A.; HAJJAJI, W.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J.A. Formulations of sulfoelite cement through design of experiments. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 8, p. 3410-3416, 2011.

SIDDIQUE, R. **Utilization of wood ash in concrete manufacturing**. Resources, Conservation and Recycling, v. 67, p. 27–33, 2012.

SIMÃO, L. **Desenvolvimento e aplicação de ecoclínquer obtido a partir de resíduos do setor de papel e celulose**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). 2016. 112 p - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma.

SIMÃO, L.; JIUSTI, J.; LOH, N.; HOTZA, D.; PEREIRA, F.R.; LABRINCHA, J.A.; MONTEDO, O.R.K. Waste-containing clinkers: Valorization of alternative mineral sources from pulp and paper mills. **Process Safety and Environmental Protection**. [s.i.], p. 106-116, 2017.

SIQUEIRA, F. B.; HOLANDA, J. N. F. Reuse of *grits* waste for the production of soil-cement bricks. **Journal of Environmental Management**, v. 131, p. 1-6, 2013.

SOUZA, T. I, CARDOSO, A.V, **Utilização de resíduos sólidos da indústria de celulose Kraft na fabricação de cimento: caracterização físico-química**, 18º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 24 a 28 de Novembro de 2008, Porto de Galinhas, PE, Brasil.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. London: Academic Press, 1990.