

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC  
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E  
TECNOLOGIAS - UNACET  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM**

**LISANDRO SIMÃO**

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE ECOCLÍNQUER  
OBTIDO A PARTIR DE RESÍDUOS DO SETOR DE PAPEL E  
CELULOSE**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais com área de concentração em Tecnologia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo  
Coorientador: Prof. Dr. Fabiano Raupp-Pereira

**CRICIÚMA  
2016**

#### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S588d Simão, Lisandro.

Desenvolvimento e aplicação de ecolínquer obtido a partir de resíduos do setor de papel e celulose / Lisandro Simão ; orientador: Oscar Rubem Klegues Montedo ; coorientador: Fabiano Raupp-Pereira. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2016.

100 p. : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2016.

1. Resíduos de papel - Reaproveitamento. 2. Ecocimento. 3. Ecolínquer. 4. Cimento Portland. I. Título.

CDD. 22. ed. 363.7282

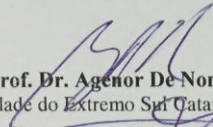
Lisandro Simão

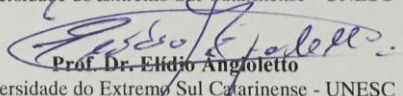
Desenvolvimento e aplicação de Eco-Clínquer obtido a partir de resíduos do setor de papel e celulose.

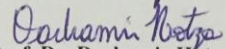
Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 26 de fevereiro de 2016.

**Banca Examinadora:**

  
**Prof. Dr. Agenor De Noni Junior**  
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

  
**Prof. Dr. Elidio Angioletto**  
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

  
**Prof. Dr. Dachamir Hötza**  
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC



*Aos meus pais Luiz e Beatriz.*



## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Luiz G. Simão e Beatriz Tuon Simão, que não mediram esforços para que eu chegasse até aqui;

A minha irmã Samira Simão, que mesmo estando a milhares de quilômetros, sempre esteve presente e participativa, auxiliando inclusive nas traduções para a língua inglesa;

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro e a UNESC por disponibilizar toda a estrutura para realização do projeto;

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo e Prof. Dr. Fabiano Raupp-Pereira, pelo apoio, dedicação e conselhos durante a elaboração do trabalho;

À empresa parceira, aos professores e demais membros do projeto RHAe e PVE, que deram suporte e oportunidade para trabalhar nesta temática, em especial aos professores doutores Dachamir Hotza, João Labrincha e as bolsistas de IC Bruna Inacio Nazario e Elizabeth Santos;

Aos professores e colaboradores do PPGCEM pelo conhecimento e experiência repassada durante as disciplinas, em especial os professores doutores Agenor de Noni Junior, Bruno do Vale e Michael Peterson, que doaram materiais e disponibilizaram seus laboratórios para realizar a pesquisa e a Vivian Souza pelo apoio sempre que necessário;

Aos colaboradores do Instituto de Engenharia e Tecnologia – IDT e Instituto de Pesquisas Ambientais - IPAT, em especial Fábio Elyseu, Letícia Ferreira, Mateus Milanez, Tchesare Andreas Keller e Ketlin Coelho pela ajuda oferecida sempre que necessário;

À professora Marta Valéria Guimarães de Souza Hoffman pela oportunidade e ensinamentos no estágio de docência;

À colega e amiga de mestrado Jeanini Jiusti pelo apoio fundamental durante as quantificações de fases cristalinas pelo método de Rietveld;

Aos meus amigos de mestrado e de laboratório, em especial André Luís Luza, Cristian Faller, Débora Cristina Niero Fabris, Edivelton Soratto Gislou, Flávia Dagostim Minatto, Ketlin Coelho, Luís Philippe Spricigo e Pâmela Milak, que tornaram esta etapa mais divertida e enriquecedora;

Ao grupo de amigos ZNE, Andriago Rodrigues, Camila Machado, Diego Severino, Jeanini Jiusti, João Lenio S., Letícia Ferreira, Luana Milak, Lucas Possamai Della, Monize Martins e Nayadie Jorge Lóh, que em meio a tantos estudos e trabalho tornaram estes dois anos de mestrado “*legendary*”.





“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas não sou o que era antes.”

(Martin Luther King)



## RESUMO

Os resíduos presentes no setor de papel e celulose são exemplos de materiais que contém uma série de elementos que podem ser utilizados em outros processos industriais, como no caso da obtenção de materiais cimentícios. A lama de cal é um resíduo rico em carbonato de cálcio, as cinzas de biomassa são ricas em sílica e o lodo de ETE é rico em matéria orgânica. Neste sentido, estes resíduos geram um potencial de substituição dos materiais comumente utilizados na produção de clínquer, como o calcário e o quartzo, além de utilizar a matéria orgânica presente como material combustível. No presente trabalho, portanto, é realizado um estudo para valorização destes resíduos na obtenção de clínqueres. Os resíduos lama de cal, lodo de ETE e cinzas de biomassa foram caracterizados física e quimicamente e confirmaram o potencial anteriormente descrito. Cinco formulações (F1-F5) foram originadas com auxílio das equações de Bogue e três condições de queima (1350, 1440 e 1455 °C) foram aplicadas. Os clínqueres obtidos e um padrão (CP I) foram caracterizados por DRX para identificar as fases cristalinas e posteriormente proceder com a quantificação pelo método de Rietveld. Hidratações em 7, 28 e 90 dias com posteriores análises de TG/ATD identificaram os picos de desidratação dos silicatos hidratados e da portlantita formada em cada formulação. Baseado nos resultados obtidos, a amostra F4 1455 °C e o padrão CP I foram utilizados para funcionalização em argamassas com base na NBR 7215/96. As formulações apresentaram as principais fases cristalinas do clínquer e o Ecocimento obtido apresentou resistência mecânica média de ~20 MPa aos 28 dias. Os ensaios de lixiviação (NBR 10005/2004) complementaram o estudo, caracterizando o produto como não perigoso. A reciclagem dos resíduos do setor de papel e celulose demonstra viabilidade técnica e ambiental para valorização destes materiais, necessitando apenas ajustes composicionais e processuais, sempre em busca da melhoria contínua e uma produção mais limpa.

Palavras-chave: Papel e celulose. Reciclagem. Resíduos. Materiais cimentícios. Clínquer.



## ABSTRACT

The residues present in the pulp and paper mill are examples of materials that contains a number of elements that can be used in other industrial processes, as in the case of obtaining cement based materials. The lime mud is a residue rich in calcium carbonate, biomass ashes are rich in silica and WWTP sludge is rich in organic matter. Accordingly, these residues generate a potential replacement materials commonly used in the production of cement clinker, such as limestone and quartz, in addition to using the organic matter as fuel material. In this study, therefore, is a example for exploitation of solid waste from the pulp and paper sector in getting clinkers. The lime mud waste, WWTP sludge and biomass ashes were characterized physically and chemically and confirmed the potential described above. Five formulations (F1-F5) originated with the help of the Bogue equations and three burning conditions (1350, 1440 and 1455 °C) were applied. The clinker obtained and a standard (CP I) were characterized by XRD for identifying the crystal phases and subsequently proceeding with the Rietveld quantification. Hydrations after 7, 28 and 90 days with later analysis TG/DTA peaks identified dehydration of hydrated silicates and portlantita formed in each formulation. Based on the results obtained, the sample F4 1455 °C and standard (CP I) were used for functionalization mortars based on NBR 7215/96. The formulations showed the main crystalline phases of the clinker and the Eco-Cement obtained showed average strength of ~ 20 MPa at 28 days. Leaching tests (NBR 10005/2004) complemented the study, characterizing the product as non-hazardous. The recycling of waste from the pulp and paper industry demonstrates technical and environmental feasibility of valorization these materials, requiring only compositional and procedural adjustments, always striving for continuous improvement and cleaner production.

Keywords: Paper and pulp. Recycling. Waste. Cement based materials. Clinker.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Processo Kraft e resíduos gerados: <i>dregs</i> , lama de cal, <i>grits</i> , cinzas e lodo da estação de tratamento de efluente - ETE e cinzas. ....	18
Figura 2 - Processo produtivo do cimento Portland. ....	24
Figura 3 - Transformações das fases do clínquer com a temperatura....	25
Figura 4 - Diagrama ternário CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	27
Figura 5 - Hidratação dos compostos alita e belita ao longo do tempo. ....	29
Figura 6 - Resíduos utilizados no estudo: A - Cinzas de biomassa, B – Lodo de ETE e C - Lama de cal. ....	35
Figura 7 - Materiais utilizados na obtenção de clínqueres. ....	36
Figura 8 - Fluxograma das três principais etapas do trabalho. ....	37
Figura 9 - Caracterização e classificação de resíduos. ....	39
Figura 10 - Condições de queima aplicadas durante a clinquerização. ....	41
Figura 11 - Etapas da obtenção do Ecoclínquer. ....	42
Figura 12- Etapas da obtenção e funcionalização do Ecocimento. ....	44
Figura 13- Distribuição de tamanhos de partículas das cinzas. ....	46
Figura 14 - Distribuição de tamanhos de partículas da lama de cal e do lodo de ETE. ....	46
Figura 15 - Difratograma de Raios X dos resíduos estudados. ....	48
Figura 16 - Termogravimetria dos resíduos estudados. ....	49
Figura 17 - Análise Térmica Diferencial dos resíduos. ....	50
Figura 18 - Posição dos resíduos e das formulações estudadas no diagrama ternário CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	54
Figura 19 - Termogramas das formulações estudadas. ....	57
Figura 20 - ATD das formulações estudadas. ....	58
Figura 21 - DRX do ecoclínquer F1 em 1350, 1400 e 1455 °C. ....	60
Figura 22 - DRX do ecoclínquer F2 em 1350, 1400 e 1455 °C. ....	61
Figura 23 - DRX do ecoclínquer F3 em 1350, 1400 e 1455 °C. ....	62
Figura 24 - DRX do ecoclínquer F4 em 1350, 1400 e 1455 °C. ....	63
Figura 25 - DRX do ecoclínquer F5 em 1350, 1400 e 1455 °C. ....	64
Figura 26 - DRX do padrão CP I. ....	65
Figura 27 - TG e ATD dos clínqueres hidratados (7 dias a 40 °C). ....	70
Figura 28 - TG e ATD dos clínqueres hidratados (28 dias). ....	72
Figura 29 - TG e ATD dos clínqueres hidratados (90 dias). ....	74
Figura 30 - Ensaio de trabalhabilidade nas argamassas (a/c = 0,48). ....	81
Figura 31 - Gráfico de tensão x deformação e amostras rompidas do Ecocimento (28 dias). ....	83
Figura 32 – Curva de Abrams nas idades de 7 e 28 dias. ....	85
Figura 33 - Micrografia da amostra padrão CP I 28 dias. ....	85
Figura 34 - Micrografias das amostras com 7 e 28 dias de hidratação. ....	86





## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características físicas e químicas dos <i>dregs</i> , lama de cal e <i>grits</i> . .....	21
Tabela 2 - Características físico-químicas do lodo de ETE.....	22
Tabela 3 - Formulações dos resíduos (% em massa) estudados. ....	40
Tabela 4 - Quantidades de materiais para obtenção das argamassas.....	43
Tabela 5 - Teores de umidade e de sólidos (% em massa) das amostras. .....	45
Tabela 6 - Composições químicas (% em massa) dos resíduos estudados. .....	47
Tabela 7 - Teor de cloretos e SO <sub>3</sub> (%) presente nos resíduos estudados. .....	50
Tabela 8 - Corrosividade e reatividade dos resíduos estudados. ....	51
Tabela 9 - Ensaio de lixiviação nos resíduos estudados.....	52
Tabela 10 - Ensaio de solubilização nos resíduos estudados.....	53
Tabela 11 - Composição química (% em massa) teórica das formulações estudadas. ....	55
Tabela 12 - Parâmetros (%) de processo na clínquerização. ....	56
Tabela 13 - Fases cristalinas (%) quantificadas pelo método de Rietveld. .....	66
Tabela 14 - Área superficial específica (BET) em m <sup>2</sup> /kg dos clínqueres preparados. ....	67
Tabela 15 - Quantificação dos silicatos hidratados a partir das análises de ATD/TG (7 dias). ....	76
Tabela 16 - Quantificação dos silicatos hidratados a partir das análises de ATD/TG (28 dias). ....	77
Tabela 17 - Quantificação dos silicatos hidratados a partir das análises de ATD/TG (90 dias). ....	78
Tabela 18 – Composição química (FRX) de F4 1455 °C e CP I.....	80
Tabela 19 - Ensaio de consistência ao espalhamento. ....	81
Tabela 20 - Propriedades mecânicas (MPa) dos corpos de prova. ....	82
Tabela 21 - Resultados de compressão mecânica (MPa) com outros Ecocimentos. ....	84
Tabela 22 - Ensaio de lixiviação da argamassa com Ecocimento. ....	87



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ASTM	American Society for Testing Materials
C <sub>2</sub> S	Silicato dicálcico (belita)
C <sub>3</sub> A	Aluminato tricálcico
C <sub>3</sub> S	Silicato tricálcico (alita)
C <sub>4</sub> AF	Ferro aluminato tetracalcico
CP I	Cimento Portland comum
CP IV	Cimento Portland Pozolânico
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
ETE	Estação de tratamento de efluentes
IPT	Instituto de pesquisas tecnológicas
LSF	Limite de saturação de cal
MA	Módulo de alumina
MS	Módulo de sílica
NBR	Norma Brasileira
NM	Norma Mercosul



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>17</b>
3.1 INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE .....	17
<b>3.1.1 Processo Kraft</b> .....	<b>17</b>
<b>3.1.2 Características dos resíduos</b> .....	<b>20</b>
3.2 MATERIAIS CIMENTÍCIOS .....	23
<b>3.2.1 Química do cimento Portland</b> .....	<b>23</b>
<b>3.2.2 Hidratação do cimento Portland</b> .....	<b>28</b>
3.3 VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS .....	30
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>35</b>
4.1 MATERIAIS .....	35
4.2 MÉTODOS .....	36
<b>4.2.1 Caracterização dos materiais</b> .....	<b>37</b>
<b>4.2.2 Obtenção do Ecoclínquer</b> .....	<b>40</b>
<b>4.2.3 Obtenção e funcionalização do Ecocimento</b> .....	<b>43</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>45</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	45
5.2 OBTENÇÃO DO ECOCLÍNQUER .....	51
<b>5.2.1 Caracterização das formulações em cru</b> .....	<b>51</b>
<b>5.2.2 Caracterização do Ecoclínquer</b> .....	<b>59</b>
5.3 OBTENÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DO ECOCIMENTO.....	80
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>89</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>91</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>93</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O aumento populacional, e conseqüente aumento do consumo de insumos e produtos, tem levado a uma geração de resíduos cada vez maior no Brasil e no mundo. Dados da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais – ABRELPE (2014) mostram que a geração de resíduos urbanos em 2014 foi de 78,6 milhões ton, o que representa um aumento de 2,9% em relação a 2013.

A reutilização ou reciclagem destes materiais é de extrema importância para que os conceitos de sustentabilidade possam estar de acordo e em sincronia com a economia, meio ambiente e sociedade.

A valorização de resíduos representa uma das técnicas que busca o uso alternativo e viável economicamente destes materiais, em contraposição ao simples envio para aterros sanitários e industriais, solução ambientalmente correta, porém inadequada considerando as potencialidades que estes resíduos possuem. 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 na atualidade.

Nesta temática, os resíduos de uma indústria são reciclados como substituto de uma matéria-prima virgem de outro setor, reduzindo assim o impacto ambiental de ambos os processos (MEHTA; MONTEIRO, 2005).

Misturas de cimento Portland contendo cinzas de carvão e escória de alto-forno são excelentes exemplos de produtos ecológicos que utilizam as potencialidades dos resíduos (ESTEVES et al., 2012; RAJAMMA et al., 2009). O setor de materiais cimentícios é um ótimo receptor dos mais variados resíduos industriais e a substituição das suas matérias-primas irá contribuir para o crescimento do setor (MEHTA; MONTEIRO, 2005). O consumo de cimento, que hoje está na ordem de 3,6 bilhões de ton/ano, deverá aumentar 2,5 vezes até 2050 (JOHN, 2013).

A emissão de CO<sub>2</sub> é característica do processo de fabricação de cimento, sendo 60% delas pela descarbonatação das matérias-primas e 40% pela queima de combustíveis (BATTAGIN, 2011). Os fatores de emissões dependem de cada país, pois varia a tecnologia e matéria-prima empregadas. O fator de emissão do Brasil é de aproximadamente 610 kg CO<sub>2</sub>/ton cimento, enquanto na Espanha, Inglaterra e China é de 698, 839 e 848 kg CO<sub>2</sub>/ton cimento, respectivamente (JOHN, 2013).

Estudos mostram que o futuro do setor pode ser responsável por até 20% das emissões globais, sendo que atualmente já emitem entre 5 e 7% do total de CO<sub>2</sub> (JOHN, 2013; MEHTA; MONTEIRO, 2005)

A diminuição da emissão desses gases pode ser alcançada através de adições de resíduos ao cimento, como comentado anteriormente, e uso de combustíveis alternativos (BATTAGIN, 2011).

Na parte de combustíveis alternativos, têm-se inúmeras oportunidades, onde se faz o coprocessamento de queima (destruição) de resíduos industriais, gerando energia a partir dos mesmos, e incorporando a fração inorgânica residual à matriz, produzindo clínqueres de alta qualidade (BATTAGIN, 2011).

Os resíduos presentes no setor de papel e celulose são exemplos de materiais que contém uma série de elementos que podem ser utilizados em outros processos industriais, como no caso da obtenção de materiais cimentícios.

A produção de papel e celulose vem crescendo a cada ano e com ela a geração de resíduos. Em 2013, a produção de papel foi de 403 M ton, enquanto que a de celulose foi de 179 M ton (SFIF, 2014), com EUA, China, Canadá, Brasil, Suíça, Finlândia, Japão, Rússia, Indonésia e Chile os maiores produtores de celulose (BRACELPA, 2014).

Em muitos países, o uso dos resíduos produzidos pelo setor de papel e celulose tem ganhado notoriedade e importância. Lama de cal tem sido usado em tecnologias ambientais (PÉREZ-LÓPEZ et al., 2010; STHIANNOPKAO; SREESAI, 2009). Finlândia tem gerado energia dos resíduos de madeira e lama biológica (NURMESNIEMI; PÖYKIÖ; KEISKI, 2007). No Brasil, *dregs* e lama de cal tem sido usado como corretivos de solo (ALMEIDA et al., 2007; MEDEIROS et al., 2009). Outros resíduos são usados na construção civil (ZHANG, 2013).

As cinzas de biomassa não são exclusividade do setor de papel e celulose e, neste sentido, uma série de trabalhos utilizando este resíduo são encontrados na literatura. Berra, Mangialardi e Paolini (2015), Esteves et al. (2012) e Rajamma et al. (2009) demonstraram a utilização de cinzas volantes em materiais cimentícios. Garcia e Sousa-Coutinho (2013) e Guerrero, Goñi e Allegro (2009) analisaram a durabilidade, resistência e outras propriedades de materiais de construção com cinzas adicionadas. Qian et al. (2008) estudaram a solidificação de metais pesados em uma matriz de concreto com cinzas, enquanto Ramos, Matos e Sousa-Coutinho (2013) e Siddique (2012) publicaram artigos de revisão específicos sobre reciclagem destes materiais em argamassas e concreto. Na agricultura, muitos trabalhos investigam o uso destes resíduos como fertilizantes (INGERSLEV et al., 2014; ODLARE; PELL, 2009) e também seu uso em composteiras (FERNÁNDEZ-DELGADO JUÁREZ; GÓMEZ-BRANDÓN; INSAM, 2015; KUROLA et al., 2011; RICARDO; FERNANDO; PATRICIA, 2014).



A lama de cal é um resíduo rico em carbonato de cálcio, as cinzas de biomassa são ricas em sílica e o lodo de ETE é rico em matéria orgânica. Neste sentido, estes resíduos geram um potencial de substituição dos materiais comumente utilizados na produção de clínquer, como o calcário e o quartzo, além de utilizar a matéria orgânica presente como material combustível. Alguns trabalhos utilizando os resíduos desse setor (BURUBERRI; SEABRA; LABRINCHA, 2015; CASTRO et al., 2009) e de outros processos (RAUPP-PEREIRA et al., 2008) para obtenção de clínquer são relatados na literatura, confirmando este potencial.

No presente trabalho, portanto, foi realizado um estudo para valorização dos resíduos sólidos do setor de papel e celulose na obtenção de materiais cimentícios, especificamente para a produção de clínquer, chamado neste estudo de ecoclínquer.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a obtenção de um ecocimento a partir de resíduos do setor de papel e celulose, buscando-se minimizar os impactos ambientais e econômicos gerados na disposição final destes resíduos.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar as características físicas e químicas dos resíduos do setor de papel e celulose (cinzas de biomassa, lodo de ETE e lama de cal);
- Avaliar a periculosidade dos resíduos de acordo com a NBR 10004:2004;
- Estudar e preparar potenciais formulações de Ecoclínquer a partir dos resíduos utilizando as equações de Bogue;
- Identificar as características físicas e químicas das formulações de Ecoclínquer preparadas;
- Preparar e avaliar a funcionalização em argamassas de um Ecocimento obtido a partir do Ecoclínquer;
- Avaliar a funcionalização de um padrão de cimento Portland comercial (CP I) e comparar com o Ecocimento preparado;
- Avaliar a viabilidade técnica e ambiental do trabalho.



### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A fundamentação teórica do presente estudo irá abordar as principais características pertinentes ao setor de papel e celulose, dando ênfase ao processo produtivo (Kraft) e aos resíduos gerados. Um breve relato das principais características e matérias-primas da produção de cimentos Portland também é abordado. O capítulo final traz o conceito de valorização de resíduos e os principais trabalhos englobando os resíduos de papel e celulose, principalmente no que diz respeito à valorização de materiais cimentícios.

#### 3.1 INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

A produção de papel e celulose vem crescendo a cada ano em todo o mundo e com ela a preocupação com os resíduos gerados pelo setor. No Brasil, a produção de celulose foi de 15,1 milhões ton e a de papel 10,4 milhões ton, crescimento de 8,2 e 1,8%, respectivamente, em relação ao último levantamento feito em 2012 (IBA, 2014).

A celulose é a principal matéria-prima para a produção de papel, podendo ser classificada em fibras curtas e fibras longas, sendo seu comprimento diretamente ligado à resistência final que o papel adquire. As fibras curtas são utilizadas para papéis de impressão e escrita, papéis *tissue* e alguns papéis-cartão, e as fibras longas são utilizadas para papéis de embalagens (IBA, 2014). No Brasil, a quase totalidade da produção de papel se dá a partir da celulose de fibras curtas obtida de madeiras de áreas de reflorestamento (eucaliptos e pinus) (SOUZA, 2008). O eucalipto é uma matéria-prima ideal, já que tem alta proporção de fibras e um crescimento rápido, atingindo cerca de 30 m de altura em 7 anos (RIBEIRO, 2010).

De forma abrangente pode-se dividir os processos produtivos de celulose em processos mecânicos, termomecânicos e termoquímico-mecânicos; processo de produção de celulose ao sulfato – Kraft (alcalino) e processo de produção de celulose ao sulfito (ácido). O processo Kraft é o processo mais utilizado em todo o país, principalmente para a produção de embalagens de papelão e papéis de alta resistência, além da maior parte dos papéis de impressão (SOUZA, 2008).

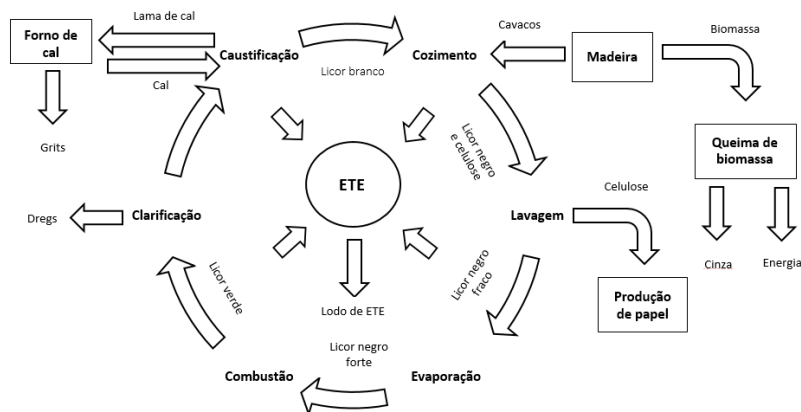
##### 3.1.1 Processo Kraft

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 classificadas (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). Os cavacos adequados são encaminhados para o processo.

O processo Kraft (Figura 1) é dividido em 6 principais etapas: cozimento, lavagem, evaporação, combustão, clarificação e caustificação (NURMESNIEMI et al., 2005).

Figura 1 - Processo Kraft e resíduos gerados: *dregs*, lama de cal, *grits*, cinzas e lodo da estação de tratamento de efluente - ETE e cinzas.



Fonte: Do autor, 2016.

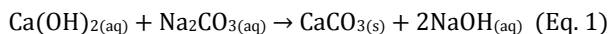
A primeira etapa do processo é o cozimento, que utiliza uma solução química chamada licor branco (GARCÍA et al., 2008) contendo hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) (CASTRO et al., 2009) para separação da lignina e celulose. A digestão ocorre em um vaso de pressão (8,0 a 10,0 kg/cm<sup>2</sup>) com temperaturas variando de 110 a 120 °C (SOUZA, 2008) e pH ajustado entre 13 e 14 (BARRETTO, 2008). A digestão pode variar de 30 min a 3 h, podendo ocorrer em batelada ou em processo contínuo, apesar deste último ter sido o mais utilizado ultimamente, por ser mais econômico e gerar menos emissões atmosféricas odoríferas (SOUZA, 2008).

O licor negro vindo do digestor passa pelo processo de lavagem (segunda etapa) para separar as fibras (celulose) dos produtos químicos e demais resíduos do processo. A celulose obtida passa por várias outras etapas (diluição, refino e adição de reagentes químicos) para a produção

de papel (CASTRO et al., 2009; MIRANDA et al., 2011), enquanto que o licor negro residual é submetido a um processo de recuperação dos químicos para produzir novamente o licor branco.

Na recuperação do licor branco, a solução inicialmente passa por um evaporador e por um combustor para aumentar a concentração de sólidos.

Na combustão, o licor negro é queimado para produzir uma mistura de sais dissolvidos (principalmente sulfetos, carbonatos, sulfatos e cloretos de sódio e potássio) conhecido como *smelt*, cuja lavagem gera licor verde (MARTINS et al., 2007). O licor verde passa por duas outras etapas: (i) clarificação, onde os *dregs* são produzidos (CABRAL et al., 2008), e a (ii) caustificação (Eq. 1) que regenera o licor branco com geração de lama de cal (MARTINS et al., 2007; MIRANDA et al., 2011).



A lama de cal é usualmente calcinada para a regeneração do CaO (SOUZA, 2008), representando 90% do CaO utilizado na caustificação (RIBEIRO, 2010). O uso do CaO recuperado, vindo do forno de cal, é dissolvido em água em uma série de reatores, e o insolúvel (chamado *grits*) é removido (MARTINS et al., 2007; NURMESNIEMI; PÖYKIÖ; KEISKI, 2007; WIROJANAGUD; TANTEM SAPYA; TANTRIRATNA, 2004).

O licor branco resultante é novamente utilizado no cozimento, fechando o ciclo. Esse processo consegue altas taxas de recuperação das substâncias químicas e as eventuais perdas durante o processo são compensadas com adição de álcalis (SOUZA, 2008).

Todo esse processo gera efluentes que são tratados em duas etapas gerando os lodos de ETE. A primeira etapa do tratamento de efluentes é a clarificação primária, que gera o lodo primário, normalmente realizada por sedimentação e em alguns casos por ar dissolvido (flotação) (NAIK; FRIBERG; CHUN, 2004). O efluente gerado é enviado para o tratamento secundário (biológico), na qual os microrganismos convertem a matéria orgânica solúvel em dióxido de carbono e água, consumindo oxigênio, reduzindo os níveis de demanda bioquímica de oxigênio - DBO (NAIK; FRIBERG; CHUN, 2004; NURMESNIEMI; PÖYKIÖ; KEISKI, 2007) e produzindo o lodo secundário (lama biológica).

### 3.1.2 Características dos resíduos

A indústria de papel e celulose produz uma quantidade apreciável de resíduos com composições e quantidades variáveis (DEMIR; BASPINAR; ORHAN, 2005; MODOLO et al., 2011a). Alguns destes resíduos são ricos em nutrientes e minerais, podendo retornar ao meio ambiente ou serem utilizados como matéria-prima alternativa em outros processos produtivos (MAHMOUDKHANI; RICHARDS; THELIANDER, 2004).

Na produção de celulose são considerados resíduos a casca, a lama de cal, os *grits*, os *dregs*, os lodos de ETE (primário e secundário) e as cinzas da caldeira de queima de biomassa. As cascas representam o maior percentual (24%), seguido pela lama de cal (22%), lodo de ETE (17%), “*dregs*” e “*grits*” (14%) e cinzas (11%), variando estas quantidades de acordo com cada empresa (BARRETTO, 2008).

A composição dos *grits* varia amplamente, contendo fases cristalinas, tais como a calcita (MARTINS et al., 2007) e íons metálicos, como bário, cromo, cobre, chumbo, níquel e zinco (MONTE et al., 2009). Os *grits* tem aparência arenosa (MIRANDA et al., 2011) contendo areia, cascalho, calcário ( $\text{CaCO}_3$ ), impurezas que não reagiram no processo e quantidades residuais de  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (MACHADO et al., 2007; MARTINS et al., 2007).

De acordo com Manskinen, Nurmesniemi e Pöykiö (2011), *dregs* apresentam altos teores de sódio, potássio, manganês, magnésio e zinco, sendo a fase cristalina principal a pirssonita ( $\text{Na}_2\text{Ca(CO}_3)_2\text{22H}_2\text{O}$ ).

A lama de cal é um resíduo de coloração predominantemente branca e rico em carbonato de cálcio. Análises químicas e mineralógicas reportadas na literatura (MARTINS et al., 2007; PÉREZ-LÓPEZ et al., 2010; ZHANG; WANG; JIANG, 2013) confirmam a predominância de  $\text{CaCO}_3$  na lama de cal, tendo ainda  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  e elementos traços de magnésio, potássio, sódio, cromo, manganês e ferro.

A predominância de cálcio nos *dregs*, lama de cal e *grits* em diferentes trabalhos é apresentada na Tabela 1. Outras características físico-químicas como umidade e pH também são citadas.

As lamas da ETE são predominantemente compostas de água (> 50% em peso) com pH próximo da neutralidade (6,6 - 8,2) (Tabela 2). Sua composição geralmente contém matéria orgânica, nitrogênio e fósforo, que podem ser utilizados como fertilizantes na agricultura (RIBEIRO et al., 2010). A Tabela 2 mostra a predominância de matéria orgânica nestes lodos (primários e secundários) nos diversos trabalhos presentes na literatura.



Tabela 1 - Características físicas e químicas dos *dregs*, lama de cal e *grits*.

<b>Resíduo</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b>pH</b>	<b>Ca (%*)</b>	<b>Referências</b>
<b><i>Dregs</i></b>	-	10,7	35,4	Almeida et al. (2007)
	50,0	12,0	23,0	Branco et al. (2013)
	-	12,2	25,0	Cabral et al. (2008)
	48,0	11,0	29,8	Jia et al. (2013)
	-	-	32,4	Martins et al. (2007)
	57,0	10,4	26,9	Mäkitalo et al. (2012)
<b>Lama de cal</b>	-	13,0	-	He et al. (2009)
	32,4	12,6	38,5	Jia et al. (2013)
	-	-	36,0	Martins et al. (2007)
	-	12,0	59,0	Perez-Lopez et al. (2010)
	45,6	-	32,7	Qin et al. (2015)
	1,1	12,1	-	Sthiannopkao et al. (2009)
	-	-	37,4	Sun et al. (2013)
	-	11,5	35,4	Zhang et al. (2013)
<b><i>Grits</i></b>	-	12,6	41,7	Cabral et al. (2008)
	16,0	-	36,8	Castro et al. (2009)
	-	-	53,0	Machado et al. (2007)
	-	-	34,6	Martins et al. (2007)
	7,0	12,8	42,0	Nurmesniemi et al. (2005)
	-	-	68,7	Siqueira et al. (2013)

\* % em massa.

Fonte: DO AUTOR, 2016.

A lama primário possui principalmente fibras de celulose (BARRETTO, 2008) e enchimentos (argila caulínica, carbonato de cálcio e dióxido de titânio), mas pode apresentar pequenas quantidades de

potássio, magnésio, sódio e vários metais tóxicos (CABRAL; VASCONCELOS, 1998; PERA; AMROUZ, 1998). Esta lama possui alta relação C/N (150-250), sendo de difícil degradação (BARRETTO, 2008). Em alguns casos, as cinzas e os materiais inertes, que foram rejeitados durante o processo de recuperação dos produtos químicos, também são encontrados no lodo primário (MODOLO et al., 2011a; NAIK; FRIBERG; CHUN, 2004).

Tabela 2 - Características físico-químicas do lodo de ETE.

<b>Lodos</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b>pH</b>	<b>Matéria orgânica (%)</b>	<b>Referências</b>
<b>Primário</b>	-	6,6	-	Bayr et al. (2012)
	-	6,6	36,0 – 47,0	Cabral et al. (1998)
	77,1	6,7	47,8	Hackett et al. (1999)
	67,0	8,0	-	Modolo et al. (2011)
<b>Secundário</b>	-	7,7	-	Bayr et al. (2012)
	-	7,2	35,0 – 45,0	Cabral et al. (1998)
	-	7,0	76,1	Gallardo et al. (2010)
	52,7	6,8	58,8	Gea et al. (2005)
	-	8,2	63,6	Nkana et al. (1999)

Fonte: DO AUTOR, 2016.

O lodo secundário é produzido a partir do tratamento com microrganismos e é tipicamente composto por lamas ativadas, lamas do filtro prensa, de decantadores secundários e espessantes (MODOLO et al., 2011a). Estas lamas apresentam um teor mais elevado de nutrientes em comparação com lodos primários (CABRAL; VASCONCELOS, 1998), resultando em uma baixa relação C/N (5 a 30) (BARRETTO, 2008). Em muitos casos, ambas as lamas são misturadas para facilitar a manipulação e podem ser secas para reduzir seu volume (NAIK; FRIBERG; CHUN, 2004; NURMESNIEMI; PÖYKIÖ; KEISKI, 2007).

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

Em geral esses resíduos são considerados não perigosos (GARCÍA et al., 2008; RIBEIRO, 2010; SIQUEIRA; HOLANDA, 2013). As cinzas são consideradas de maneira geral como resíduo inerte (II B), já que resultam da queima de biomassa em caldeiras. Os demais resíduos (*dregs*, *grits* e lama de cal) são geralmente não inerte (II A) devido a presença de sódio, cloro e sulfato acima dos limites estabelecidos pela NBR 10004:2004 (RIBEIRO, 2010). Entretanto, em alguns processos pode ocorrer uma grande variabilidade do pH destes resíduos alcalinos, elevando seus valores acima do limite estabelecido pela norma (2,1 a 12,4) e, conseqüentemente, classificando-os como perigosos (CABRAL et al., 2008; HE; LANGE; DOUGHERTY, 2009; JIA; MAURICE; ÖHLANDER, 2013; NURMESNIEMI et al., 2005; SIMÃO et al., 2015).

### 3.2 MATERIAIS CIMENTÍCIOS

O uso dos cimentos é antigo, sendo citado primeiramente com os gregos e os romanos, que utilizavam cinzas vulcânicas e cal, construindo obras que resistem ao tempo até hoje como o Panteão, Coliseu e a Basílica de Constantino (BATTAGIN, 2011).

Um cimento consiste basicamente de silicatos de cálcio hidratados (clínquer), normalmente contendo sulfato de cálcio (gesso). Suas principais matérias-primas são calcário e argilominerais portadores de sílica, alumina e ferro (MEHTA; MONTEIRO, 2005). Estas matérias-primas são processadas a uma temperatura média de 1450 °C (clínquerização), necessitando de 60 a 130 kg de combustível ou 110 a 130 kWh de energia elétrica (BATTAGIN, 2011) para obtenção de uma tonelada de cimento.

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

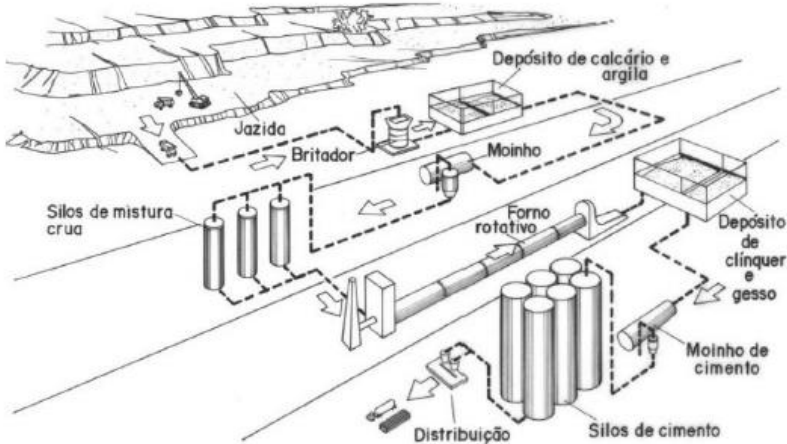
O processo produtivo do clínquer/cimento engloba as etapas de extração das matérias-primas, britagem, moagem, clínquerização em forno rotativo, resfriamento rápido do clínquer, obtenção do cimento, moagem, armazenamento e expedição (BURUBERRI, 2014), como demonstrado no fluxograma da Figura 2.

#### 3.2.1 Química do cimento Portland

As fases cristalinas formadas após a clínquerização são aquelas que contêm os óxidos de cálcio (CaO), de silício (SiO<sub>2</sub>), de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), variando seus teores em cada fase formada e sendo

abreviados pelas letras C, S, A e F, respectivamente. Alguns destes cristais formados são a alita –  $C_3S$ , belita –  $C_2S$ , aluminato tricálcico –  $C_3A$  e ferroaluminato tetracálcico –  $C_4AF$ , dentre outros como demonstrado pelo Quadro 1 (MEHTA; MONTEIRO, 2005).

Figura 2 - Processo produtivo do cimento Portland.



Fonte: MAGALHÃES, 2015.

Quadro 1 - 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	$4CaO.3Al_2O_3.SO_3$	$C_4A_3\bar{S}$
$SO_3$	$\bar{S}$	$3CaO.2SiO_2.3H_2O$	$C_3S_2H_3$
$H_2O$	H	$CaSO_4.2H_2O$	$C\bar{S}H_2$

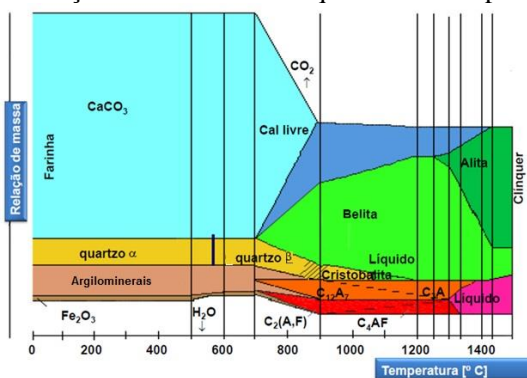
Fonte: MEHTA; MONTEIRO, 2005.

A composição das principais fases cristalinas  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  e  $C_4AF$  nos clínqueres varia, respectivamente, entre 45 e 60, 15 e 30, 6 e 12, e 6 e 8% (MEHTA; MONTEIRO, 2005).

As reações que envolvem a formação do clínquer incluem a perda de água (20 a 100 °C); desidroxilação dos argilominerais e alotropia do quartzo (500 a 600 °C); decarbonatação, formação de aluminatos e ferroaluminatos cálcicos ( $C_{12}A_7$  e  $C_2[A,F]$ ), formação dos primeiros

cristais de belita ( $C_2S$ ) e formação de cristobalita (700 a 900 °C); cristalização da belita, conversão do  $C_{12}A_7$  e  $C_2[A,F]$  em  $C_3A$  e  $C_4AF$  (900 a 1200 °C); fusão dos constituintes da fase intersticial  $C_3A$  e  $C_4AF$  e formação dos primeiros cristais de alita ( $C_3S$ ) (1250 a 1350 °C); e desenvolvimento dos cristais de alita (1350 a 1450 °C) (BATTAGIN, 2011). A cristalização dos aluminatos e dos ferroaluminatos cálcicos e as transformações polimórficas dos silicatos acontecem no arrefecimento brusco (BURUBERRI, 2014). As relações de proporção de massas de cada composto formado com as variações de temperatura são demonstradas pela Figura 3.

Figura 3 - Transformações das fases do clínquer com a temperatura.



Fonte: Adaptada de BATTAGIN, 2011.

A composição química pode apresentar alguns elementos diferentes, incluindo as impurezas como magnésio, sódio, potássio e enxofre. Pequenas quantidades destes elementos não alteram a formação cristalográfica, porém grandes quantidades podem alterar significativamente a cristalografia do cimento formado (MEHTA; MONTEIRO, 2005). Alguns deles, quando introduzidos pelas matérias-primas, podem prejudicar seriamente as propriedades do produto final, originando fenômenos expansivos e de corrosão nas estruturas de aço (cloretos), dentre outros citados pelo Quadro 2 (BURUBERRI, 2014).

As formulações de clínquer podem ser feitas levando-se em consideração o digrama ternário  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ , equações de Bogue e limite de saturação de cal – LSF. Outros parâmetros de processo como módulo de alumina – MA e módulo de sílica – MS também são importantes para prever o comportamento durante a clinquerização.

Quadro 2 - Componentes minoritários (% em massa) no clínquer e suas consequências.

Compostos	Consequências
MgO	Gera expansões tardias no processo de hidratação (> 2% do cimento).
NaO, K <sub>2</sub> O	Reagem com os agregados siliciosos gerando fenômenos expansivos (NaO+K <sub>2</sub> O > 0,6% do cimento).
Sulfatos	Os sulfatos de elementos alcalinos combinados aceleram o desenvolvimento da resistência mecânica do cimento (2,5 - 4% da farinha).
Cloretos	Em concentrações superiores a 0,1% geram cloretos livres (corrosão do aço).
Flúor	O teor mássico de flúor tem que ser inferior a 0,2%, já que atrasa o tempo de pega.
Fosfatos	Causam a estabilização da belita, inibindo a formação da alita quando o teor é maior que 0,3% da massa da farinha.

Fonte: BURUBERRI, 2014.

O diagrama ternário (Figura 4) identifica as principais fases formadas do clínquer, incluindo temperaturas de formação e composições das três principais matérias-primas (CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

As equações de Bogue podem ser utilizadas para supor teoricamente as quantidades de cada composto no clínquer gerado. Essas equações são utilizadas para composições com relação A/F iguais ou maiores que 0,64. As equações 2, 3, 4 e 5 levam em consideração apenas a formação do clínquer, ignorando impurezas como MgO e álcalis (MEHTA; MONTEIRO, 2005).

$$\%C_3S = 4,071 C - 7,600 S - 6,718 A - 1,430 F - 2,850 \bar{S} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\%C_2S = 2,867 S - 0,7544 C_3S \quad (\text{Eq. 3})$$

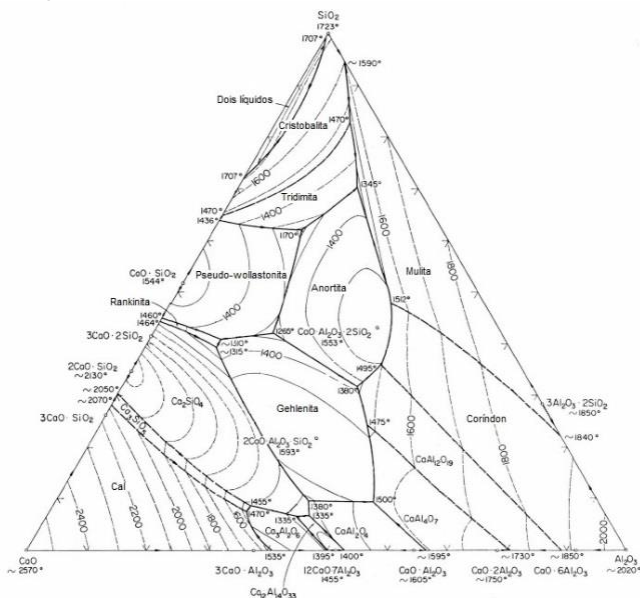
$$\%C_3A = 2,650 A - 1,692 F \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\%C_4AF = 3,043 F \quad (\text{Eq. 5})$$

O limite de saturação de cal relaciona a concentração (% em massa) de cal, sílica, alumina e óxido de ferro (Equação 6), sendo que em clínqueres atuais, este parâmetro varia de 92 a 98%, não superando os 100%, pois significa existência de cal por combinar (BURUBERRI, 2014).

$$LSF = \frac{100 \times (\text{CaO} + 0,75 \times \text{MgO})}{2,8 \times \text{SiO}_2 + 1,18 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \times \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (\text{Eq. 6})$$

Figura 4 - Diagrama ternário CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: BAPTISTA; SILVA, 1998.

O módulo de sílica (Eq. 7) 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. Este módulo geralmente se encontra entre 2 e 3 (TAYLOR, 1990) podendo ainda chegar a 3,7 dependendo das características do cimento (BURUBERRI, 2014).

$$MS = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (\text{Eq. 7})$$

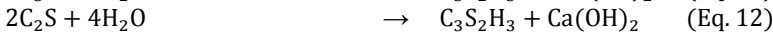
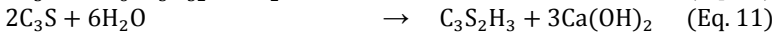
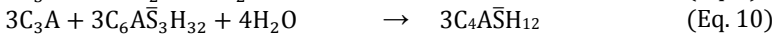
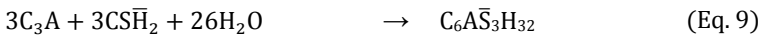
O módulo de alumina (Eq. 8) relaciona a concentração (% em massa) de alumina e óxido de ferro. Este módulo regula a proporção das fases de aluminato e ferro aluminato, tendo efeitos importantes sobre as propriedades do cimento e também determinando a quantidade de líquido que se forma no início da clinquerização (em temperaturas mais baixas). (TAYLOR, 1990). Este 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).

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (\text{Eq. 8})$$

O tamanho das partículas de cimento está diretamente ligado a 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  $\mu\text{m}$ ) e 325 mesh (45  $\mu\text{m}$ ). É geralmente aceito entre pesquisadores da área que partículas de cimento maiores do que 45  $\mu\text{m}$  terão dificuldade na hidratação e maiores do que 75  $\mu\text{m}$  podem nunca hidratar completamente (MEHTA; MONTEIRO, 2005).

### 3.2.2 Hidratação do cimento Portland

Os principais compostos gerados durante a hidratação do cimento Portland são os silicatos de cálcio hidratados e o hidróxido de cálcio (portlantita). Os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) compõem a maior parte do cimento Portland hidratado (50 a 60% em massa), enquanto a portlantita compõem de 20 a 25% em massa do total (MEHTA; MONTEIRO, 2005). Outros compostos presentes durante a hidratação são a etringita ( $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ ) e o monossulfato alcalino ( $C_4A\bar{S}H_{12}$ ). As entalpias de hidratação dos compostos alita ( $C_3S$ ) e belita ( $C_2S$ ) são respectivamente -1114 kJ/mol e -43 kJ/mol (MAGALHÃES, 2007). As principais reações de hidratação do cimento estão descritas pelas equações 9, 10, 11 e 12 (TAVARES, 2010).



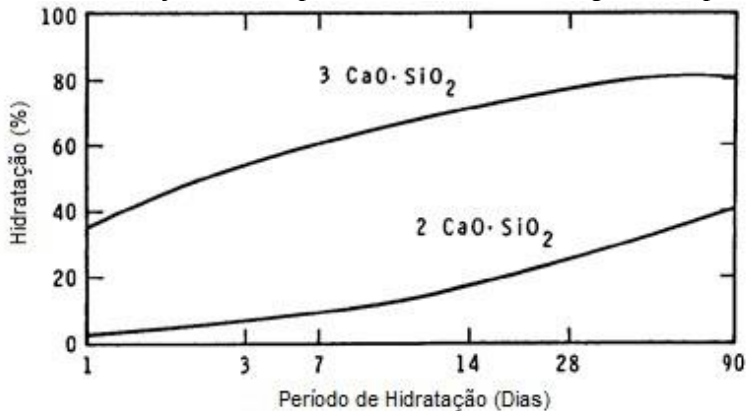


Quando as amostras hidratadas são submetidas ao aumento da temperatura alguns eventos são observados, como a perda de água adsorvida e/ou em forma de hidróxidos. Em ensaios termogravimétricos estes eventos são observados nas seguintes temperaturas (MEHTA; MONTEIRO, 2005):

- 22 - 120 °C: Perda de água adsorvida (nos poros);
- 120 - 400 °C: Desidratação dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H);
- 400 - 520 °C: Desidroxilação do hidróxido de cálcio;
- 520 - 800 °C: Descarboxinação do  $\text{CaCO}_3$ .

A quantidade de compostos hidratados, bem como a velocidade com que a hidratação acontece, irá depender da quantidade de alita e belita presente. A alita hidrata muito mais rapidamente que a belita (Figura 5). Em 28 dias de hidratação, em percentuais mássicos, 70% do  $\text{C}_3\text{S}$  irá reagir (hidratar), enquanto que apenas 30% da belita completará a hidratação (TAYLOR, 1990).

Figura 5 - Hidratação dos compostos alita e belita ao longo do tempo.



Fonte: TAYLOR, 1990.

A quantidade de portlantita presente nos clínqueres hidratados pode ser quantificada indiretamente pela perda de massa no ensaio de termogravimetria no intervalo de temperatura referente ao pico de ATD. A equação 13 demonstra a forma de cálculo, onde  $HC$  (%) é a porcentagem de portlantita,  $PM_{HC}$  (%) é a perda de massa que ocorre

durante a desidratação da portlantita (pico da ATD),  $MM_{HC}$  é a massa molar da portlantita ( $Ca(OH)_2$ ) e  $MM_{H_2O}$  é a massa molar da água (TAVARES, 2010).

$$HC (\%) = PM_{HC} (\%) \times \frac{MM_{HC}}{MM_{H_2O}} \quad (\text{Eq. 13})$$

### 3.3 VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS

A grande extração de matérias-primas para os mais diversos setores produtivos em todo planeta tem se tornado um grande problema para o meio ambiente, não só pelos impactos ambientais recorrentes do processo de extração, mas também pela destinação inadequada dos resíduos gerados nos seus respectivos processos produtivos.

Alternativas de reutilização e reciclagem destas matérias-primas são muito importantes e interessantes do ponto de vista energético, já que na maioria das vezes se gasta uma quantidade muito inferior do que na extração de novos materiais, sem contar os ganhos ambientais envolvidos nestes processos (RAUPP-PEREIRA, 2006).

A valorização de resíduos busca reutilizar e dar um destino mais nobre a estes materiais, que dependendo das suas composições química e mineralógica, podem substituir as matérias-primas tradicionais comumente comercializadas.

A viabilidade desta valorização passa ainda por fatores como disponibilidade contínua, quantidade produzida, grau de pureza, condições de mercado, custos e disponibilidade de transporte, custos inerentes ao processo de transformação, custos de deposição de resíduos e ainda os impactos ambientais envolvidos (RAUPP-PEREIRA, 2006).

A valorização de resíduos em materiais cimentícios tem sido bastante utilizada na atualidade, pois estes 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 as credenciam para substituir parcial ou totalmente as matérias-primas tradicionais (MARTINS et al., 2007), tendo ganhos inclusive nas propriedades do produto final.

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 esta disposição tem aumentado nos últimos anos e novas formas de disposição mais sustentáveis tem sido relatada na literatura (CERNEC, 2005).

Estas novas formas de valorização englobam outros setores da economia, sendo a agricultura, construção, geração de energia e tecnologias ambientais os campos mais explorados para a reciclagem desses resíduos. O Quadro 3 identifica alguns trabalhos sobre esta temática presentes na literatura. Os trabalhos mostram que os *dregs* podem ser utilizados na agricultura como fertilizantes, enquanto que a lama de cal pode ser utilizada na agricultura, bem como em tecnologia ambiental, principalmente no tratamento de águas residuais. *Grits* podem ser utilizados na construção e as lamas do tratamento de efluentes podem ter suas aplicações na agricultura, construção e usadas para geração de energia.

As cinzas da queima de biomassa não são resíduos exclusivos do setor de papel e celulose, e por esta razão sua valorização é amplamente discutida na literatura, englobando diferentes setores da economia. Berra, Mangialardi, Paolini (2015), Esteves et al. (2012) e Rajamma et al. (2009) estudaram seu uso em materiais cimentícios. Garcia e Sousa-Coutinho (2013) e Guerrero, Goñi e Allegro (2009) analisaram a durabilidade, resistência e outras propriedades de materiais de construção contendo cinzas e Ramos, Matos e Sousa-Coutinho (2013) e Siddique (2012) publicaram artigos de revisão sobre reciclagem destes resíduos em argamassa e concreto. Na agricultura, muitos trabalhos investigaram o uso das cinzas como fertilizantes (INGERSLEV et al., 2014; ODLARE; PELL, 2009) e em compostagem (FERNÁNDEZ-DELGADO JUÁREZ; GÓMEZ-BRANDÓN; INSAM, 2015; KUROLA et al., 2011; RICARDO; FERNANDO; PATRICIA, 2014).

Quadro 3 - Trabalhos de reciclagem dos resíduos em diferentes setores.

<b>Resíduos</b>	<b>Agricultura</b>	<b>Construção</b>	<b>Energia</b>	<b>Tecnologias Ambientais</b>
<b><i>Dregs</i></b>	Almeida et al. (2007) Branco et al. (2013) Cabral et al. (2008) Lu et al. (2008) Mahmoudkhani et al. (2004) Medeiros et al. (2009) Pöykiö et al.(2006) Zambrano et al. (2007)	-	-	Jia et al. (2013) Makitalo et al. (2012) Nurmesniemi et al. (2007) Pöykiö et al.(2006)
<b><i>Lama de cal</i></b>	Hea et al. (2009) Mahmoudkhani et al. (2004) Nurmesniemi et al. (2005) Zhang et al. (2013) Zhang et al. (2014)	Buruberry et al. (2015) Modolo et al. (2011b)	-	Perez-Lopes et al. (2010) Sthiannopkao et al. (2009) Wirojanagud et al. (2004)
<b><i>Grits</i></b>	-	Machado et al. (2007) Miranda et al. (2011) Siqueira et al. (2013) Pinheiro et al. (2013)	-	-

Fonte: DO AUTOR, 2016.

Quadro 3 - Trabalhos de reciclagem dos resíduos em diferentes setores (Continuação).

<b>Resíduos</b>	<b>Agricultura</b>	<b>Construção</b>	<b>Energia</b>	<b>Tecnologias Ambientais</b>
<b>Lodos de ETE</b>	Bayr and Rintala (2012)	Frías et al. (2015)		
	Gallardo et al. (2010)	Furlani et al. (2011)		
	Gallardo et al. (2012)	Garcia et al. (2008)	Chen et al. (2014)	
	Gea et al. (2005)	Yadollahi et al. (2013)	Fan et al. (2003)	
	Jordan et al. (2004)	Yan et al. (2012)	Kaluza et al. (2014)	
	Lin et al. (2011)	Martínez et al. (2012)	Oral et al. (2005)	-
	Meyer and Edwards (2014)	Soucya et al. (2014)	San José et al. (2014)	
	Ribeiro et al. (2010)	Sutcu and Akkurt (2009)		

Fonte: DO AUTOR, 2016.



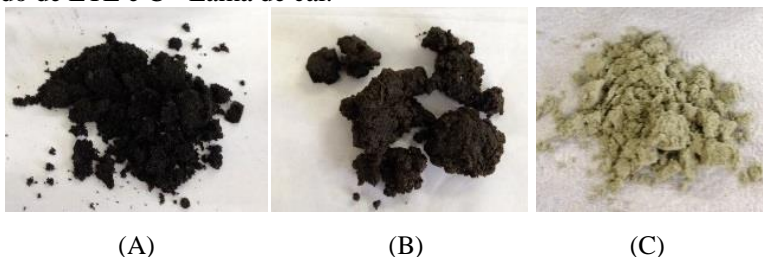
## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os tópicos subsequentes trazem os materiais que foram utilizados no decorrer da pesquisa e os métodos utilizados.

### 4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados no presente estudo foram os resíduos gerados por uma empresa de papel e celulose. Os resíduos são as cinzas, os lodos de ETE (primário e secundário) e a lama de cal (Figura 6), gerados respectivamente nos setores de queima de biomassa em caldeiras para geração de energia e vapor de água, de tratamento de efluentes de todo o processo produtivo e da etapa de caustificação do licor verde.

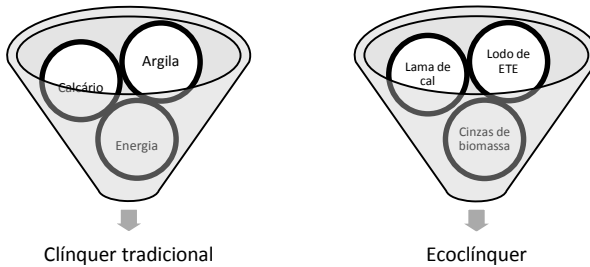
Figura 6 - Resíduos utilizados no estudo: A - Cinzas de biomassa, B – Lodo de ETE e C - Lama de cal.



Fonte: DO AUTOR, 2016.

Estes materiais são ricos em carbonato de cálcio (lama de cal), sílica (cinzas) e material orgânico (lodo de ETE). Tais resíduos são potenciais para substituição por completo dos materiais comumente usados no processo de fabricação do clínquer, como a sílica, carbonato de cálcio e alumina, além da matéria orgânica presente no lodo, que pode ser utilizado como combustível alternativo na reação. A Figura 7 mostra os principais componentes do clínquer tradicionalmente produzidos e os resíduos que irão substituir estas matérias-primas para a fabricação do Ecoclínquer proposto neste trabalho.

Figura 7 - Materiais utilizados na obtenção de clínqueres.



Fonte: DO AUTOR, 2016.

Foram utilizados ainda sulfato de cálcio -  $\text{CaSO}_4$  com diâmetro médio de 0,03 mm para mistura com o clínquer, além de areia normal brasileira (ABNT NBR 7215:1996 - Versão Corrigida:1997) fornecida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT. As areias utilizadas foram as frações grossa de 1,2 mm (lote 41/2014), média grossa de 0,6 mm (lote 10/2015), média fina de 0,3 mm (lote 14/2015) e fina de 0,15 mm (lote 14/2015) (IPT, 2016).

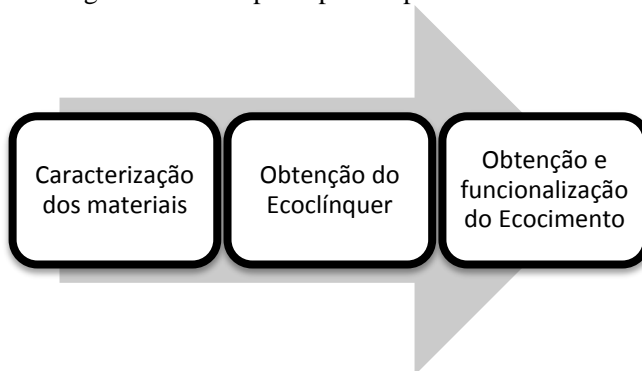
Cimento Portland comum (CP I) de uma indústria cimenteira foi utilizado como padrão para comparação com o Ecocimento preparado neste estudo.

## 4.2 MÉTODOS

A metodologia, e conseqüentemente os resultados obtidos, foi dividida em três capítulos: Caracterização dos materiais; obtenção do Ecoclínquer; obtenção e funcionalização do Ecocimento. As etapas são sucintamente descritas nas seções que seguem e representadas pelo fluxograma da Figura 8.



Figura 8 - Fluxograma das três principais etapas do trabalho.



Fonte: DO AUTOR, 2016.

#### 4.2.1 Caracterização dos materiais

As caracterizações dos materiais foram realizadas nos laboratórios do Parque Científico e Tecnológico - I.Parque da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, com exceção da análise química, que foi realizada no SENAI/Criciúma.

Para os resíduos, foram realizadas análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG), análise química por fluorescência de raios X (FRX), difratometria de raios X (DRX), determinação dos tamanhos de partícula, determinação do teor de cloretos, determinação do teor de anidrido sulfúrico ( $\text{SO}_3$ ), de teor de umidade e, conseqüente, teor de sólidos, além da classificação de acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004a) quanto a sua periculosidade.

Para o gesso e a areia foram analisados apenas o tamanho de partícula. A distribuição de tamanhos de partícula do gesso foi feita por difração a laser (granulômetro CILAS 1064) e a areia normalizada tem a distribuição de tamanho de partícula cedida pelo IPT (IPT, 2016).

Para o cimento Portland comum (CP I) foram analisadas as fases cristalinas (DRX) com quantificação de fases pelo método de Rietveld, além da área superficial (BET).

A determinação da distribuição de tamanhos de partículas por coluna de peneiras foi realizada utilizando-se um agitador (BERTEL) por 10 min e malhas que variaram de 5 a 0,03 mm.

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

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 era composta por 1 g da amostra e 10 g de material fundente (tetraborato de lítio). Com as pérolas se realizou a análise química. Também foi feita perda ao fogo, onde as amostras foram queimadas por 1 h a 1000 °C.

As fases cristalinas presentes nas amostras foram determinadas por difratometria de raios X (DRX, Shimadzu XRD-6000), utilizando um tubo de cobre (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ), em um intervalo de ângulo  $2\theta$  de 10 a 80°, com passo de 0,02°. As amostras foram previamente secas e destorroadas até passarem em malha de 0,074 mm (200 mesh).

Para quantificação pelo método de Rietveld, as amostras são misturadas com  $\text{CaF}_2$  (padrão interno) em 10% em massa ( $4,5000 \pm 0,0001$  g de amostra e  $0,5000 \pm 0,0001$  g de  $\text{CaF}_2$ ). A homogeneização da mistura ocorre em recipiente cilíndrico fechado de 62,8 cm<sup>3</sup>, através de agitação manual durante 7 min. As análises de DRX foram feitas em modo descontínuo em intervalo de  $2\theta$  de 10 a 65°, passo de 0,02° e tempo de varredura de 10 s. A quantificação de fases utilizou o software GSAS (General Structure Analysis System) em conjunto com a interface gráfica EXPGUI. As informações cristalográficas são provenientes do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). O padrão interno é refinado como uma fase cristalina e empregado para determinar a fração de amorfo das amostras. A avaliação da qualidade do refinamento foi realizada com base nos índices dos mínimos quadrados e o gráfico.

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

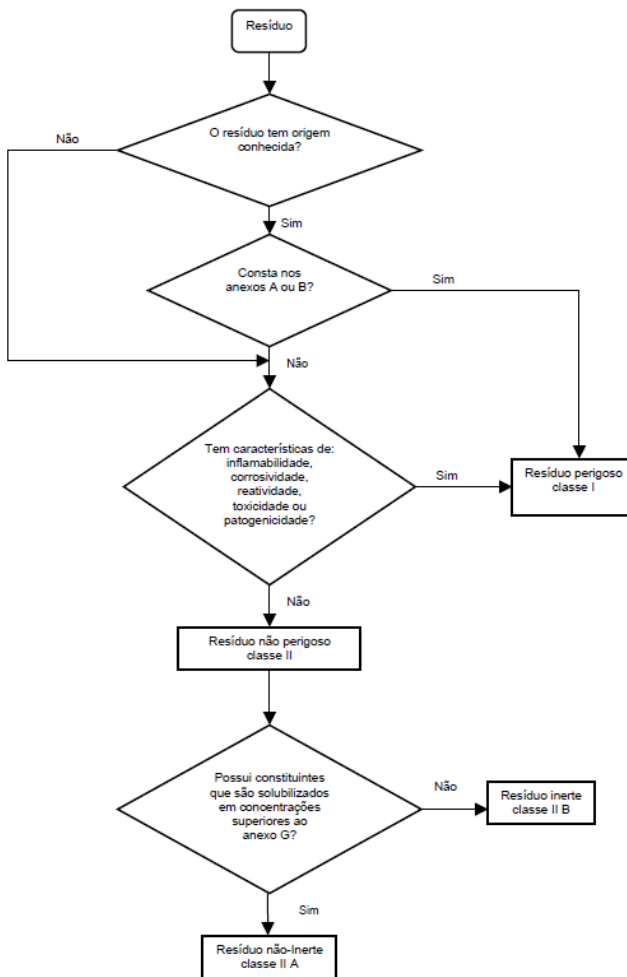
Os teores de cloretos e anidro sulfúrico ( $\text{SO}_3$ ) foram determinados seguindo as normas NM 50:1996 (Agregados para concreto - Determinação de sais, cloretos e sulfatos solúveis) (AMN, 1996) e NM 16:2004 (Cimento Portland - Análise Química - Determinação de anidro sulfúrico) (AMN, 2004).

A classificação dos resíduos foi determinada pela norma NBR 10004:2004 (ABNT, 2004a). Esta norma estabelece os critérios de classificação e os códigos para a identificação dos resíduos de acordo com suas características.

Os resíduos são classificados em dois grupos, perigosos e não perigosos, sendo ainda este último grupo subdividido em não inerte e

inerte. A Figura 9 ilustra o fluxograma adotado para classificação dos resíduos neste trabalho.

Figura 9 - Caracterização e classificação de resíduos.



Fonte: ABNT, 2004.

O primeiro passo foi consultar os anexos A e B da NBR 10004 (ABNT, 2004a), pois se o resíduo constar nestes anexos e for de origem conhecida, ele é classificado como resíduo perigoso classe I. Se não

constar nestes anexos, então são realizados os ensaios de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, sendo que 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).

#### 4.2.2 Obtenção do Ecoclínquer

Para obtenção da farinha (mistura) dos clínqueres, os resíduos foram utilizados *in natura* sem passar por nenhum processo prévio. As formulações propostas foram homogeneizadas passando-se primeiramente em peneiras de 2 mm (9 mesh) e posteriormente em 1 mm (16 mesh).

A farinha resultante foi caracterizada termicamente e pela determinação do teor de umidade. A análise térmica (ATD/TG) foi realizada em atmosfera de ar sintético até 1500 °C, taxa de aquecimento de 5 °C/min e massa de 15 mg em cadinho de platina.

As composições foram formuladas baseadas nos parâmetros de LSF, equações de Bogue, umidade dos resíduos e, principalmente, buscando-se o máximo de aproveitamento dos resíduos produzidos pela empresa. As formulações estudadas estão representadas pela Tabela 3.

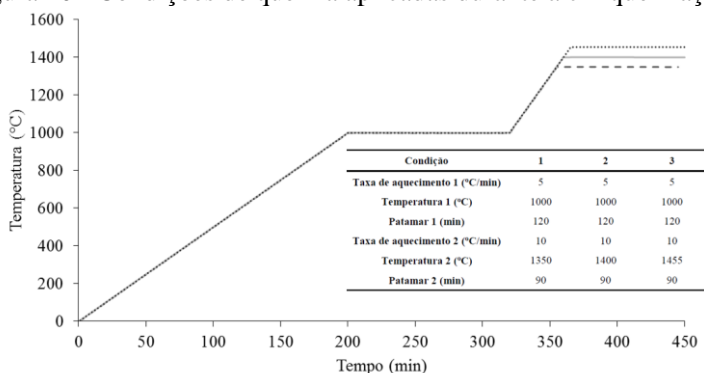
Tabela 3 - Formulações dos resíduos (% em massa) estudados.

Formulações	Lama de cal	Cinzas	Lodo de ETE
1	66	34	0
2	66	31	3
3	68	30	2
4	69	29	2
5	70	30	0

Fonte: DO AUTOR, 2016.

A farinha crua formada na etapa anterior foi conformada manualmente em moldes cilíndricos (25,4 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) (clinquerização) em três diferentes condições, baseadas no diagrama ternário  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e no trabalho de Buruberri; Seabra; Labrincha (2015), conforme mostra a Figura 10.

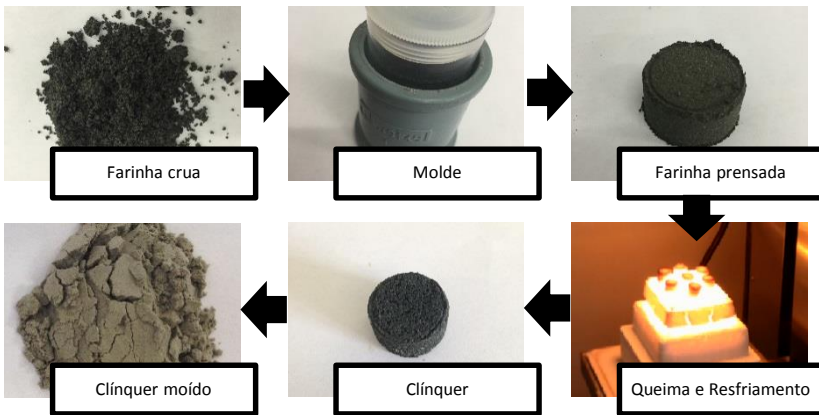
Figura 10 - Condições de queima aplicadas durante a clinquerização.



Fonte: DO AUTOR, 2016.

Após a clinquerização, o clínquer obtido foi moído em almofariz até atingir tamanho de partícula abaixo de 75  $\mu\text{m}$  (200 mesh) para determinação das fases cristalinas (DRX) com quantificação (método Rietveld). Ensaios de área superficial (BET) (Quantachrome Nova 1200e) dos clínqueres e do padrão CP I também foram executados. A Figura 11 mostra as etapas da obtenção do Ecoclínquer.

Figura 11 - Etapas da obtenção do Ecoclínquer.



Fonte: DO AUTOR, 2016.

### Hidratação de pastas cimentícias

Os Ecoclínqueres formados foram moídos até atingir tamanho de partícula abaixo de 45  $\mu\text{m}$  (325 mesh) e foram misturados com água destilada ( $a/c = 0,48$ ) para formar pastas cimentícias. O mesmo processo foi feito com o padrão CPI para comparação, não necessitando neste caso de moagem, pois já era uma amostra comercial.

Após 24 h, estas pastas cimentícias foram imersas em água e permaneceram em hidratação durante 28 e 90 dias em temperatura ambiente. Além disso, amostras foram hidratadas de maneira acelerada em estufa a 40 °C durante 7 dias.

Após estas hidratações, análise térmica foi realizada para determinar o pico de desidratação da portlantita e indiretamente a quantidade deste material na amostra. A partir da quantidade de portlantita presente na amostra, foi possível quantificar indiretamente a quantidade dos materiais que formam este composto (alita e belita).

Os ensaios de ATD/TG foram realizados em cadinho de alumina, atmosfera de nitrogênio, taxa de aquecimento de 5 °C/min até 600 °C.

### 4.2.3 Obtenção e funcionalização do Ecocimento

Após o estudo das variadas formulações e das condições de processamento apresentadas na etapa anterior, selecionou-se a formulação F4 e a temperatura de clinquerização de 1455 °C para dar prosseguimento à pesquisa. Primeiramente foi produzido o Ecocimento com proporções fixas de Ecoclinker (95% em massa) e sulfato de cálcio (5% em massa), equivalentes ao cimento Portland CP I que sai das cimenteiras e utilizado como padrão neste trabalho. O Ecocimento foi moído até atingir tamanho de partícula abaixo de 45 µm (325 mesh) em moinho de anéis.

O Ecocimento foi misturado com areia normalizada e água para formar a argamassa e preencher os moldes cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura. A preparação dos corpos de prova foi feita de acordo com as recomendações da NBR 7215 (ABNT, 1996), utilizando-se uma parte de cimento e três de areia normalizada com relação água/cimento (a/c) de 0,48. As quantidades dos materiais utilizados para obtenção das argamassas estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Quantidades de materiais para obtenção das argamassas.

Material	Argamassa com ecocimento (g)	Argamassa padrão (g)
Ecocimento	624	-
Cimento CP I	-	624
Água	468,3	300
a/c	0,75	0,48
Areia normal		
- fração grossa	468	468
- fração média grossa	468	468
- fração média fina	468	468
- fração fina	468	468

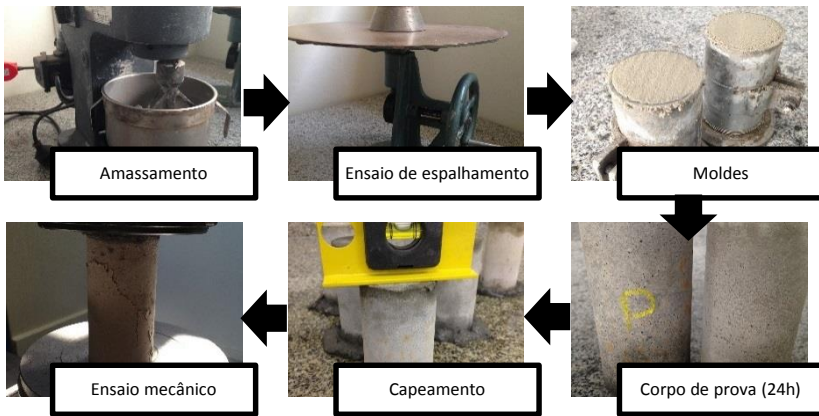
Fonte: Adaptada de NBR 7215 (ABNT, 1996).

A quantidade de água adicionada na argamassa com Ecocimento foi maior que a recomendada por norma e utilizada na argamassa padrão. Isto foi necessário buscando-se alcançar a mesma trabalhabilidade que a amostra padrão, medidas pelo ensaio de consistência ao espalhamento. A

trabalhabilidade consiste em expressar a diferença entre o diâmetro médio correspondente ao espalhamento ( $D_f$ ) e o diâmetro inicial ( $D_i$ ) (100 mm) em porcentagem.

Os corpos de prova foram curados ao ambiente nas primeiras 24 h e, após, imersos em água com saturação de cal por 28 dias. Após 7 e 28 dias, foram feitos ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV, Zeiss EVO MA10), determinação da resistência mecânica à compressão (EMIC DL10000) seguindo-se a NBR 5739 (ABNT, 2007) e ensaio de lixiviação segundo NBR 10005 (ABNT, 2004b) para comprovar a inertização dos resíduos. Antes dos ensaios mecânicos foi feito capeamento dos corpos de prova com pasta de cimento Portland CP IV ( $a/c = 0,48$ ) para corrigir eventuais irregularidades na superfície resultante do processo de moldagem. As etapas da obtenção e funcionalização do Ecocimento são demonstradas na Figura 12.

Figura 12- Etapas da obtenção e funcionalização do Ecocimento.



Fonte: DO AUTOR, 2016.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste trabalho são apresentados e discutidos nos itens subsequentes.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os resultados de teor de umidade e sólidos são descritos na Tabela 5. Os teores de umidade dos resíduos são de extrema importância para o presente estudo, já que um alto teor de umidade como no lodo de ETE (~86%), inviabilizaria seu uso em formulações de clínquer. Neste sentido, se faz necessário, ao se formular as composições, levar em consideração a umidade resultante da mistura com os demais resíduos, lama de cal (~26% de umidade) e cinzas (~23% de umidade), tendo como objetivo chegar em uma formulação com umidades aceitáveis e praticáveis em fornos de clinquerização.

Tabela 5 - Teores de umidade e de sólidos (% em massa) das amostras.

<b>Resíduos</b>	<b>Umidade</b>	<b>Teor de Sólidos</b>	<b>Desvio padrão</b>
Lama de cal	25,89	74,11	0,20
Cinzas	22,83	77,17	1,11
Lodo de ETE	86,30	13,70	0,18

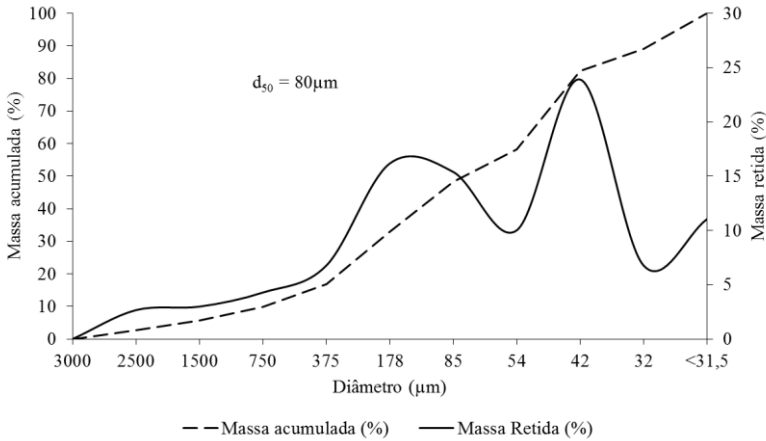
Fonte: DO AUTOR, 2016.

Mehta e Monteiro (2005) citam que a umidade em fornos de clinquerização pode variar de 30 a 40% em processos de pré-homogeneização por via úmida e Buruberry (2014) cita que a umidade de 8 a 20% é facilmente trabalhável, não acarretando perdas e problemas para o processo produtivo.

A distribuição de tamanhos de partículas é outro fator que interfere diretamente na clinquerização, pois quanto menor o tamanho das partículas, maior será a área superficial e mais facilmente ocorrerão as reações. As distribuições de tamanhos de partículas dos resíduos estudados são demonstradas nas Figura 13 e 14. Os gráficos mostram  $d_{50}$  de 14,61, 20,74 e 80  $\mu\text{m}$  para a lama de cal, lodo de ETE e cinzas, respectivamente. Os tamanhos médios observados nestes resíduos potencializam a proposta de valorização dos mesmos na obtenção de clínquer, já que dados de Mehta e Monteiro (2005) orientam que a farinha

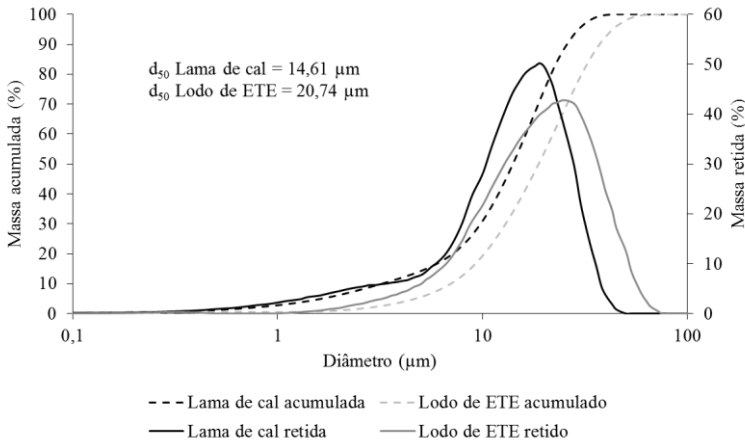
de clínquer deve ter tamanho de partícula inferior a 75 µm, não havendo, portanto, dificuldade ao processamento destes materiais.

Figura 13- Distribuição de tamanhos de partículas das cinzas.



Fonte: DO AUTOR, 2016.

Figura 14 - Distribuição de tamanhos de partículas da lama de cal e do lodo de ETE.



Fonte: DO AUTOR, 2016.

As composições químicas dos resíduos utilizados estão demonstradas na Tabela 6.

Tabela 6 - Composições químicas (% em massa) dos resíduos estudados.

Óxidos	Cinza	Lodo de ETE	Lama de cal
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,94	13,24	0,22
CaO	2,10	2,14	53,55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,07	0,75	0,16
K <sub>2</sub> O	3,14	0,30	<0,05
MgO	1,25	0,32	0,91
MnO	0,24	0,29	0,10
Na <sub>2</sub> O	0,33	0,67	1,06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,65	1,83	0,65
SiO <sub>2</sub>	49,65	5,24	1,06
TiO <sub>2</sub>	0,95	0,07	<0,05
BaO	<0,1	<0,1	-
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,1	<0,1	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	<0,1	-
PbO	<0,1	<0,1	-
SrO	<0,1	0,18	-
ZnO	<0,1	<0,1	-
ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	<0,1	<0,1	-
*Perda ao fogo	26,97	74,84	42,25

\*1000 °C por 1h.

Fonte: DO AUTOR, 2016.

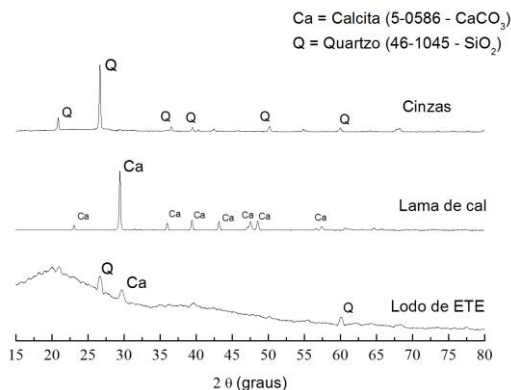
Os resultados obtidos por FRX confirmaram a potencialidade dos resíduos para substituição das matérias-primas na produção do clínquer. As cinzas apresentaram alta concentração de sílica (49,65%), além de outros óxidos importantes na clínquerização como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9,94%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,07%) e CaO (2,10%). O difratograma de raios X das cinzas (Figura 14) mostra que a sílica existente (Tabela 7) está presente na forma da fase cristalina quartzo.

O lodo de ETE apresentou altas taxas de matéria orgânica, com perda ao fogo de 74,84%. Este alto percentual de matéria orgânica também pode ser evidenciado indiretamente no difratograma de raios X, já que materiais orgânicos são predominantemente amorfos. Picos de quartzo e de calcita de baixa intensidade (Figura 15) também podem ser observados e poderiam ser atribuídos a contaminações.

O difratograma de raios X da lama de cal (Figura 15) detectou a presença de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e a análise química confirmou a presença majoritária de  $\text{CaO}$  (53,55%), aliada a uma alta perda ao fogo (42,25%) referente principalmente a descarbonatação deste composto.

Compostos minoritários identificados na análise química e importantes para clinquerização (tais como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) não foram identificados nos difratogramas de raios X devido ao seu baixo teor nos resíduos (Tabela 6).

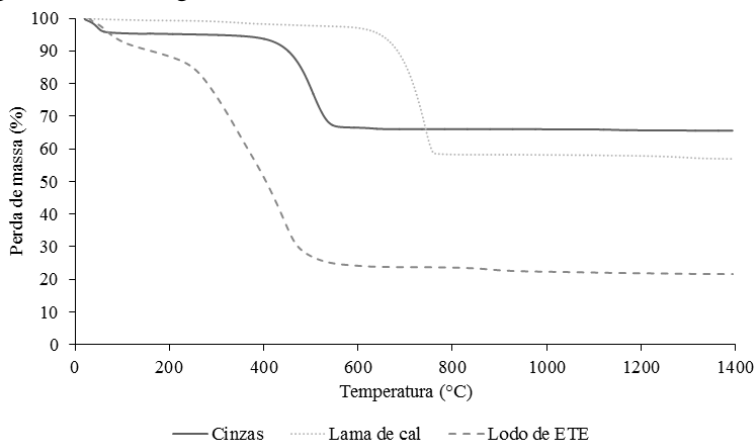
Figura 15 - Difratograma de Raios X dos resíduos estudados.



Fonte: DO AUTOR, 2016.

Os três resíduos apresentaram grande perda ao fogo, seja por queima de matéria orgânica (lodo de ETE e cinzas) ou pela descarbonatação dos compostos presentes (lama de cal). De fato, esta alta perda ao fogo é novamente identificada na termogravimetria (TG) (Figura 16), onde as percentagens de perda de massa foram de 74, 41 e 34% para o lodo de ETE, lama de cal e cinzas, respectivamente.

Figura 16 - Termogravimetria dos resíduos estudados.



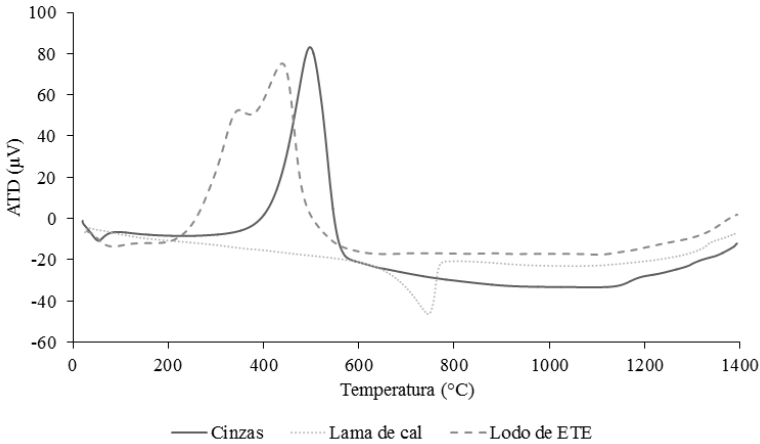
Fonte: DO AUTOR, 2016.

O ATD da amostra de cinzas apresenta um pico exotérmico em 499,2 °C, enquanto que no lodo de ETE são identificados picos exotérmicos em 342,6 e 444,0 °C (Figura 17). Tais picos demonstram a queima de matéria orgânica predominante nestes resíduos e a liberação de energia envolvida nas reações são de extremo interesse para as formulações de clínquer, já que reduziriam o consumo de combustíveis durante a clinquerização.

Os gráficos de ATD e TG da lama de cal (Figuras 16 e 17), identificam claramente a descarbonatação do carbonato de cálcio presente e identificado nas técnicas anteriores, sendo seu pico endotérmico em 745,9 °C.

Não foi detectada a presença de  $SO_3$  nos resíduos analisados e os resultados de teor de cloretos mostraram teores iguais ou inferiores a 0,1% em massa para a lama de cal e cinzas (Tabela 7). O lodo de ETE apresentou teor maior que 0,1% (0,13%), mas seu reduzido emprego nas formulações não deve elevar o teor de cloretos dos clínqueres obtidos.

Figura 17 - Análise Térmica Diferencial dos resíduos.



Fonte: DO AUTOR, 2016.

Tabela 7 - Teor de cloretos e  $\text{SO}_3$  (%) presente nos resíduos estudados.

Parâmetros	Cinzas	Lodo de ETE	Lama de cal
$\text{SO}_3$	*ND	*ND	*ND
<b>Cloretos</b>	0,10	0,13	0,06

\*ND: Não detectado

Fonte: DO AUTOR, 2016.

### Análise da periculosidade dos resíduos (NBR 10004:2004)

A classificação dos resíduos quanto a sua periculosidade seguiu a NBR 10004 (ABNT, 2004a), avaliando-se inflamabilidade, corrosividade, reatividade e toxicidade. Os resultados mostraram que nem um dos resíduos apresentou característica de inflamabilidade.

O resíduo lama de cal foi classificado como resíduo perigoso (classe I), já que foi caracterizado como corrosivo ao apresentar  $\text{pH} = 12,67$  em sua mistura com água na proporção de 1:1 em peso, ultrapassando o limite estabelecido pela norma (2,1 a 12,4) (Tabela 8). Os ensaios também caracterizaram o resíduo como não reativo (Tabela 8) e o ensaio de lixiviação não identificou nem um parâmetro acima dos estabelecidos por norma, caracterizando-o como não tóxico (Tabela 9).

Tabela 8 - Corrosividade e reatividade dos resíduos estudados.

Parâmetros	*VR	Lodo de ETE	Lama de cal	Cinzas
<b>Corrosividade</b>				
pH em água (1:1)	2 a 12,4	7,44	12,67	9,38
<b>Reatividade</b>				
Ácido Cianídrico (mg/kg)	250	<0,05	<0,05	<0,05
Ácido Sulfídrico (mg/kg)	500	<40	**NA	<40

VR: Valor recomendado; NA: Não analisado.

Fonte: DO AUTOR, 2016.

As cinzas e o lodo de ETE foram caracterizadas como não corrosivos e não reativos, pois, seus pH estavam dentro dos padrões e não apresentaram em sua constituição íons cianeto e sulfeto acima dos limites estabelecidos pela norma (Tabela 8). O ensaio de lixiviação classificou as cinzas e o lodo de ETE como não tóxicos, pois nenhum dos parâmetros ficou acima do estabelecido pela norma (Tabela 9).

No ensaio de solubilização, apenas o alumínio apresentou concentração superior (0,6 mg/L) ao padrão (0,2 mg/L) para as cinzas, caracterizando o resíduo como não perigoso - classe II A - não inerte. O lodo de ETE também foi classificado como II A - não inerte, pois os parâmetros manganês e sódio ultrapassaram os limites de 0,1 e 200 mg/L, respectivamente, no ensaio de solubilização, apresentando valor de 0,19 mg/L para o manganês e 284,07 mg/L para o sódio (Tabela 10).

## 5.2 OBTENÇÃO DO ECOCLÍNQUER

### 5.2.1 Caracterização das formulações em cru

As formulações estudadas estão representadas no diagrama ternário CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 18), que mostra também a área onde normalmente se encontram os cimentos Portland comerciais. A Figura 18 também apresenta a posição dos resíduos no diagrama, considerando apenas os três principais óxidos utilizados para obtenção do clínquer.

Tabela 9 - Ensaio de lixiviação nos resíduos estudados.

Parâmetros (mg/L)	VR	Lodo de ETE	Lama de cal	Cinzas
<b>Inorgânicos</b>				
Arsênio	1,0	<0,01	<0,01	<0,01
Bário	70,0	0,35	0,20	0,40
Cádmio	0,5	<0,005	<0,005	<0,005
Chumbo	1,0	<0,01	<0,01	<0,01
Cromo total	5,0	<0,01	<0,01	<0,01
Fluoreto	150,0	<0,1	1,1	<0,1
Mercúrio	0,1	<0,001	<0,001	<0,001
Prata	5,0	<0,01	<0,01	<0,01
Selênio	1,0	<0,01	<0,01	<0,01
<b>Orgânicos</b>				
Benzeno	0,5	<0,002	NA	<0,002
Clorobenzeno	100	<0,002	NA	<0,002
Clorofórmio	6,0	<0,002	NA	<0,002
1,4 Diclorobenzeno	7,5	<0,002	NA	<0,002
1,2 Dicloroetano	1,0	<0,002	NA	<0,002
1,1 Dicloroetileno	3,0	<0,002	NA	<0,002
Hexaclorobutadieno	0,5	<0,002	NA	<0,002
Tetracloroeto de carbono	0,2	<0,002	NA	<0,002
Tetracloroetileno	4,0	<0,002	NA	<0,002
Tricloroetano	7,0	<0,002	NA	<0,002
2,4,5 – Triclorofenol	400	NA	NA	NA
2,4,6 – Triclorofenol	20	NA	NA	NA

VR: Valor recomendado; NA: Não analisado.

Fonte: DO AUTOR, 2016.



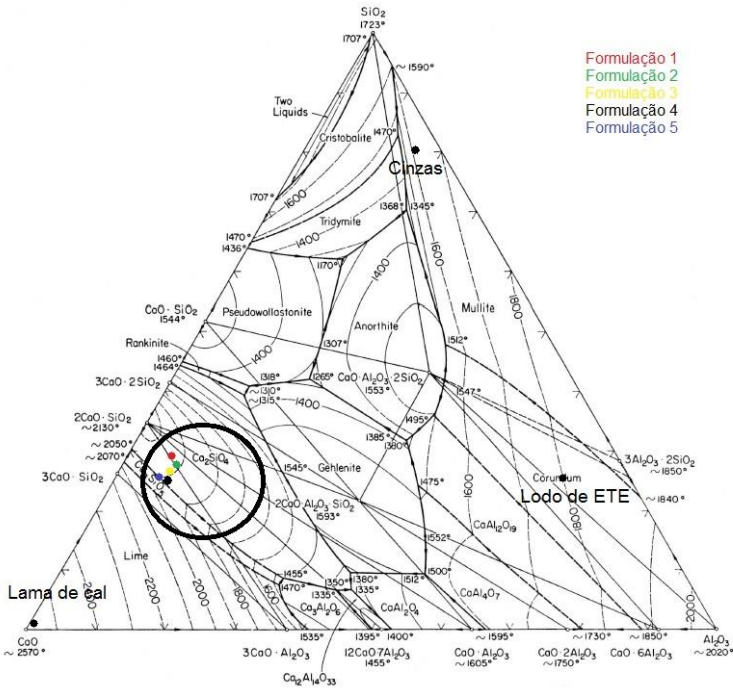
Tabela 10 - Ensaio de solubilização nos resíduos estudados.

Parâmetros (mg/L)	VR	Lodo de ETE	Lama de cal	Cinzas
<b>Inorgânicos</b>				
Alumínio	0,2	0,2	NA	0,6
Arsênio	0,01	<0,01	NA	<0,01
Bário	0,7	<0,01	NA	<0,01
Cádmio	0,005	<0,005	NA	<0,005
Chumbo	0,01	<0,01	NA	<0,01
Cianeto	0,07	NA	NA	NA
Cloreto	250,0	9,0	NA	<5
Cobre	2,0	<0,005	NA	<0,005
Cromo total	0,05	<0,01	NA	<0,01
Fenóis Totais	0,01	<0,01	NA	<0,01
Ferro	0,3	<0,1	NA	<0,1
Fluoreto	1,5	<0,1	NA	<0,1
Manganês	0,1	0,19	NA	<0,01
Mercúrio	0,001	<0,001	NA	<0,001
Nitrato (expresso em N)	10,0	<0,1	NA	<0,1
Prata	0,05	<0,01	NA	<0,01
Selênio	0,01	<0,01	NA	<0,01
Sódio	200,0	284,07	NA	25,31
Sulfato (expresso em SO <sub>4</sub> )	250,0	10	NA	6
Surfactantes	0,5	<0,1	NA	<0,1
Zinco	5,0	<0,01	NA	<0,01

VR: Valor recomendado; NA: Não analisado.

Fonte: DO AUTOR, 2016.

Figura 18 - Posição dos resíduos e das formulações estudadas no diagrama ternário CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: Adaptada de BAPTISTA; SILVA, 1998.

A composição química das cinco formulações utilizadas neste estudo está demonstrada na Tabela 11. Nela pode-se perceber um aumento gradual da quantidade de CaO de F1 para F5 devido a maior presença de lama de cal em F5. Presença maior de alumina é notada nas formulações intermediárias devido ao uso de lodo de ETE. Estas variações composicionais, mesmo que em pequenas quantidades, causam grandes mudanças quando utilizada as equações de Bogue, variando não só as fases cristalinas esperadas, mas também os parâmetros de processo (Tabela 12).

Tabela 11 - Composição química (% em massa) teórica das formulações estudadas.

<b>Óxidos</b>	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>	<b>F4</b>	<b>F5</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,88	6,02	5,38	5,24	4,35
CaO	62,11	62,28	64,02	64,92	65,70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,08	2,00	1,92	1,87	1,87
K <sub>2</sub> O	1,52	1,43	1,37	1,33	1,35
MgO	1,62	1,61	1,61	1,61	1,62
MnO	0,23	0,25	0,24	0,24	0,22
Na <sub>2</sub> O	1,36	1,43	1,43	1,45	1,42
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,04	1,23	1,17	1,18	1,05
SiO <sub>2</sub>	24,33	22,91	22,06	21,40	21,69
TiO <sub>2</sub>	0,50	0,47	0,45	0,44	0,45
BaO	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0,05	0,04	0,04	0,03
PbO	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04
SrO	0,05	0,06	0,06	0,05	0,04
ZnO	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04
ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04

Fonte: DO AUTOR, 2016.

As fases teóricas esperadas com estas formulações variaram de cimentos belíticos (F1, F2 e F3) até cimentos Portland (F4 e F5). Esta classificação se refere às quantidades de alita e belita presentes em cada uma. Cimentos Portland tem maior quantidade de alita, LSF entre 92 e 98 e velocidade de hidratação maior, como explanado na fundamentação teórica. Os cimentos belíticos são compostos majoritariamente pela fase belita, com LSF abaixo de 90 e que precisa de maior tempo para atingir a mesma hidratação da alita; conseqüentemente, aumentam a resistência mecânica do cimento (TAYLOR, 1990). Uma vantagem da utilização destes cimentos é o baixo consumo de energia requerido durante a clinquerização, geralmente na ordem de 1350 °C.

Tabela 12 - Parâmetros (%) de processo na clinquerização.

Parâmetros	F1	F2	F3	F4	F5	Portland
Umidade	20,3	44,1	39,3	38,9	21,3	<40
LSF	80,0	83,0	89,0	93,0	95,0	92 – 98
MA	2,35	3,01	2,80	2,81	2,33	1 – 4
MS	3,50	2,86	3,02	3,01	3,49	2,0 - 3,7
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	2,88	2,85	2,81	2,78	2,77	
Na <sub>2</sub> O eq	2,36	2,37	2,34	2,32	2,31	<0,6
<b>Fases Teóricas</b>						
C <sub>3</sub> S	22	25	45	55	64	45 – 60
C <sub>2</sub> S	61	54	36	26	21	15 – 30
C <sub>3</sub> A	10	14	12	12	9	6 – 12
C <sub>4</sub> AF	7	7	6	6	6	6 - 8

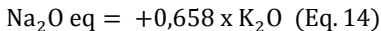
Fonte: DO AUTOR, 2016.

O módulo de sílica das formulações ficou perto do limite superior do intervalo recomendado (2 - 3,7), o que representa formulações com reduzida proporção de fase líquida (TAYLOR, 1990).

O módulo de alumina ficou por volta de 2 em todas as formulações, com exceção da F2 que apresentou MA de 3,01. Em termos práticos, isto significa que F2 terá menor proporção de fase líquida com relação as demais em temperaturas mais baixas (início da clinquerização).

As umidades das formulações estudadas estiveram dentro dos limites aceitáveis na indústria de clinquerização e não deverão causar problemas durante a clinquerização.

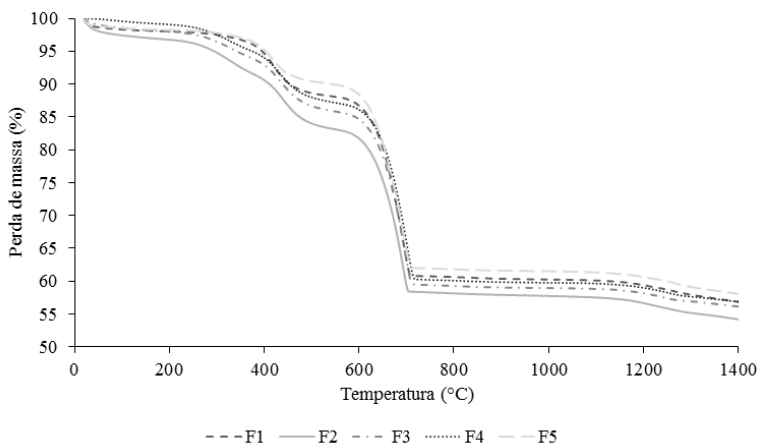
A quantidade de álcalis presente nas formulações é um fator importante para as propriedades do concreto, pois em teores elevados, os compostos Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O podem reagir com agregados em uma reação chamada álcali-agregado, causando expansão tardia do material e consequente ruptura do mesmo (BURUBERRI; SEABRA; LABRINCHA, 2015). A Tabela 12 mostra a quantidade de álcalis teóricos resultantes das formulações (Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O % em massa) e também a quantidade de álcalis equivalente (Eq. 14), considerando as perdas de volatilização em forma de cloretos durante a clinquerização (ASTM, 1997).



Neste sentido, a norma ASTM C 150-97 estabelece um limite de 0,6% em massa para estes álcalis e, em ambos os casos, este parâmetro ultrapassa os limites estabelecidos para as formulações em estudo, necessitando maior investigação sobre a durabilidade do produto obtido (ASTM, 1997).

As análises termogravimétricas das cinco formulações estão representadas na Figura 19. Dois eventos térmicos são importantes de serem ressaltados. O primeiro, entre as temperaturas de 200 e 600 °C, refere-se à perda de massa devido à queima do material orgânico presente nos resíduos. Entre as formulações estudadas, F1 e F5 foram as que tiveram menor perda de massa, já que não possuem adição de lodo de ETE (composto basicamente de material orgânico). Esta perda de massa está em concordância com o que já foi observado nas caracterizações individuais destes resíduos (termogramas e análise química). Entre 600 e 800 °C, pode-se notar a perda de massa referente à descarbonatação da calcita.

Figura 19 - Termogramas das formulações estudadas.

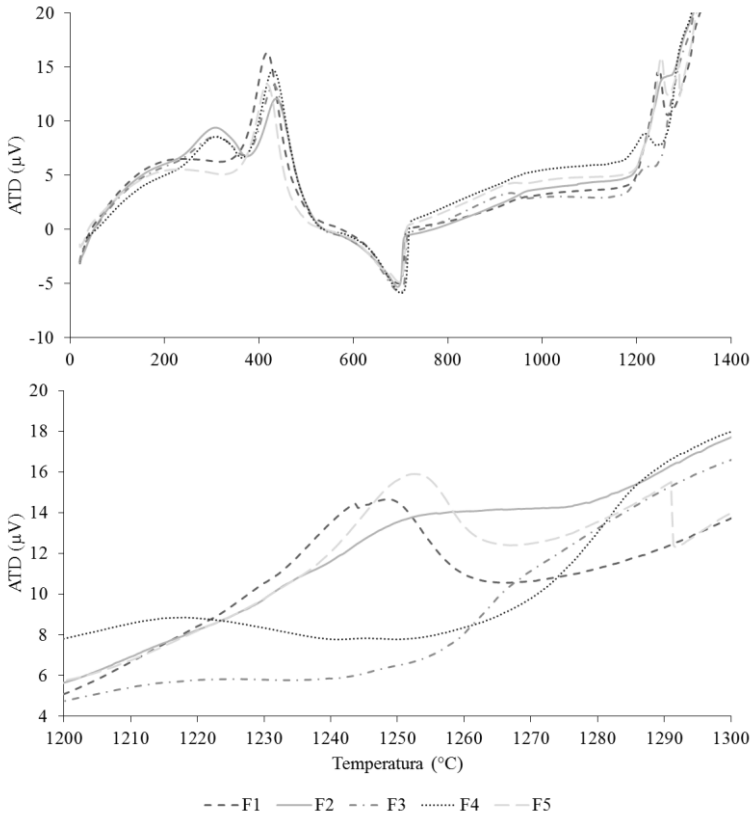


Fonte: DO AUTOR, 2016.

As análises de ATD complementam a termogravimetria e mostram três picos em todas as formulações (Figura 20), que podem ser correlacionados com a literatura (Quadro 4) (MAGALHÃES, 2007): queima da matéria orgânica entre 300 e 450 °C (exotérmica),

descarbonatação entre 690 e 710 °C (endotérmica) e início da formação de fase líquida e dos cristais de belita entre 1200 e 1250 °C (exotérmico). Para F3 é possível ainda observar um pico a 913 °C (exotérmico) relativo à reação do CaO com os aluminosilicatos.

Figura 20 - ATD das formulações estudadas.



Fonte: DO AUTOR, 2016.

Quadro 4 - Principais reações do processo de clínquerização.

Temperatura (°C)	Processo	Reação
Até 100	Evaporação da água livre	Endotérmica
800	Decomposição dos calcários	Endotérmica
900	Recristalização dos minerais de argila	Exotérmica
900 – 1200	Reação CaO com os alumino-silicatos	Exotérmica
1200 – 1280	Início da formação da fase líquida	Exotérmica
1280	Formação do C <sub>2</sub> S	Exotérmica
1280 – 1330	Formação principal da fase líquida e formação do C <sub>3</sub> S	-
1330 – 1450	Crescimento dos cristais de C <sub>3</sub> S e C <sub>2</sub> S	-
1200 (resfriamento)	Cristalização da fase líquida	Exotérmica

Fonte: MAGALHÃES, 2007.

### 5.2.2 Caracterização do Ecoclínquer

As amostras de Ecoclínquer preparadas durante o trabalho apresentaram as principais fases cristalinas comumente encontradas nos clínqueres comerciais e no padrão CP I utilizado neste trabalho como comparação. Os difratogramas de raios X são mostrados nas Figura 21-26, variando não só as composições, mas também as condições de queima. Os difratogramas apresentaram picos dos silicatos cálcicos alita (C<sub>3</sub>S - JCPDS: 49-0442) e belita (C<sub>2</sub>S - JCPDS: 33-0302), além dos aluminatos tricálcico (C<sub>3</sub>A - JCPDS: 38-1429) e férrico tetracálcico (C<sub>4</sub>AF - JCPDS: 30-0226). Óxido de cálcio (JCPDS: 37-1497) também foi identificado em algumas amostras.

As fases cristalinas presentes nos clínqueres produzidos em laboratório e também na amostra comercial foram quantificadas pelo método de Rietveld. Os resultados são demonstrados na Tabela 13 e mostram a presença majoritária dos silicatos cálcicos alita e belita em todas as amostras. Independente da condição de queima aplicada às amostras, uma tendência é claramente identificada entre as formulações: existe maior presença de belita em F1 e alita em F5, caracterizando-os respectivamente como clínqueres belítico e Portland. Esta tendência já era prevista pelas equações de Bogue e está intimamente ligada à composição

química da farinha crua, apresentando maior teor de CaO em F5 e favorecendo a formação de  $C_3S$ .

Figura 21 - DRX do ecoclínquer F1 em 1350, 1400 e 1455 °C.

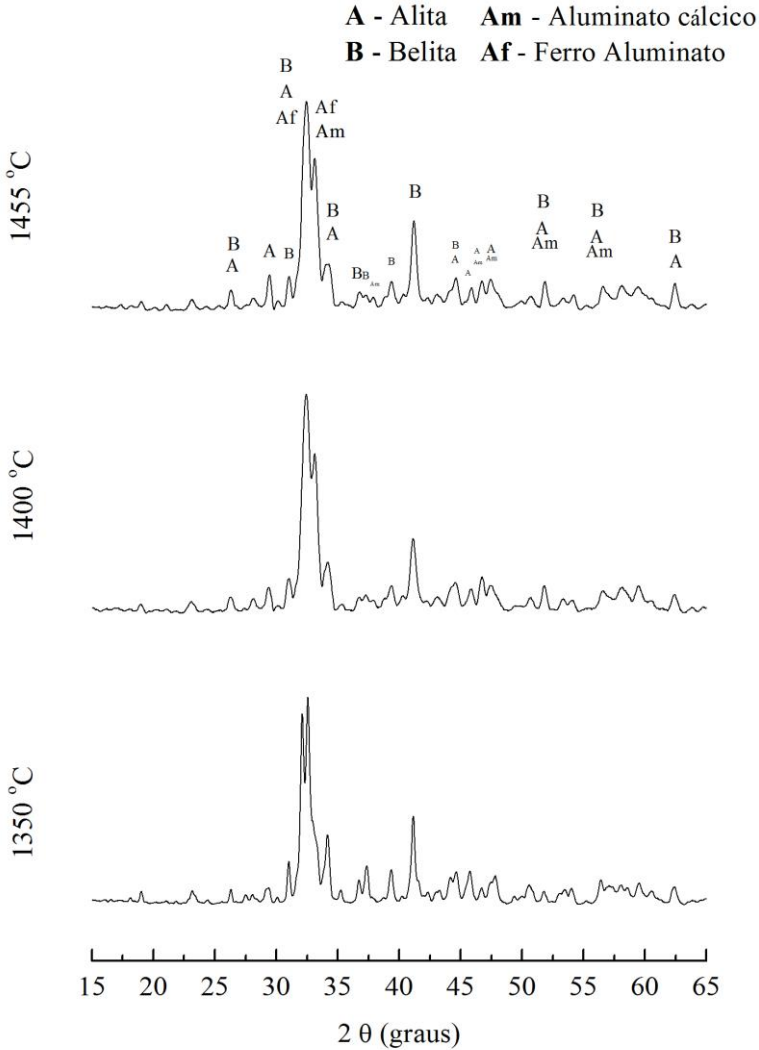
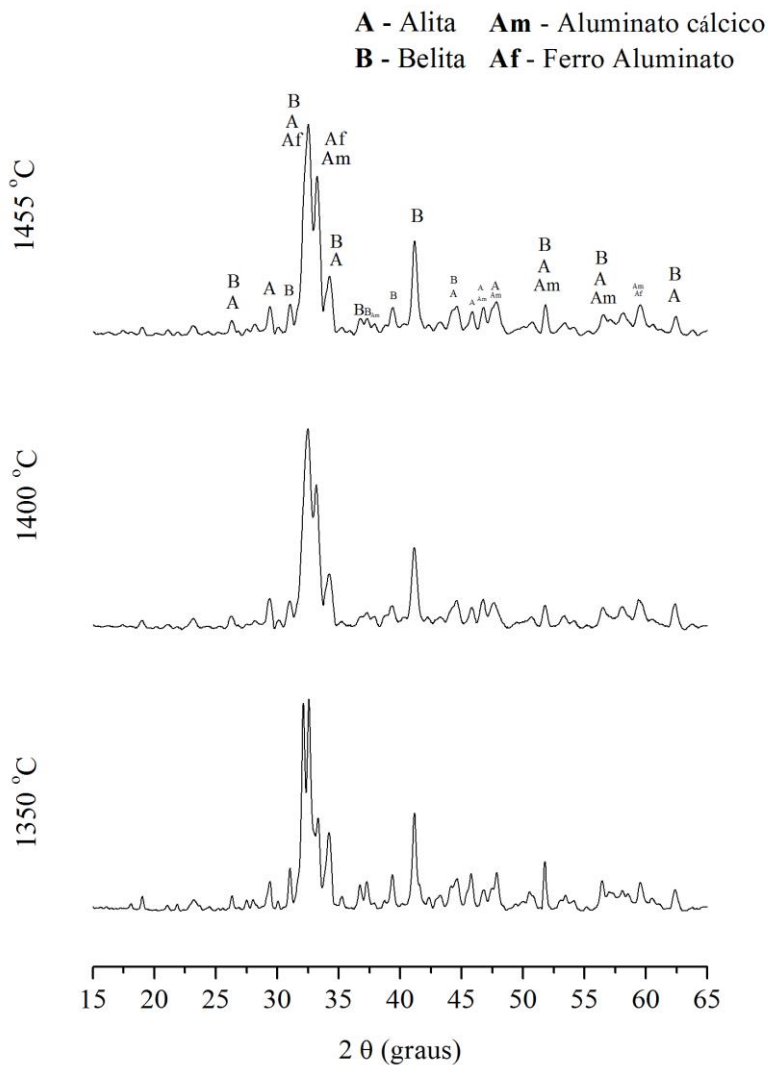


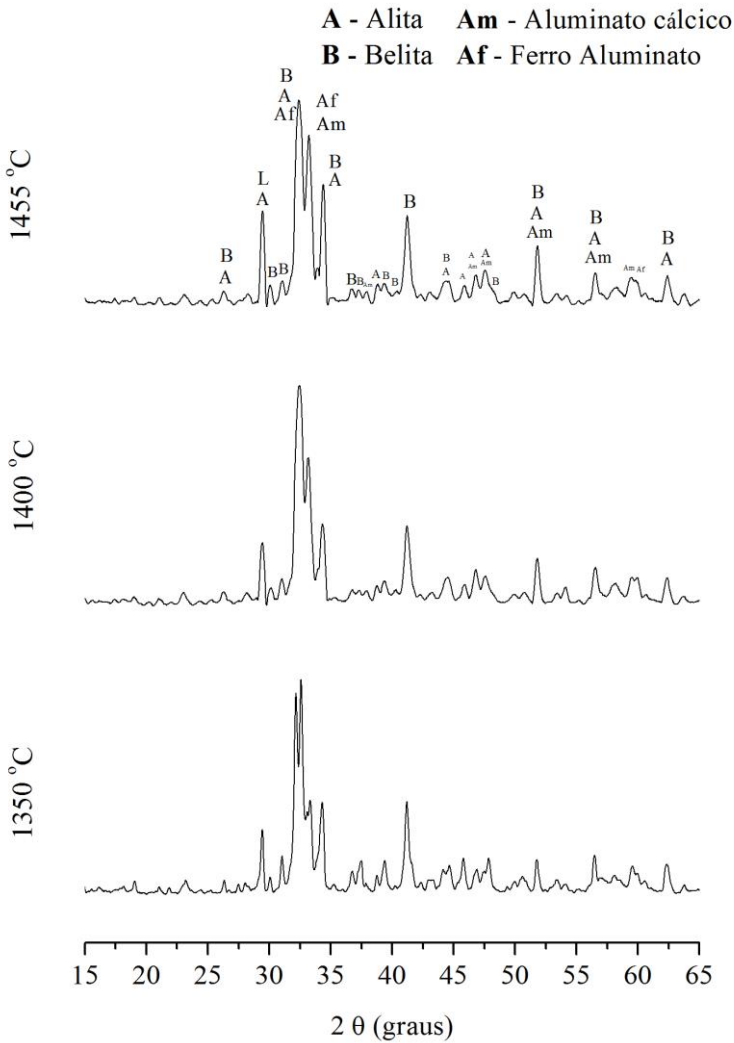


Figura 22 - DRX do ecoclínquer F2 em 1350, 1400 e 1455 °C.



Fonte: DO AUTOR, 2016

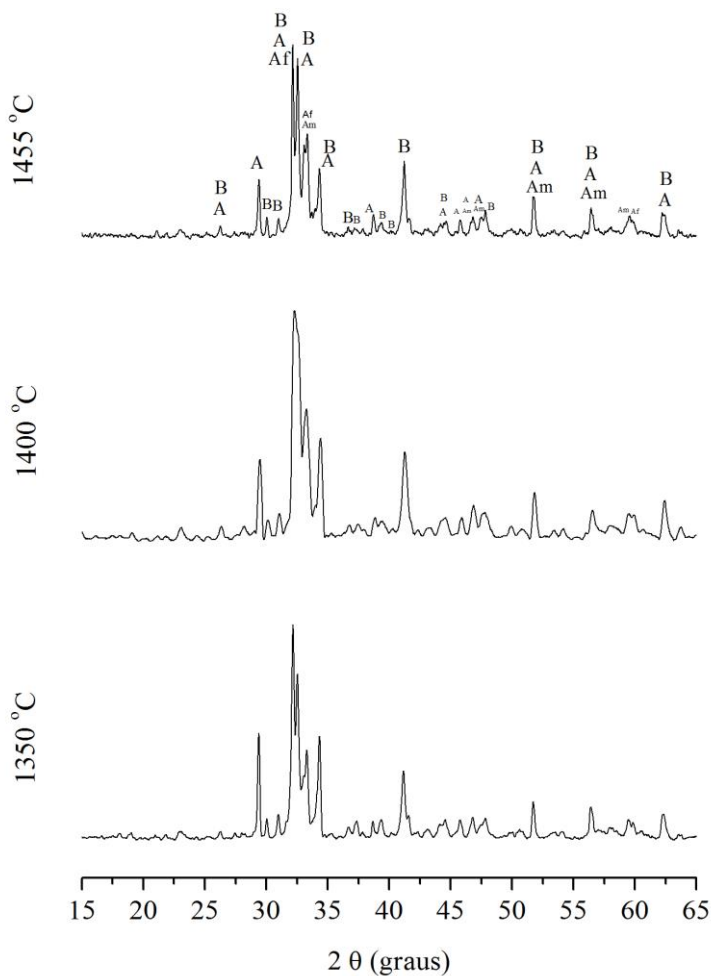
Figura 23 - DRX do ecoclínquer F3 em 1350, 1400 e 1455 °C.



Fonte: DO AUTOR, 2016

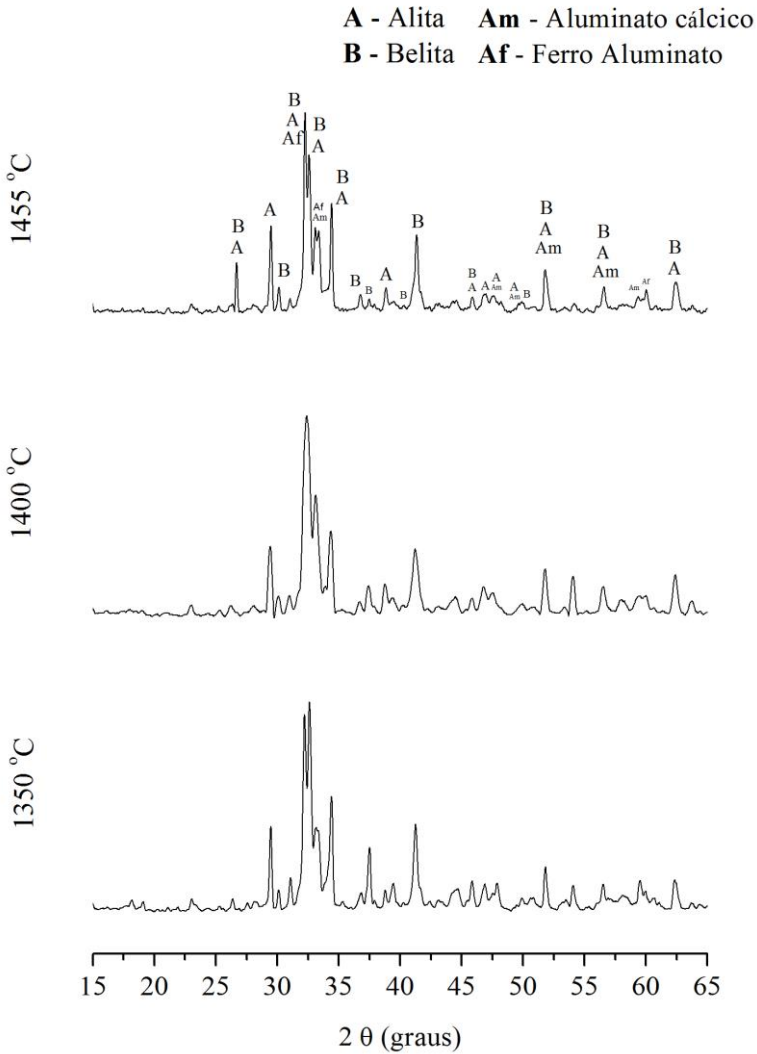
Figura 24 - DRX do ecoclínquer F4 em 1350, 1400 e 1455 °C.

**A** - Alita    **Am** - Aluminato cálcico  
**B** - Belita    **Af** - Ferro Aluminato



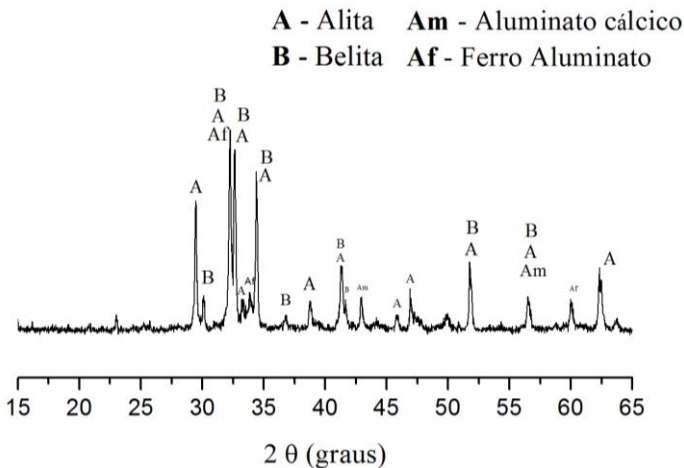
Fonte: DO AUTOR, 2016

Figura 25 - DRX do ecoclínquer F5 em 1350, 1400 e 1455 °C.



Fonte: DO AUTOR, 2016

Figura 26 - DRX do padrão CP I.



Fonte: DO AUTOR, 2016

A quantificação de fases cristalinas em cimentos engloba variadas fases cristalinas e também uma fração amorfa. Essa é determinada no método de Rietveld através da incorporação de uma quantidade conhecida de fluorita na amostra. O resultado da quantificação incluirá um percentual de fluorita diferente do real. A partir desse, calcula-se a fração não identificável da amostra.

Nas amostras analisadas, houve um percentual de fase amorfa que variou de 20 a 48%, sendo estes percentuais bastante sensíveis à variação durante a quantificação.

A amostra de cimento Portland comercial (CP I) apresentou grande quantidade de alita, o que resulta em termos práticos em maior hidratação em menor tempo e, conseqüentemente, maior resistência.

A hidratação dos compostos alita e belita ocorre com velocidades diferentes e seus teores nas amostras são importantes para determinar as propriedades do cimento em cada idade. A alita hidrata muito mais rapidamente que a belita (TAYLOR, 1990). Em 28 dias de hidratação, 70% do  $C_3S$  reage (hidrata), enquanto que apenas 30% do  $C_2S$  completa a hidratação.

Tabela 13 - Fases cristalinas (%) quantificadas pelo método de Rietveld.

<b>Formulação</b>	<b>Alita</b>	<b>Belita</b>	<b>Aluminato</b>	<b>C<sub>4</sub>AF</b>	<b>CaO</b>	<b>Amorfo</b>	<b><math>\chi^2</math></b>
<b>CPI</b>	44,0	20,0	3,0	8,0	<1,0	24,0	4,264
<b>F1</b>	<b>1350</b>	7,0	48,0	6,0	8,0	0,0	4,746
	<b>1400</b>	23,0	36,0	2,0	11,0	0,0	4,692
	<b>1455</b>	2,0	33,0	4,0	14,0	0,0	4,708
<b>F2</b>	<b>1350</b>	6,0	47,0	3,0	10,0	0,0	3,840
	<b>1400</b>	18,0	37,0	13,0	12,0	0,0	6,529
	<b>1455</b>	14,0	34,0	16,0	14,0	0,0	7,791
<b>F3</b>	<b>1350</b>	7,0	32,0	8,0	8,0	0,0	5,935
	<b>1400</b>	40,0	25,0	4,0	11,0	0,0	7,102
	<b>1455</b>	22,0	22,0	9,0	13,0	0,0	6,489
<b>F4</b>	<b>1350</b>	17	25	7	8	0,0	6,052
	<b>1400</b>	26	25	5	10	0,0	5,772
	<b>1455</b>	34	24	8	8	<1,0	4,704
<b>F5</b>	<b>1350</b>	14,0	31,0	8,0	7,0	0,0	6,538
	<b>1400</b>	21,0	21,0	3,0	14,0	0,0	5,502
	<b>1455</b>	34,0	15,0	5,0	15,0	0,0	5,164

Fonte: DO AUTOR, 2016.

A hidratação de qualquer cimento é fortemente dependente também da finura e área superficial específica do material, pois quanto menor o tamanho de partícula e maior a área superficial específica, maior será o contato entre a partícula e a água e mais facilmente ocorrerá o processo de hidratação.

Neste sentido, as amostras utilizadas foram todas passantes em malha menor que 45  $\mu\text{m}$  e a área superficial específica (BET) entre 900 e 2500  $\text{m}^2/\text{Kg}$  (Tabela 14). Os resultados de BET demonstram que as amostras produzidas possuem área superficial específica muito maior do que os padrões exigidos pela NBR 05732 (ABNT, 1991). Estes padrões exigem que o cimento tenha área superficial específica maior que 240, 260 e 280  $\text{m}^2/\text{kg}$  para classes de 25, 32 e 40, respectivamente.

Comparando-se com padrão CP I, apenas F5 – 1350 °C ficou com área superficial específica menor, mas mesmo assim acima do recomendado pela normativa.

Tabela 14 - Área superficial específica (BET) em  $\text{m}^2/\text{kg}$  dos clínqueres preparados.

Formulações	1350 °C	1400 °C	1455 °C
F1	1352	2499	2341
F2	1578	1575	2033
F3	2332	-	2391
F4	1668	1911	1196
F5	936	1964	1926
*CP I		1107	

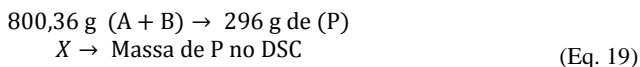
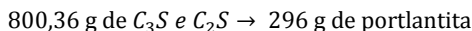
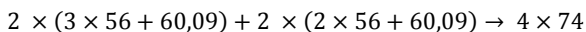
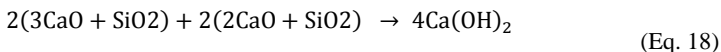
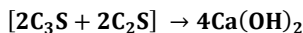
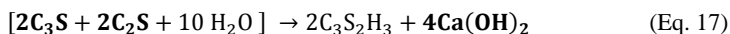
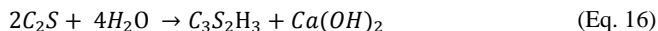
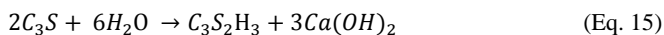
\*Amostra comercial não variando a temperatura.

Fonte: DO AUTOR, 2016.

A hidratação da alita e belita gera, basicamente, os silicatos de cálcio hidratado (C-S-H) e portlantita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Estes compostos hidratados, ao serem submetidos a um aumento de temperatura, irão desidratar. Assim, seus picos de desidratação (ATD), e conseqüente perda de massa (TG), podem ser utilizados para quantificá-los através da relação entre as massas molares da reação de desidratação (TAVARES, 2010).

A quantidade de portlantita presente nas pastas cimentícias pode ser relacionada com os reagentes que a formaram. Estes reagentes são os silicatos cálcicos alita e belita.

Para o cálculo da quantidade de  $C_3S$  e  $C_2S$  a partir da desidroxilação da portlantita formada nas amostras deste trabalho, foi feito inicialmente a soma das duas reações que geram a portlantita (Eq. 15 e 16). A soma resultante é apresentada pela Eq. 17. O balanço entre as massas moleculares dos reagentes  $C_3S$  e  $C_2S$  (A+B) e do produto portlantita (P) é apresentado na Eq. 18 e demonstra que 800,36 g de alita e belita geram 296 g de portlantita. Neste sentido, foi possível relacionar a quantidade de A+B necessária para gerar a massa de P encontrada nos ensaios termogravimétricos (Eq. 19). Com a massa de A+B presente, pôde-se saber teor destas fases na amostra (Eq. 20).



$$X = \text{Massa de (A+B) na amostra}$$

$$\% (A + B) = \frac{\text{Massa de (A+B) na amostra}}{\text{Massa total da amostra}} \quad (\text{Eq. 20})$$

As análises de TG e ATD das formulações hidratadas nas diferentes temperaturas e idades são demonstradas nas Figuras 27, 28 e 29. A Figura 27 mostra os gráficos na idade de 7 dias a 40 °C. Neles pode-se observar que apenas F4 a 1455 °C e F5 apresentaram pico de desidroxilação da portlantita. As formulações F1, F2 e F3 não apresentaram estes picos; entretanto a decomposição dos silicatos



hidratados (C-S-H) entre 120 e 400 °C está evidenciada nestes termogramas. Tais eventos são descritos por Mehta e Monteiro (2005).

Esta ausência dos picos de portlantita em F1, F2 e F3 pode ser explicada pelo maior teor de belita nas amostras, como identificado nas quantificações por Rietveld (Tabela 13). Neste sentido, estas formulações levariam maior tempo para hidratação. As formulações F4 a 1455 °C e F5 (todas), por outro lado, apresentam maior quantidade de alita e atingem, portanto, maior hidratação em 7 dias. Isto explica o aparecimento dos picos de desidroxilação da portlantita nestas formulações. Isto fica evidenciado também na amostra padrão, que tem maior teor de alita em sua composição, apresentando pico de desidroxilação bastante intenso.

As perdas de massa e, conseqüentemente, as quantidades de portlantita presentes nas formulações que apresentaram picos de desidroxilação em 7 dias (Figura 27), estão representadas na Tabela 15. Nela são apresentados, ainda, as quantidades de  $C_3S$  e  $C_2S$  (calculados a partir da quantidade de portlantita presente nas amostras) e os picos de desidratação do C-S-H em F1, F2 e F3.

Os resultados da quantificação mostram maior quantidade de silicatos cálcicos em F5 – 1350 °C (~16%) e quantidades em torno de 8% para as demais amostras quantificadas.

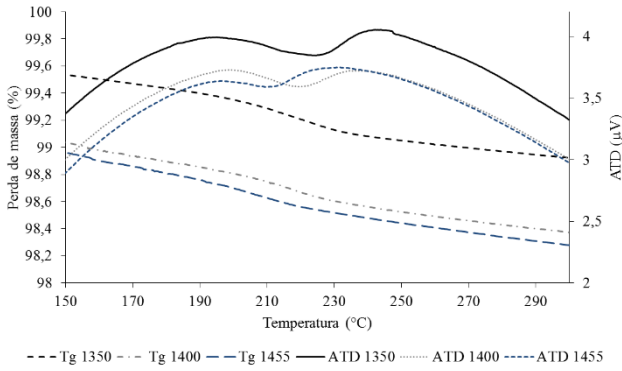
A amostra padrão de CP I apresentou quase 30% de silicatos cálcicos em 7 dias de hidratação a 40 °C, valor próximo ao encontrado em 28 dias de hidratação em temperatura ambiente (~33%) (Tabela 16). Os picos de desidroxilação da portlantita e do CSH em 28 dias de hidratação são representados pela Figura 28.

A hidratação das demais amostras em temperatura ambiente também foi avaliada para a idade de 90 dias. A Figura 29 mostra as análises de TG e ATD das amostras em 90 dias, enquanto a Tabela 17 mostra os picos, quantidades de CSH, portlantita e também dos silicatos de cálcio alita e belita quantificados indiretamente pela quantidade de portlantita formada.

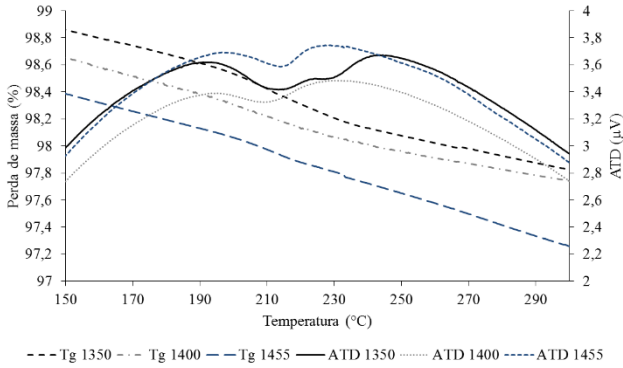
Comparando-se os resultados, pode-se perceber que os picos de portlantita, e conseqüentemente sua quantidade nas amostras, aumentaram de 28 para 90 dias. As formulações com maior teor de belita não apresentaram picos de portlantita e continuaram sua hidratação favorecendo a formação de C-S-H.

As tabelas e gráficos mostram que as quantidades dos compostos hidratados CSH e portlantita aumentaram com o aumento do tempo de hidratação, mas ainda ficaram muito abaixo dos valores de hidratação da amostra padrão comercial.

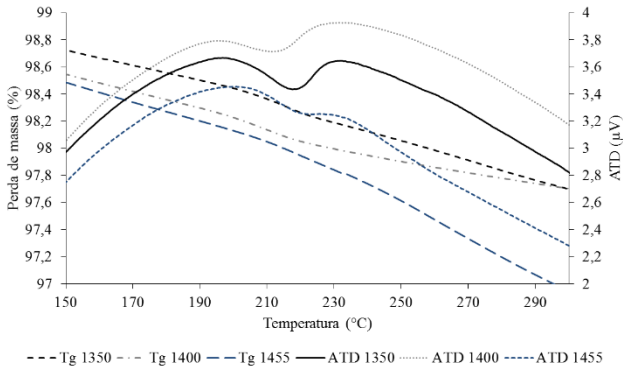
Figura 27 - TG e ATD dos clínqueres hidratados (7 dias a 40 °C).



F1

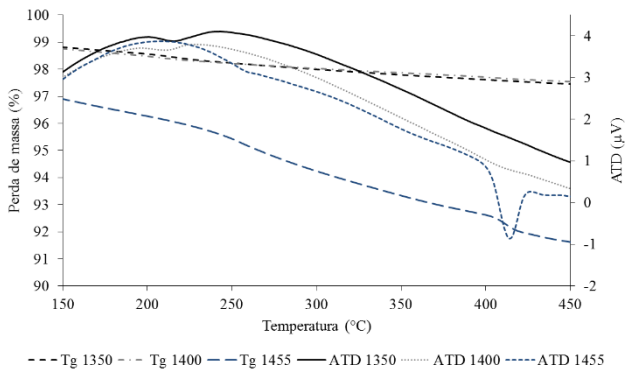


F2

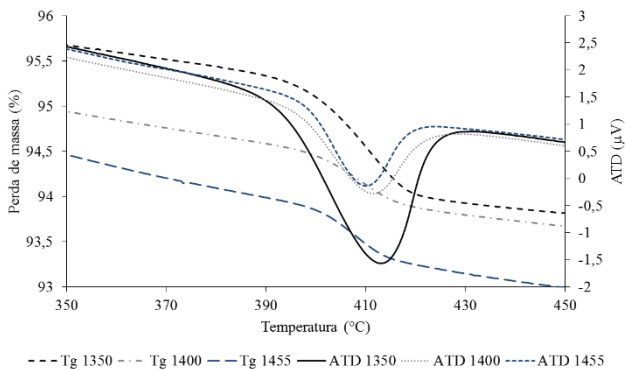


F3

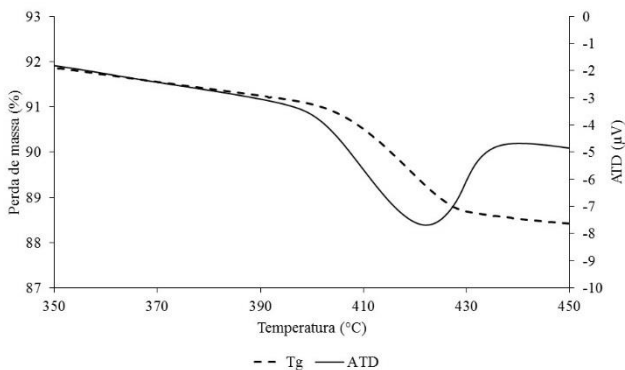
Figura 27 - TG e ATD dos clíniques hidratados (7 dias) (continuação).



F4



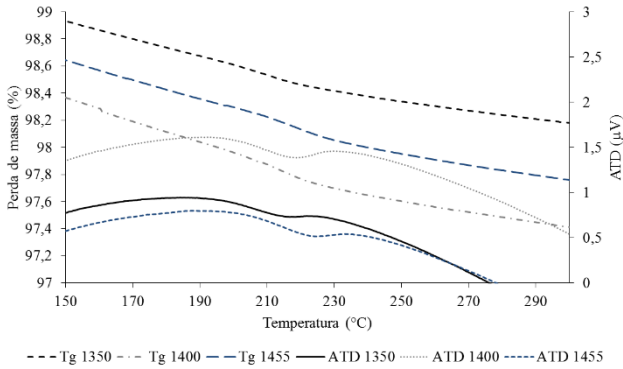
F5



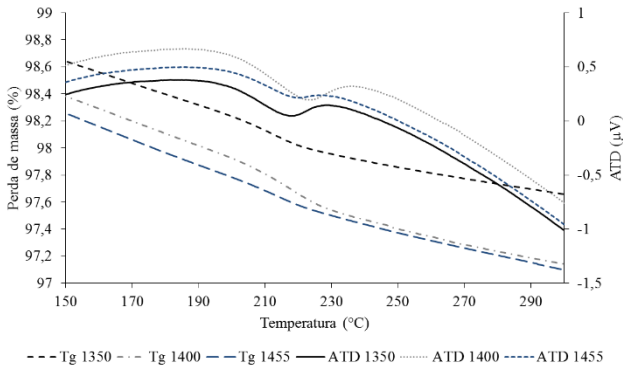
CPI

Fonte: DO AUTOR, 2016.

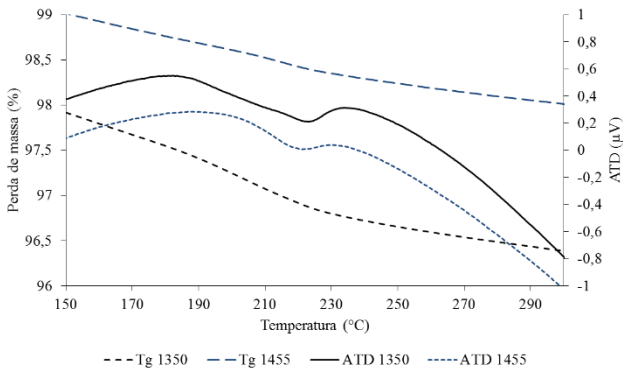
Figura 28 - TG e ATD dos clínqueres hidratados (28 dias).



F1

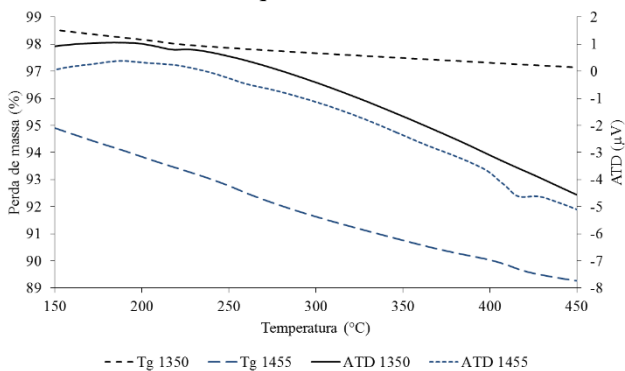


F2

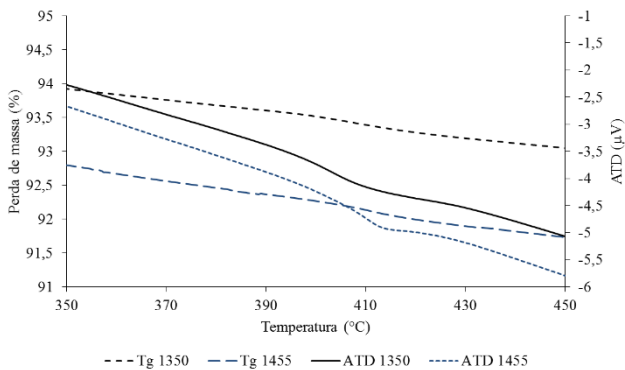


F3

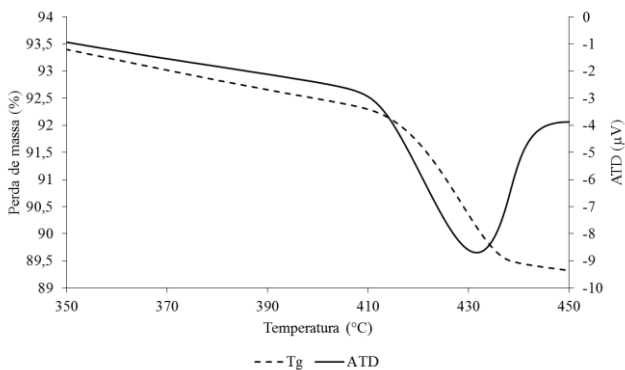
Figura 28 - TG e ATD dos clínqueres hidratados (28 dias) (continuação).



F4



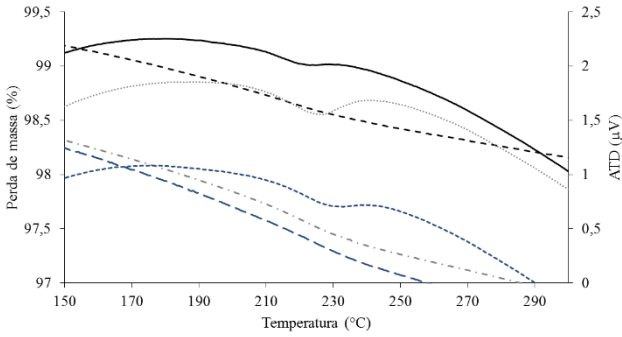
F5



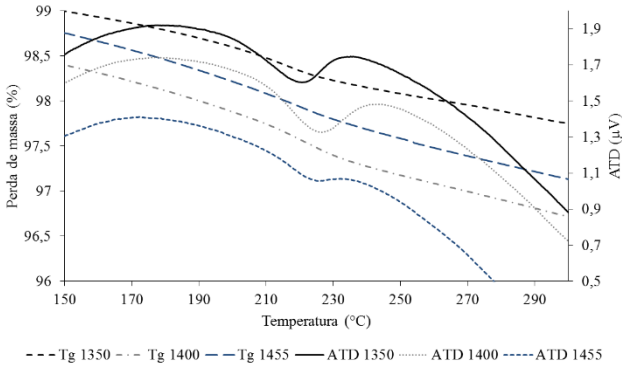
CPI

Fonte: DO AUTOR, 2016.

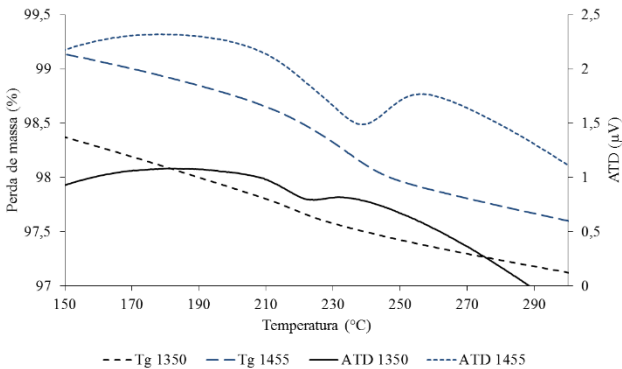
Figura 29 - TG e ATD dos clínqueres hidratados (90 dias).



F1



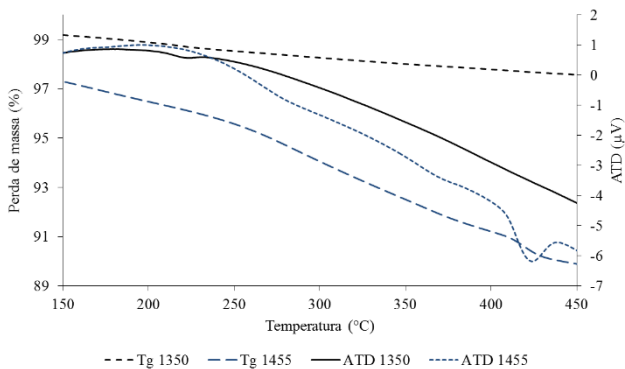
F2



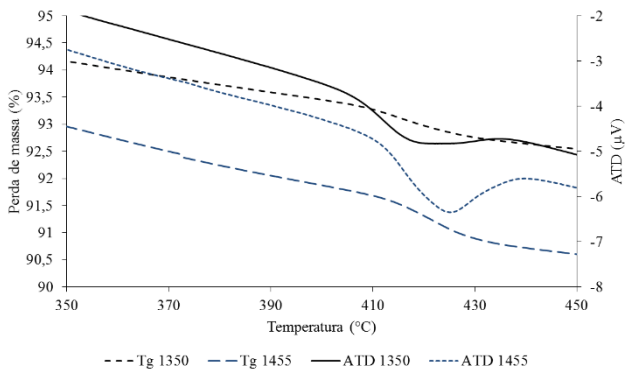
F3

Fonte: DO AUTOR, 2016.

Figura 29 - TG e ATD dos clínqueres hidratados (90 dias) (continuação)



F4



F5

Fonte: DO AUTOR, 2016.

Tabela 15 - Quantificação dos silicatos hidratados a partir das análises de ATD/TG (7 dias).

Formulação	Massa inicial (mg)	Pico (°C)	Perda de massa (mg)	HC/CSH (mg)	HC/CSH (%)	C <sub>3</sub> S+C <sub>2</sub> S (%)
<b>CP I</b>	15,9670	421,49	0,4290	1,7637	11,05	29,87
<b>F1</b>	<b>1350</b>	20,4730	224,34	0,0602	1,1438	-
	<b>1400</b>	18,9390	219,57	0,0424	0,8066	-
	<b>1455</b>	19,1210	211,61	0,0367	0,7026	-
<b>F2</b>	<b>1350</b>	21,3200	209,73	0,0694	1,3193	-
	<b>1400</b>	19,9800	210,42	0,0543	1,0324	-
	<b>1455</b>	17,7560	214,20	0,0443	0,8420	-
<b>F3</b>	<b>1350</b>	22,0500	217,58	0,0592	1,1258	-
	<b>1400</b>	18,4810	212,67	0,0459	0,8731	-
	<b>1455</b>	25,4930	219,52	0,0711	1,3509	-
<b>F4</b>	<b>1350</b>	21,3880	216,21	0,0580	1,1030	-
	<b>1400</b>	22,1380	212,10	0,0411	0,7806	-
	<b>1455</b>	19,7990	413,68	0,1511	0,6212	8,48
<b>F5</b>	<b>1350</b>	16,6930	412,59	0,2478	1,0187	16,50
	<b>1400</b>	16,9530	410,95	0,1300	0,5344	8,52
	<b>1455</b>	15,0000	409,53	0,1141	0,4691	8,46

Fonte: DO AUTOR, 2016.



Tabela 16 - Quantificação dos silicatos hidratados a partir das análises de ATD/TG (28 dias).

Formulação	Massa inicial (mg)	Pico (°C)	Perda de massa (mg)	HC/CSH (mg)	HC/CSH (%)	C <sub>3</sub> S + C <sub>2</sub> S (%)
<b>CPI</b>	16,6540	431,31	0,5072	2,0852	12,52	33,85
<b>F1</b>	<b>1350</b>	15,6090	214,08	0,0309	0,5870	-
	<b>1400</b>	14,6370	218,11	0,0444	0,8444	-
	<b>1455</b>	16,7720	222,68	0,0401	0,7621	-
<b>F2</b>	<b>1350</b>	17,1170	217,18	0,0602	1,1446	-
	<b>1400</b>	16,2970	222,16	0,0707	1,3432	-
	<b>1455</b>	17,5130	217,67	0,0466	0,8864	-
<b>F3</b>	<b>1350</b>	17,0320	222,85	0,0560	1,0640	-
	<b>1455</b>	17,6620	218,86	0,0424	0,8062	-
<b>F4</b>	<b>1350</b>	16,7560	216,98	0,0366	0,6952	-
	<b>1455</b>	16,8490	415,30	0,1096	0,4506	7,23
<b>F5</b>	<b>1350</b>	17,2550	410,11	0,0652	0,2680	4,20
	<b>1455</b>	17,7140	413,51	0,0510	0,2095	3,20

Fonte: DO AUTOR, 2016.

Tabela 17 - Quantificação dos silicatos hidratados a partir das análises de ATD/TG (90 dias).

Formulação	Massa inicial (mg)	Pico (°C)	Perda de massa (mg)	HC/CSH (mg)	HC/CSH (%)	C <sub>3</sub> S+C <sub>2</sub> S (%)	
<b>F1</b>	<b>1350</b>	17,0040	220,20	0,0319	0,6070	3,57	-
	<b>1400</b>	19,5480	225,38	0,1007	1,9143	9,79	-
	<b>1455</b>	15,5080	227,98	0,0814	1,5470	9,98	-
<b>F2</b>	<b>1350</b>	16,4880	219,70	0,0709	1,3480	8,18	-
	<b>1400</b>	16,7090	225,84	0,0959	1,8234	10,91	-
	<b>1455</b>	15,5500	223,34	0,0505	0,9600	6,17	-
<b>F3</b>	<b>1350</b>	15,3110	222,24	0,0425	0,8075	5,27	-
	<b>1455</b>	16,1120	237,38	0,1277	2,4276	15,07	-
<b>F4</b>	<b>1350</b>	17,4620	220,82	0,0381	0,7250	4,15	-
	<b>1455</b>	18,7680	422,29	0,2011	0,8267	4,41	11,91
<b>F5</b>	<b>1350</b>	16,4310	418,15	0,1153	0,4740	2,88	7,80
	<b>1455</b>	15,9870	424,32	0,1623	0,6672	4,17	11,29

Fonte: DO AUTOR, 2016.

Neste sentido, considerando-se os resultados de quantificação das fases cristalinas pelo método de Rietveld e também baseado nas variadas análises térmicas realizadas após hidratação, a amostra F4 – 1455 °C foi selecionada para dar seguimento ao estudo.

Esta escolha baseou-se nas seguintes razões:

- F4 1455 °C apresentou melhor resultado nas quantificações por Rietveld, considerando o maior teor de alita, menor teor de fase amorfa e também melhor refinamento durante a quantificação ( $\chi^2$ );

- F4 1455 °C apresentou maiores teores de silicatos cálcicos nas quantificações por termogravimetria aos 28 dias de hidratação. Esta idade foi escolhida como principal parâmetro, pois no tópico subsequente foram feitos ensaios mecânicos nas idades de 7 e 28 dias;

- F4 é uma das amostras que contém os três resíduos utilizados pelo trabalho e, assim, se poderia confirmar a valorização dos três materiais estudados.

O teor de cloretos, como comentado no referencial teórico e também nas caracterizações iniciais dos resíduos, é um parâmetro problemático na área de obtenção de cimentos, pois cloretos podem causar fenômenos corrosivos quando utilizados em concreto armado. Avaliando-se individualmente cada resíduo presente nas formulações, pode-se perceber que apenas o lodo de ETE esteve acima dos limites recomendados (<0,1%), apresentando valor de 0,13%. Isto teoricamente não foi problema devido a sua baixa participação nas formulações (<3% em peso) e conseqüentemente não ultrapassa o limite previsto em norma.

Ainda assim, para comprovar que o teor de cloretos da formulação F4 1455 °C (selecionada para prosseguir no trabalho) estava abaixo de 0,1%, uma nova análise foi realizada com este clínquer. Os resultados comprovaram o que já era previsto, apresentando valores abaixo de 0,01%, muito abaixo do limite de 0,1% estabelecido por norma.

Outro fator negativo apontado em itens anteriores foi o teor de álcalis ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) que em todas as formulações ficaram acima do limite de 0,6% nas composições químicas teóricas (Tabela 11). Neste sentido uma análise química (FRX) da amostra F4 1455 °C também foi realizada para comprovar as previsões teóricas e comparar com a análise química do padrão CP I. Os resultados são mostrados na Tabela 18. Neles podemos perceber a presença menor de álcalis em F4 1455 °C quando comparado aos valores teóricos de composição química das formulações estudadas (Tabela 11). O padrão CP I também apresentou valor acima do limite de 0,6% (0,96%) e não muito menor que o do ecoclínquer F4 1455 °C (1,58%), o que reflete que os ecoclínqueres produzidos não estão tão distantes dos comerciais neste parâmetro.

Tabela 18 – Composição química (FRX) de F4 1455 °C e CP I

Óxidos	F4 1455 °C	CP I
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,77	3,43
CaO	60,32	65,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,21	3,62
K <sub>2</sub> O	0,44	0,83
MgO	1,31	4,7
MnO	0,2	0,1
Na <sub>2</sub> O	1,14	0,13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,98	0,12
SiO <sub>2</sub>	22,70	19,5
TiO <sub>2</sub>	0,23	0,31
BaO	0,09	<0,1
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,1	<0,1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,1	<0,1
PbO	<0,1	<0,1
SrO	0,16	<0,1
ZnO	<0,1	<0,1
ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	<0,1	<0,1
*Perda ao Fogo	4,38	1,31

\*1000 °C por 1h.

Fonte: DO AUTOR, 2016.

### 5.3 OBTENÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DO ECOCIMENTO

A funcionalização do Ecocimento em argamassas com a formulação F4 1455 °C foi obtida utilizando-se três partes de areia normalizada e uma do Ecocimento, como demonstrado na metodologia. A fim de comparação, também se procedeu com a funcionalização do padrão CP I estudado neste trabalho. A quantidade de materiais utilizados foi baseada na NBR 7215 (ABNT, 1996), assim como a relação água/cimento de 0,48. Para o padrão de cimento Portland foi utilizada a

relação a/c indicada pela norma, porém com o Ecocimento foi utilizada uma relação maior (0,75) para obter a mesma trabalhabilidade do CP I.

No presente trabalho, a argamassa padrão obteve espalhamento de 81,5 % (Tabela 19) com a relação a/c de 0,48. Ao fazer o mesmo procedimento para a argamassa com Ecocimento, verificou-se que a amostra não obteve trabalhabilidade, tendo-se dificuldade até para realizar o ensaio (Figura 30). Buscando-se trabalhabilidade compatível entre as duas amostras estudadas, aumentou-se a quantidade de água adicionada na argamassa com Ecocimento, elevando-se a relação a/c para 0,75 e obtendo-se trabalhabilidade de 78,5 %, resultado próximo do encontrado com o padrão (81,5%) (Tabela 19).

Tabela 19 - Ensaio de consistência ao espalhamento.

Argamassa	a/c	Diâmetro médio (mm)	Espalhamento (%)
Com Ecocimento	0,75	178,5	78,5
Com Padrão CPI	0,48	181,5	81,5

Fonte: DO AUTOR, 2016.

Figura 30 - Ensaio de trabalhabilidade nas argamassas (a/c = 0,48)



Padrão



Ecocimento

Fonte: DO AUTOR, 2016.

As propriedades mecânicas dos corpos de prova foram avaliadas em ensaios de compressão aos 7 e 28 dias (Tabela 20).

Tabela 20 - Propriedades mecânicas (MPa) dos corpos de prova.

<b>Corpo de prova</b>	<b>Ecocimento</b>	<b>Padrão</b>
7 dias (1)	16,44	33,32
7 dias (2)	14,92	33,71
7 dias (3)	16,67	28,48
Média	16,01	31,84
Desvio Padrão	0,95	2,91
28 dias (1)	15,94	43,08
28 dias (2)	20,00	42,68
28 dias (3)	25,75	43,37
Média	20,56	43,04
Desvio Padrão	4,93	0,35

Fonte: DO AUTOR, 2016.

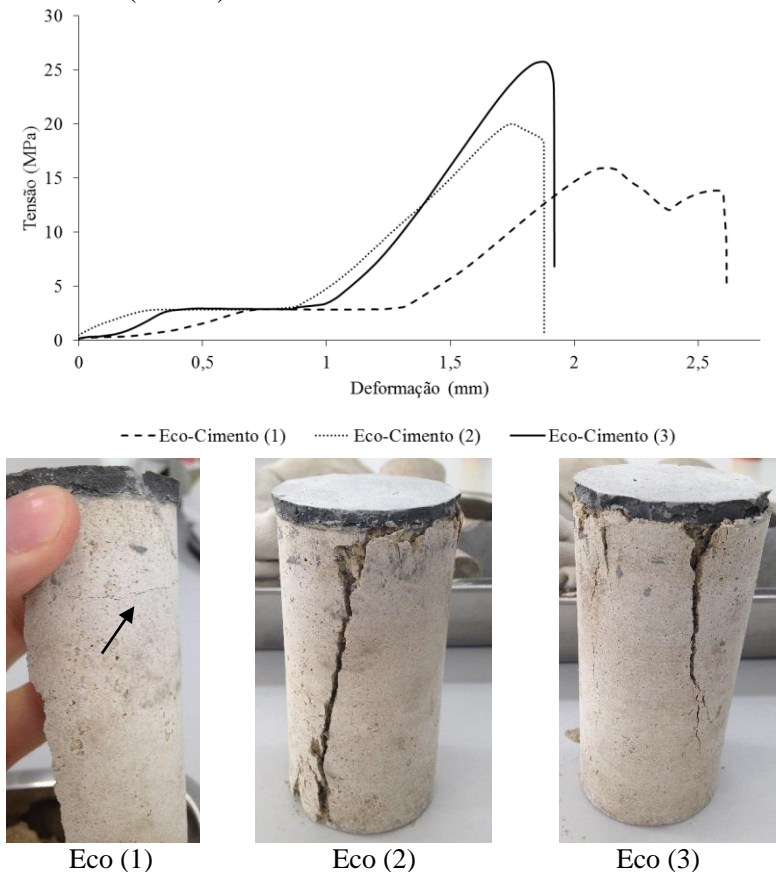
Os resultados de compressão mecânica para os corpos de prova obtidos com o Ecocimento atingiram valor médio de ~16 MPa, quase metade do que atingiu o padrão de CP I (~32 MPa).

Aos 28 dias, a média de resistência mecânica dos corpos de prova padrão foi de ~43 MPa, enquanto que o Ecocimento atingiu em média ~21 MPa, mantendo-se a mesma tendência da idade de 7 dias.

Os resultados aos 7 dias mostraram pouca variabilidade entre as amostras do Ecocimento em comparação aos 28 dias, com desvios padrão de 0,95 e 4,93 respectivamente. As amostras padrão mostraram comportamento contrário, obtendo-se melhor reprodutibilidade aos 28 dias. Ao analisar melhor as resistências atingidas pelo Ecocimento aos 28 dias, percebe-se que o corpo de prova Ecocimento 28 dias (1) ficou muito abaixo do esperado, obtendo-se resultado pior que aos 7 dias de hidratação. Nesta amostra especificamente, pode-se perceber que uma trinca paralela a base da amostra foi originada durante o ensaio e a curva tensão x deformação dos corpos de prova (Figura 31) comprova que esta amostra demonstrou comportamento diferente das demais, comprometendo o resultado desse corpo de prova.

Todos os demais corpos de prova apresentaram curva de tensão x deformação semelhantes, sempre com rupturas na diagonal (Figura 31), caracterizando-as como tipo E cisalhada (ABNT, 2007).

Figura 31 - Gráfico de tensão x deformação e amostras rompidas do Ecocimento (28 dias).



Fonte: DO AUTOR, 2016.

Os resultados de compressão mecânica obtidos neste estudo podem ainda ser relacionados com a NBR 5739 (ABNT, 2007), a qual determina os limites inferiores 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. Estatisticamente, não há evidências para enquadrar o Ecocimento em alguma destas classes, porém o corpo de prova a 28 dias (3) ultrapassou o limite inferior de 25 MPa, o que demonstra que novos corpos de prova podem ser obtidos, inclusive com melhoria no seu processamento, para se obter comprovação estatística (aumento de confiabilidade nos resultados) e enquadramento deste Ecocimento em

uma das classes da NBR 5739 (ABNT, 2007). Ainda assim, em se tratando de uma valorização de resíduos, estes resultados são bastante positivos quando comparados com trabalhos semelhantes utilizando diferentes materiais tratados tradicionalmente como resíduos (Tabela 21).

Tabela 21 - Resultados de compressão mecânica (MPa) com outros Ecocimentos.

<b>Resíduos</b>	<b>a/c</b>	<b>7 dias</b>	<b>28 dias</b>	<b>Autores</b>
Papel e celulose	0,72	6,08	16,38	Buruberry et al. (2015)
Lodos de ETE	0,4	15,41	23,33	Raupp-Pereira et al. (2008)
Papel e celulose	0,75	16,01	20,56	Do Autor (2016)

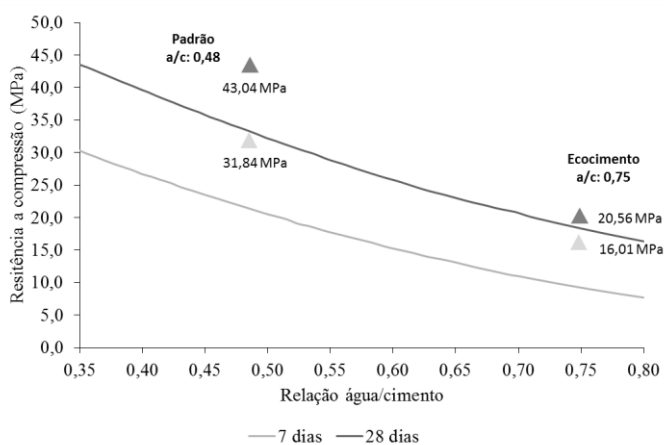
Fonte: DO AUTOR, 2016.

Outro fator importante de se destacar é a quantidade de água adicionada nas argamassas com Ecocimento, muito maior que a utilizada no padrão, aumentando a relação a/c de 0,48 para 0,75. A relação a/c é determinante para as propriedades mecânicas, pois quanto maior a quantidade de água adicionada no momento do amassamento, maior será a porosidade gerada e, conseqüentemente, menor os valores de resistência mecânica das amostras.

A curva de Abrams (Figura 32) relaciona a resistência mecânica com as relações a/c. Nela podemos observar os valores teóricos de resistência mecânica aos 7 e 28 dias de hidratação nas diferentes relações a/c, além dos valores médios de resistência mecânica das argamassas padrão e com ecocimento. Neste sentido, percebe-se que estes valores superam os da curva teórica em suas respectivas relações a/c, demonstrando que se as argamassas com ecocimento tivessem a mesma relação a/c do padrão, teríamos valores de resistência mecânicas mais próximos dos obtidos com a argamassa de referência. O uso de aditivos (plastificantes) que melhorem a trabalhabilidade deste material, portanto, poderia diminuir consideravelmente a quantidade de água adicionada e melhorar as propriedades mecânicas dos corpos de prova obtido com Ecocimento.



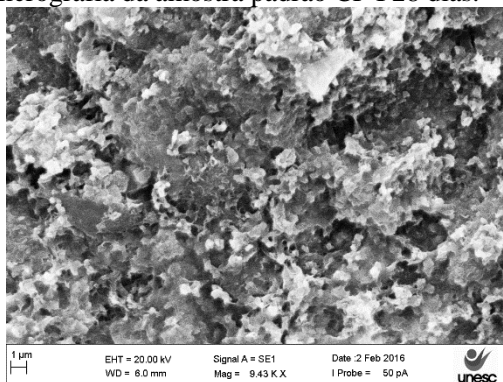
Figura 32 – Curva de Abrams para cimentos CP I nas idades de 7 e 28 dias



Fonte: Adaptado de MEHTA; MONTEIRO, 2005.

As porosidades das amostras podem ser vistas nas micrografias de MEV (Figura 33), onde as regiões mais escuras demonstram estes vazios no material. Ainda na Figura 33 pode-se perceber a dispersão de partículas de portlandita na matriz de C-S-H.

Figura 33 - Micrografia da amostra padrão CP I 28 dias.



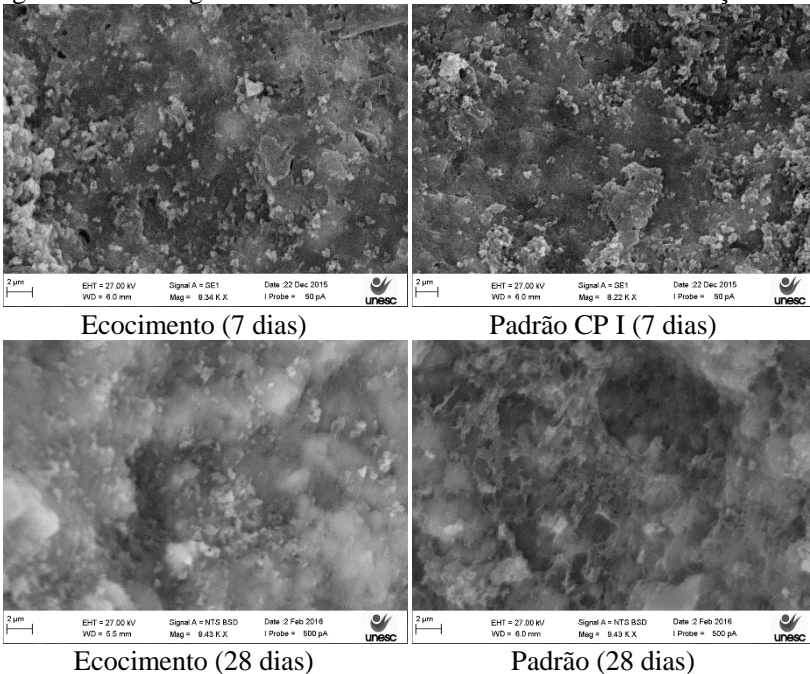
Fonte: DO AUTOR, 2016.

Comparando-se as micrografias das argamassas com Ecocimento e do padrão CP I com 7 dias de hidratação, não é possível notar

significativa diferença entre as microestruturas dos materiais, ainda que o padrão tenha alcançado resistência maior que o Ecocimento (Figura 34). Já as micrografias com 28 dias de hidratação mostram o padrão CP I com uma microestrutura mais desenvolvida que a do Ecocimento. Além disso, em comparação com as imagens obtidas com 7 dias, apresenta filamentos de C-S-H mais desenvolvidos, que se refletiu positivamente nos resultados mecânicos.

Para avaliar a periculosidade do produto e também a inertização dos resíduos estudados, se fez ensaios de lixiviação com as amostras rompidas das argamassas com Ecocimento. Os resultados são demonstrados na Tabela 22 e indicam que todos os parâmetros analisados ficaram abaixo dos limites especificados por norma, caracterizando o Ecocimento como não tóxico e não perigoso.

Figura 34 - Micrografias das amostras com 7 e 28 dias de hidratação.



Fonte: DO AUTOR, 2016.

Um outro parâmetro importante para se analisar é o pH do cimento, já que na caracterização dos resíduos a lama de cal apresentou valores

acima dos limites e foi caracterizado como corrosivo – Classe I (perigoso). É fato que cimentos tem um pH alto e isto ajuda inclusive na sua durabilidade, evitando assim fenômenos corrosivos. Neste sentido, o Ecocimento apresentou elevado pH (11,45), como já era esperado, mas mesmo assim não ultrapassou o limite de 12,5 previsto na NBR 10004 (ABNT, 2004a), caracterizando-o como não corrosivo e, conseqüentemente, não perigoso. Estes resultados demonstram viabilidade ambiental e valorizam ainda mais a proposta de reciclagem destes materiais.

Tabela 22 - Ensaio de lixiviação da argamassa com Ecocimento.

<b>Parâmetros (mg/L)</b>	<b>VR</b>	<b>Ecocimento</b>
Arsênio	1,0	<0,01
Bário	70,0	0,38
Cádmio	0,5	<0,005
Chumbo	1,0	<0,01
Cromo total	5,0	1,25
Fluoreto	150,0	0,23
Mercúrio	0,1	NA
Prata	5,0	<0,01
Selênio	1,0	<0,01

VR: Valor recomendado; NA: Não analisado.

Fonte: DO AUTOR, 2016.



## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi estudado a reciclagem dos resíduos do setor de papel e celulose na obtenção de Ecoclínquer e na funcionalização deste produto em argamassas cimentícias.

Os resultados obtidos mostraram que é possível se obter clínqueres a partir dos resíduos do setor de papel e celulose, tanto do ponto de vista técnico quanto ambiental.

As caracterizações dos resíduos lama de cal, lodo de ETE e cinzas de biomassa demonstraram que estes materiais podem ser utilizados para obtenção de clínqueres, pois possuem os principais componentes necessários a clinquerização ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  e  $CaO$ ).

Os difratogramas de raios X dos clínqueres obtidos identificaram as principais fases cristalinas comumente encontradas nos cimentos comerciais e no padrão CP I utilizado no presente trabalho. As quantificações das fases cristalinas pelo método de Rietveld e as análises térmicas confirmaram as deduções das equações de Bogue, apresentando maior teor de alita em F5 e belita em F1.

A funcionalização do Ecocimento em argamassas foi realizada com a amostra F4 1455 °C e apresentou resultados satisfatórios comparado a normas vigentes e trabalhos semelhantes citados na literatura, viabilizando a valorização destes resíduos.

Ainda assim, estudos de durabilidade do produto obtido, ou mesmo ajustes composicionais para reduzir a quantidade de álcalis, são necessários para se evitar reações expansivas indesejáveis (álcali-agregado) no produto gerado. É fato também, que os altos volumes de produção na indústria cimenteira inviabilizariam a produção de um Ecocimento única e exclusivamente feito com resíduos, como é demonstrado neste trabalho. O Ecocimento aqui produzido por si só já apresenta características favoráveis para a indústria cimentícia e a adição destes resíduos no processo de clinquerização pode e deverá ser considerada como alternativa, juntamente com as matérias-primas comerciais, melhorando-se ainda mais as suas propriedades e atenuando o teor álcalis.

Do ponto de vista ambiental, tem-se resíduos não perigosos (Lodo de ETE e cinzas) e perigosos (Lama de cal) que ao sofrerem o processo de clinquerização resultam em um produto não perigoso.

Os empecilhos e dificuldades desse processo seria utilizar um resíduo que em determinados lotes apresenta pH elevado e perante a legislação vigente é classificado como perigoso. Isto pode causar alguns

problemas burocráticos durante o licenciamento perante o órgão ambiental.

A maneira usual e normalmente utilizada seria licenciar estes três resíduos para utilização no processo de clínquerização, porém esta instabilidade do pH da lama de cal, poderia criar entraves burocráticos durante o rito de licenciamento.

Uma alternativa interessante seria fazer uma pré-mistura dos três resíduos já na indústria papeleira antes de enviar para uma possível cimenteira. Isto perante o órgão ambiental geraria uma nova etapa no processo, necessitando apenas de uma licença desta nova etapa. Esta nova etapa de pré mistura dos resíduos reduziria o pH e a umidade da farinha resultante, além de mudar as demais características físicas e químicas do produto. Neste sentido, não temos mais resíduos e sim um subproduto que será utilizado na indústria cimenteira. Esta farinha poderia ser então licenciada junto ao órgão ambiental como um novo subproduto e o processo burocrático seria facilitado.

Além do ponto de vista técnico e ambiental, um amplo estudo de viabilidade econômica deverá complementar o estudo de valorização, definindo a cimenteira parceira, transporte do material, quantidades envolvidas e demais especificidades.

O trabalho desenvolvimento e aplicação de Ecoclínquer obtido a partir de resíduos do setor de papel e celulose demonstra viabilidade técnica e ambiental para reciclagem destes materiais, necessitando apenas ajustes composicionais e processuais, sempre em busca da melhoria contínua e uma produção mais limpa.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho mostrou resultados promissores para a valorização dos resíduos do setor de papel e celulose na obtenção de clínqueres. Melhorias de processamento e novos experimentos são interessantes para o prosseguimento da pesquisa, como os citados a seguir:

- Avaliar a trabalhabilidade do Ecocimento com diferentes aditivos buscando atenuar a relação a/c e assim melhorar as propriedades mecânicas do produto obtido;

- Na linha de aditivos, pode-se preparar adjuvantes de trabalhabilidade através de combinações de lodo ETE e compostos iônicos funcionais com ação dispersante/tensoativa na superfície das partículas cimentícias, alterando a tensão superficial do meio líquido (relação sólido-água-ar) e aumentando a trabalhabilidade tanto no estado fresco, como na hidratação/estágio de endurecimento;

- Trabalhar com outros lotes de resíduos, buscando identificar possíveis variações nas composições químicas destes materiais;

- Fazer maiores quantidades de corpos de prova, buscando comprovação estatística para enquadrar o Ecocimento produzido em umas das classes da NBR 5739 (ABNT, 2007);

- Estudar melhor a durabilidade do Ecocimento, já que os altos teores de álcalis encontrado nas amostras podem favorecer reações álcali-agregado, expandindo o cimento e reduzindo sua durabilidade;

- Avaliar a viabilidade econômica do processo de valorização destes materiais, incluindo os custos com a logística, produção e também a parceria com cimenteiras que se interessem na produção destes Ecoclínqueres.





## REFERÊNCIAS

- ABNT. NBR 5732 - Cimento Portland comum, 1991.
- ABNT. NBR 7215 - Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. 1996.
- ABNT. NBR 10004 - Resíduos sólidos - Classificação. 2004a.
- ABNT. NBR 10005 - Procedimento para obtenção de lixiviado de resíduos sólidos, 2004b.
- ABNT. NBR 10006 - Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, 2004c.
- ABNT. NBR 5739 - Concreto - Ensaio de compressão de corpos cilíndricos, 2007.
- ABRELPE. Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2014. [s.l.: s.n.].
- ALMEIDA, H. C. et al. Composição química de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose (DREGS). **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1669–1672, 2007.
- AMN. NM 50:1996 - Agregados para concreto - Determinação de sais, cloretos e sulfatos solúveis, 1996.
- AMN. NM 16:2004 - Cimento Portland - Análise Química - Determinação de anidrido sulfúrico, 2004.
- ASTM. ASTM C 150-97 - Standard Specification for Portland Cement. [s.l.: s.n.].
- BAPTISTA, J. P.; SILVA, R. F. Diagramas de fases. Aveiro: [s.n.].
- BARRETTO, V. C. DE M. Resíduos de indústria de celulose e papel na fertilidade do solo e no desenvolvimento de eucalipto. [s.l.] UNESP, 2008.
- BATTAGIN, A. F. Cimento Portland. In: ISAIAS, G. C. (Ed.). **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011.
- BAYR, S.; RINTALA, J. Thermophilic anaerobic digestion of pulp and paper mill primary sludge and co-digestion of primary and secondary sludge. **Water Research**, v. 46, n. 15, p. 4713–4720, 2012.
- BERRA, M.; MANGIALARDI, T.; PAOLINI, A. E. Reuse of woody biomass fly ash in cement-based materials. **Construction and Building Materials**, v. 76, p. 286–296, 2015.
- BRACELPA. Estatística. In: Publicação mensal. São Paulo: BRACELPA,

2014.

BRANCO, S. B. et al. Atributos químicos do solo e lixiviação de compostos fenólicos após adição de resíduo sólido alcalino Chemical attributes of soil and leaching of phenolic compounds after addition of alkaline solid residue. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 1, n. 49, p. 543–550, 2013.

BURUBERRI, L. H. **Uso de lamas e cinzas da indústria da celulose em clínquer**. [s.l.] Universidade de Aveiro (Mestrado), 2014.

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.

CABRAL, F. et al. Use of pulp mill inorganic wastes as alternative liming materials. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 8294–8298, 2008.

CABRAL, F.; VASCONCELOS, E. The value, use, and environmental impacts of pulp-mill sludge additions to forest and agricultural lands in Europe. **Environmental Rev.**, v. 6, n. Amberger 1990, p. 55–64, 1998.

CASTRO, F. et al. Utilisation of pulp and paper industry wastes as raw materials in cement clinker production. **International Journal of Materials Engineering Innovation**, v. 1, n. 1, p. 74, 2009.

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.

CHEN, H. et al. Economic evaluation of the conversion of industrial paper sludge to ethanol. **Energy Economics**, v. 44, p. 281–290, 2014.

DEMIR, I.; BASPINAR, M. S.; ORHAN, M. Utilization of kraft pulp production residues in clay brick production. **Building and Environment**, v. 40, n. 11, p. 1533–1537, 2005.

ESTEVEZ, T. C. et al. Use of biomass fly ash for mitigation of alkali-silica reaction of cement mortars. **Construction and Building Materials**, v. 26, n. 1, p. 687–693, 2012.

FAN, Z. et al. Conversion of paper sludge to ethanol in a semicontinuous solids-fed reactor. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 26, n. 2, p. 93–101, 2003.

FERNÁNDEZ-DELGADO JUÁREZ, M.; GÓMEZ-BRANDÓN, M.; INSAM, H. Merging two waste streams, wood ash and biowaste, results in improved composting process and end products. **Science of The Total**

**Environment**, v. 511, p. 91–100, abr. 2015.

FRÍAS, M.; RODRÍGUEZ, O.; SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I. Paper sludge, an environmentally sound alternative source of MK-based cementitious materials. A review. **Construction and Building Materials**, v. 74, p. 37–48, 2015.

FURLANI, E. et al. Sintering and characterisation of ceramics containing paper sludge, glass cullet and different types of clayey materials. **Ceramics International**, v. 37, n. 4, p. 1293–1299, 2011.

GALLARDO, F. et al. Use of Sludge From Kraft Mill Wastewater Treatment As Improver of Volcanic Soils: Effect on Soil Biological Parameters. **Revista de la ciencia del suelo y nutrición vegetal**, v. 10, n. 1, p. 48–61, 2010.

GALLARDO, F. et al. Effect of pulp mill sludge on soil characteristics, microbial community and vegetal production of *Lolium Perenne*. **Journal of Environmental Management**, v. 95, n. SUPPL., p. S193–S198, 2012.

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

GARCÍA, R. et al. The pozzolanic properties of paper sludge waste. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 7, p. 1484–1490, 2008.

GEA, T.; ARTOLA, A.; SÁNCHEZ, A. Composting of de-inking sludge from the recycled paper manufacturing industry. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1161–1167, 2005.

GUERRERO, A.; GOÑI, S.; ALLEGRO, V. R. Durability of class C fly ash belite cement in simulated sodium chloride radioactive liquid waste: Influence of temperature. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 1099–1102, 2009.

HACKETT, G. A. ; EASTON, C. A.; DUFF, S. J. . Composting of pulp and paper mill fly ash with wastewater treatment sludge. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 3, p. 217–224, 1999.

HE, J.; LANGE, C. R.; DOUGHERTY, M. Laboratory study using paper mill lime mud for agronomic benefit. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 87, n. 6, p. 401–405, 2009.

IBA. **Indústria Brasileira de Árvores**. Brasília: IBA, 2014.

INGERSLEV, M. et al. Effects of wood chip ash fertilization on soil chemistry in a Norway spruce plantation on a nutrient-poor soil. **Forest Ecology and Management**, v. 334, p. 10–17, 2014.

IPT. Areia Normal Brasileira. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.ipt.br/solucoes/255.htm>>. Acesso em: 15 jan. 2016.

JIA, Y.; MAURICE, C.; ÖHLANDER, B. Effect of the alkaline industrial residues fly ash, green liquor dregs, and lime mud on mine tailings oxidation when used as covering material. **Environmental Earth Sciences**, v. 72, n. 2, p. 319–334, 2013.

JOHN, V. M. Cimento - Produção mundial pode dobrar sem aumentar CO2. Disponível em: <<http://www.poli.usp.br/pt/comunicacao/noticias/arquivo-de-noticias/1200-cimento-producao-mundial-pode-dobrar-sem-aumentar-co2.html>>. Acesso em: 29 dez. 2015.

JORDAN, M.; RODRIGUEZ, E. Effect of solid residues from the cellulose industry on plant growth. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 167, n. 3, p. 351–356, 2004.

KALUŽA, L. et al. The re-use of Waste-Activated Sludge as part of a “zero-sludge” strategy for wastewater treatments in the pulp and paper industry. **Bioresource Technology**, v. 151, n. 2014, p. 137–143, jan. 2014.

KUROLA, J. M. et al. Wood ash for application in municipal biowaste composting. **Bioresource technology**, v. 102, n. 8, p. 5214–5220, 2011.

LIN, Y. et al. Kinetic study of mesophilic anaerobic digestion of pulp & paper sludge. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 12, p. 4862–4867, 2011.

LU, L.-A. et al. High-rate composting of barley dregs with sewage sludge in a pilot scale bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 7, p. 2210–2217, 2008.

MACHADO, C. C. et al. Caracterização Tecnológica De Misturas Solo-Grits Para Pavimentos De Estradas Florestais : Influência Do Tratamento Térmico Do Grits Na Resistência Mecânica Das Misturas 1 Technological Characterization of Soil-Grits Mixtures for Forest Road Pavements : I. **R. Árvore**, v. 31, p. 487–494, 2007.

MAGALHÃES, A. G. DE. Caracterização e análise macro e microestrutural de concretos fabricados com cimentos contendo escórias de alto-forno. [s.l.] UFMG, 2007.

MAHMOUDKHANI, M.; RICHARDS, T.; THELIANDER, H. RECYCLING OF SOLID RESIDUES TO THE FOREST Experimental and Theoretical Study of the Release of Sodium from Lime Mud and Green Liquor Dregs Aggregates. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 82, n. B3, p. 230–237, 2004.

MÄKITALO, M. **Green Liquor Dregs as Sealing Layer Material to Cover Sulphidic Mine Waste Deposits.** [s.l.] Luleå University of Technology (Tese), 2012.

MANSKINEN, K.; NURMESNIEMI, H.; PÖYKIÖ, R. Total and extractable non-process elements in green liquor dregs from the chemical recovery circuit of a semi-chemical pulp mill. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 3, p. 954–961, 2011.

MARTÍNEZ, C.; COTES, T.; CORPAS, F. A. Recovering wastes from the paper industry: Development of ceramic materials. **Fuel Processing Technology**, v. 103, p. 117–124, 2012.

MARTINS, F. M. et al. 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, n. 1-2, p. 610–617, 2007.

MEDEIROS, J. C. et al. Calagem superficial com resíduo alcalino da indústria de papel e celulose em um solo altamente tamponado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 4, p. 1657–1665, 2009.

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

MEYER, T.; EDWARDS, E. A. Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater and sludge. **Water research**, v. 65, p. 321–349, 2014.

MIRANDA, L. DE A. et al. Avaliação do potencial do grits como material de construção na produção de tijolos de solo-cimento. **Revista Árvore**, v. 35, p. 1335–1340, 2011.

MODOLO, R. et al. Construction materials as a waste management solution for cellulose sludge. **Waste Management**, v. 31, n. 2, p. 370–377, 2011a.

MODOLO, R. et al. **Use of Lime-Mud From Pulp Mill Plant in Cement-Mortars** 1st International Conference. **Anais...**2011b

MONTE, M. C. et al. Waste management from pulp and paper production in the European Union. **Waste Management**, v. 29, n. 1, p. 293–308, 2009.

NAIK, T. R.; FRIBERG, T. S.; CHUN, Y. M. Use of pulp and paper mill residual solids in production of cellucrete. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 7, p. 1229–1234, 2004.

NKANA, J. C. V; TACK, F. M. G.; VERLOO, M. G. Dynamics of nutrients in tropical acid soils amended with paper pulp sludge. **Waste Management & Research**, v. 17, n. 3, p. 198–204, 1999.

NURMESNIEMI, H. et al. The use of a sequential leaching procedure for

heavy metal fractionation in green liquor dregs from a causticizing process at a pulp mill. **Chemosphere**, v. 61, n. 10, p. 1475–1484, dez. 2005.

NURMESNIEMI, H.; PÖYKIÖ, R.; KEISKI, R. L. A case study of waste management at the Northern Finnish pulp and paper mill complex of Stora Enso Veitsiluoto Mills. **Waste Management**, v. 27, n. 12, p. 1939–1948, jan. 2007.

ODLARE, M.; PELL, M. Effect of wood fly ash and compost on nitrification and denitrification in agricultural soil. **Applied Energy**, v. 86, n. 1, p. 74–80, 2009.

ORAL, J. et al. Processing of waste from pulp and paper plant. **Journal of Cleaner Production**, v. 13, n. 5 SPEC. ISS., p. 509–515, 2005.

PERA, J.; AMROUZ, A. Development of Highly Reactive Metakaolin from Paper Sludge. **Advanced Cement Based Materials**, v. 7, n. 2, p. 49–56, 1998.

PÉREZ-LÓPEZ, R. et al. Neutralization of acid mine drainage using the final product from CO<sub>2</sub> emissions capture with alkaline paper mill waste. **Journal of hazardous materials**, v. 177, n. 1-3, p. 762–72, 2010.

PINHEIRO, M. L. et al. Avaliação experimental de blocos prensados de solo-cimento com adição de grits. **Ambiente Construído**, v. 13, n. 2, p. 29–35, 2013.

PÖYKIÖ, R. et al. Green liquor dregs as an alternative neutralizing agent at a pulp mill. **Environmental Chemistry Letters**, v. 4, n. 1, p. 37–40, 2006.

QIAN, G. R. et al. Properties of MSW fly ash-calcium sulfoaluminate cement matrix and stabilization/solidification on heavy metals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 196–203, 2008.

QIN, J. et al. Recycling of lime mud and fly ash for fabrication of anorthite ceramic at low sintering temperature. **Ceramics International**, v. 41, n. 4, p. 5648–5655, 2015.

RAJAMMA, R. et al. Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2-3, p. 1049–1060, 2009.

RAMOS, T.; MATOS, A. M.; SOUSA-COUTINHO, J. Mortar with wood waste ash: Mechanical strength carbonation resistance and ASR expansion. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 343–351, 2013.

RAUPP-PEREIRA, F. Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentíceas. [s.l.]

Universidade de Aveiro (Tese), 2006.

RAUPP-PEREIRA, F. et al. New waste based clinkers: Belite and lime formulations. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 4, p. 511–521, 2008.

RIBEIRO, A. P. **Avaliação do uso de resíduos sólidos inorgânicos da produção de celulose em materiais cerâmicos**. [s.l.] USP, 2010.

RIBEIRO, P. et al. Recycling pulp mill sludge to improve soil fertility using GIS tools. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, n. 12, p. 1303–1311, 2010.

RICARDO, O.-O. E.; FERNANDO, M.-R. L.; PATRICIA, T.-L. Evaluation of the Addition of Wood Ash to Control the pH of Substrates in Municipal Biowaste Composting. **Ingeniería, Investigación y Tecnología**, v. 15, n. 3, p. 469–478, jul. 2014.

SAN JOSÉ, M. J. et al. Conical spouted bed combustor for clean valorization of sludge wastes from paper industry to generate energy. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 4, p. 672–678, 2014.

SFIF. Production and export of pulp and paper. Disponível em: <[www.forestindustries.se/documentation/statistics\\_ppt\\_files/international/production-andexports-](http://www.forestindustries.se/documentation/statistics_ppt_files/international/production-andexports-)>. Acesso em: 15 jan. 2016.

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

SIMÃO, L. et al. Caracterização de resíduos sólidos do setor de papel e celulose, 2015

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.

SOUKY, J. et al. The potential of paper mill sludge for wood-plastic composites. **Industrial Crops and Products**, v. 54, p. 248–256, 2014.

SOUZA, R. G. Estudo de pozolana autoclavada baseada em óxido de cálcio derivado da concha da ostra *Crassostrea gigas*. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

STHIANNOPKAO, S.; SREESAI, S. Utilization of pulp and paper industrial wastes to remove heavy metals from metal finishing wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 11, p. 3283–3289, 2009.

SUN, R. et al. Utilization of lime mud from paper mill as CO<sub>2</sub> sorbent in calcium looping process. **Chemical Engineering Journal**, v. 221, p. 124–

132, 2013.

SUTCU, M.; AKKURT, S. The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity. **Ceramics International**, v. 35, n. 7, p. 2625–2631, 2009.

TAVARES, A. M. G. Síntese e caracterização de pastas de cimento aditivadas com resinas epóxi – análises cinéticas, termodinâmicas e calorimétricas. [s.l.] Universidade Federal de Sergipe (Mestrado), 2010.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. [s.l.: s.n.].

WIROJANAGUD, W.; TANTEM SAPYA, N.; TANTRIRATNA, P. Precipitation of heavy metals by lime mud waste of pulp and paper mill. **Songklanakarin Journal of Science and Technology**, v. 26, n. Suppl., p. 45–53, 2004.

YADOLLAHI, R. et al. Reuse of waste sludge from papermaking process in cement composites. **Polymer Engineering & Science**, v. 53, n. 1, p. 183–188, jan. 2013.

YAN, S.; SAGOE-CRENTSIL, K. Properties of wastepaper sludge in geopolymer mortars for masonry applications. **Journal of Environmental Management**, v. 112, p. 27–32, 2012.

ZAMBRANO, M. et al. Journal of the Chilean Chemical Society acids soils pH and nutrient improvement when amended. **J. Chil. Chem. Soc.**, v. 52, p. 1169–1172, 2007.

ZHANG, J. et al. Anaerobic digestion of food waste stabilized by lime mud from papermaking process. **Bioresource Technology**, v. 170, p. 270–277, 2014.

ZHANG, J.; WANG, Q.; JIANG, J. Lime mud from paper-making process addition to food waste synergistically enhances hydrogen fermentation performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 6, p. 2738–2745, 2013.

ZHANG, L. Production of bricks from waste materials – A review. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 643–655, out. 2013.