UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA MECÂNICA

Estudo da Formação e Emissão de Poluentes na Atmosfera Originários do Coprocessamento de Resíduos em Fábricas de Cimento

Márcio Dimas Ramos

Itajubá, Setembro de 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA MECÂNICA

Márcio Dimas Ramos

Estudo da Formação e Emissão de Poluentes na Atmosfera Originários do Coprocessamento de Resíduos em Fábricas de Cimento

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: **Conversão de Energia**

Orientador: **Prof. Dr. Rogério José da Silva**

Setembro de 2015.
Itajubá - MG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Márcio Dimas Ramos

Estudo da Formação e Emissão de Poluentes na Atmosfera Originários do Coprocessamento de Resíduos em Fábricas de Cimento

Tese aprovada por banca examinadora em 18 de setembro de 2015, conferindo ao autor o título de ***Doutor em Engenharia Mecânica.***

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Barreira Martinez – UFMG

Prof. Dr. Marcos Pinotti Barbosa – UFMG

Prof. Dr. Genésio José Menon – UNIFEI

Prof. Dr. Paulo Mohallem Guimarães – UNIFEI / Itabira

Prof. Dr. Rogério José da Silva – UNIFEI (Orientador)

Itajubá
2015

DEDICATÓRIA

Dedico essa tese de doutorado a meu amado filho, Márcio Daniel, que veio iluminar à minha vida; aos meus pais, José e Maria, que do alto rogam por mim e à minha esposa, Máris, por me ensinar o verdadeiro significado da palavra felicidade.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que por sua presença, luz e força sempre me abençoando e me capacitando para tudo aquilo que Ele me destina.

Ao Prof. Dr. Rogério José da Silva agradeço pelo exemplo de persistência, determinação, coragem e competência.

Ao Prof. Dr. Genésio José Menon que ao longo deste trabalho contribuiu muito com seu conhecimento disponibilizando seu tempo e seus materiais.

Ao Prof. Dr. Francisco Moura, pela sua preciosa amizade, companheirismo e agradáveis momentos de convivência, bem como seu apoio incondicional para que eu concluísse esta tese.

Aos Professores do curso de pós-graduação e funcionários da Unifei em especial as funcionários da BIM e a todos da PRPPG e DRA.

Aos meus amigos, com destaque ao meu querido Gilberto Capistrano, não só pela amizade, mas, principalmente, pelo sorriso e bom humor constante.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

SONHO REALIZADO

Fui viver além dos montes
Onde mais montes havia.
Procurar além das frontes
Sentir brisa que sorria.

Fui lutar, com a coragem.
Chorei rosas de saudade.
Sonhei muito com a imagem
Da família, lealdade.

Fui para todos professor
Varei quentes madrugadas.
Quero ser algum doutor
Que voou pelas estradas.

Sou um homem vencedor
Mais um sonho realizo
Rodeado de amor
Vejo longe, um sorriso.

Sou figura sonhadora
Que jamais se extasia
Forte mente criadora
Frente ao mundo de alegria.

Sou a caixa imprevisível
Não conheço o amanhã.
Sonharei o invencível
Provando cada manhã.

Márcio Daniel Nicodemos Ramos

RESUMO

RAMOS, M. D. (2015). "Estudo da Formação e Emissão de Poluentes na Atmosfera Originários do Coprocessamento de Resíduos em Fábricas de Cimento". Itajubá, 125p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

Esta tese apresenta um modelo para análise da atividade de coprocessamento na fabricação de cimento com a adição de resíduos industriais, combustíveis menos nobres e até mesmo misturas desses na substituição do combustível principal necessário à operação da planta. O coprocessamento é uma das técnicas utilizadas nas indústrias de cimento para promover a redução de custo na produção, em função do elevado consumo de energia no processo. Essa atividade permite a redução do consumo de combustíveis mais nobres e de custo elevado por combustíveis alternativos menos nobres com custos menores, levando consequentemente à redução do volume de resíduos que seriam dispostos no meio ambiente. No modelo proposto são consideradas as condições operacionais da planta, além das características dos combustíveis utilizados, pois o coprocessamento só é permitido se o processo não afetar a qualidade do produto final, que é o cimento. Além disso, a formação de poluentes deve ser controlada para não causar danos ao meio ambiente. Como resultado obtido com a aplicação do modelo, obteve-se o máximo de enxofre nos combustíveis, caso contrário, provavelmente a emissão desse contaminante violará os limites estabelecidos pela legislação. Conclui-se também que variações na composição química dos combustíveis utilizados no coprocesamento, bem como, a substituição parcial de clínquer por escória de alto forno, na fabricação de cimento Portland, podem levar a reduções significativas na formação e emissão de CO_2 para a atmosfera.

Palavras-chave

Indústria de Cimento, Forno Rotativo, Combustíveis Alternativos, Emissão e Controle de Poluentes.

ABSTRACT

RAMOS, M. D. (2015). "Study of Pollutant Formation and Emission in the Atmosphere Originate from Waste Coprocessing in Cement Industries". Itajubá, 125p. DSc Thesis - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

This thesis presents a model for analysis of co-processing activity in the manufacture of cement with the addition of industrial waste, less noble fuel and even mixtures in the replacement of the main fuel needed for operation of the plant. The co-processing is one of the techniques used in cement industries to promote cost reduction in production, due to the high energy consumption in the process.This activity allows the reduction of more noble and expensive fuel consumption for less noble alternative fuels with lower costs, leading consequently to reduce the volume of waste that would be disposed in the environment. In the proposed model are considered operating conditions of the plant and characteristics of the fuel used since the coprocessor is only allowed if the process does not affect the quality of the final product, that is the cement. Besides, the formation of pollutants must be controlled to avoid damage to the environment. As a result obtained by applying the model, was obtained the maximum sulfur content in fuel, otherwise, probably the issuance of this contaminant violate the limits established by legislation. It also concludes that variations in the chemical composition of the fuels used in co-processing, as well as the partial replacement of clinker by blast furnace slag, in the manufacture of Portland cement, can lead to significant reductions in the formation and emission of CO_2 into the atmosphere.

Keywords

Cement Industry, Rotary kiln, Alternative Fuels, Emission and Control of Pollutants.

SUMÁRIO

SIMBOLOGIA

LETRAS LATINAS

LETRAS GREGAS

SUBSCRITOS

NOMENCLATURA QUÍMICA

SIGLAS

1. INTRODUÇÃO 1

1.1. Objetivo 5

1.2. Contribuição do Trabalho 5

1.3. Organização do Trabalho 5

2. PRODUÇÃO DE CIMENTO E CONSUMO DE ENERGIA DO SETOR CIMENTEIRO 8

2.1. Produção Mundial de Cimento 8

2.2. Situação Nacional da Produção Brasileira 10

2.3. Produção de Cimento por Região 12

2.4. Consumo Geral de Energia 12

2.4.1. Demanda de Energia Térmica 13

2.4.3. A Demanda de Energia Elétrica 13

2.5. Consumo de Energia no Setor Cimenteiro Brasileiro 14

3. FABRICAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND 16

3.1. Descrição do Processo 18

3.2. Sistemas de Controle de Emissões para a Atmosfera 27

3.3. Controle de Qualidade do Cimento 32

4. COPROCESSAMENTO EM FÁBRICAS DE CIMENTO 34

4.1. Características das Plantas 34

4.2. Técnicas de Controle no Coprocessamento 37

4.3. Resíduos Utilizados em Cimenteiras 38

5. FORMAÇÃO DE POLUENTES 40

5.1. Óxidos de Nitrogênio (NO_x) 40

5.2. Óxidos de Enxofre (SO_x) 64

5.3. Metais Pesados 66

5.4. Dióxido de Carbono (CO_2) 68

6. QUEIMA DE COMPOSTOS DERIVADOS DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS 73

6.1. Equilíbrio em Reações Químicas 73

6.1.1. A Coordenada de Reação 74
6.1.2. Equilíbrio para as Reações Químicas 75
6.1.3. Variação da Energia Livre de Gibbs Padrão e a Constante de Equilíbrio 77
6.1.4. Energia Livre de Gibbs Padrão de Reação ΔG° 78
6.2. Cinética Química 81
6.2.1. Cinética da Reação 81
6.2.2. Tempo de Permanência 82
7. MODELAGEM DA FORMAÇÃO E EMISSÃO DE POLUENTES 84
7.1. Descrição do Modelo 84
7.2. Aferição do Modelo 89
7.3. Aplicação do Modelo – Estudo de Casos 97
7.4. Discussão 103
8. CONCLUSÕES, SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS 110
8.1. Conclusões 110
8.2. Sugestões de Trabalhos Futuros 112
REFERÊNCIAS 113
APÊNDICE A 118
A.1. Análise de Resíduos 118
A.1.1. Resíduo Composto com orto-Xileno 118
A.1.2. Resíduo Composto com Clorobenzeno 124

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Evolução da Produção de Cimento Portland por Continentes – 2001/2013 8
Figura 2.2 – Produção Mundial de Cimento em 2013, por Continentes e Principais Países com Produções mais Significativas para 4 bilhões de toneladas 9
Figura 2.3 - Evolução da Produção Brasileira de Cimento Portland – 1970/2000 (em milhões de toneladas) 11
Figura 2.4 – Evolução da Produção Brasileira de Cimento Portland – 2001/2013 (em milhares de toneladas) 11
Figura 2.5 – Produção de Cimento por Região Brasileira – 2001/2013 (em milhares de toneladas) 12
Figura 2.6 – Estrutura no Consumo do Setor Cimento Brasileiro – 1975/2013 (em %) 15
Figura 3.1 – Vista aérea de uma Fábrica de Cimento 17
Figura 3.2 - Diagrama do processo de produção de cimento 19
Figura 3.3 – Forno rotativo de uma indústria de cimento 20
Figura 3.4 - Resfriador Satélite 21
Figura 3.5 - Forno Via Seca com Preaquecedor 22
Figura 3.6 - Forno Via Seca com Preaquecedor/Precalcinador 23
Figura 3.7 - Resfriador de Grelhas 23
Figura 3.8 – Forno sem Formação de Colagem 25
Figura 3.9 – Forno com Colagem normal na Zona de Queima 26
Figura 3.10 – Forno com Formação de Colagem 26
Figura 3.11 – Forno com Formação de Colagem 27
Figura 3.12 – Sistema de Ciclones para Despoeiramento 28
Figura 3.13 – Vista Explodida de um Precipitador Eletrostático 29
Figura 3.14 – Filtro de Mangas com Entrada Externa de Ar Poluído 31
Figura 4.1 - Esquema de uma instalação de um forno rotativo com preaquecedor de 4 estágios e precalcinador apresentando o perfil de temperatura do material sólido e do gás com seus respectivos tempos de permanência dentro do sistema. 35
Figura 4.2 - Forno com preaquecedor em suspensão apresentando o caminho percorrido pela corrente gasosa e material sólido no processo de produção de clínquer 36
Figura 4.3 - Princípio de operação de um forno rotativo com preaquecedor/ precalcinador e o perfil de temperatura do sistema 37
Figura 5.1 – Queimador Duoflex® 43
Figura 5.2 – Queimador Duoflex® 43
Figura 5.3 – Calcinador em linha com sistema de baixa emissão de NO_X 63
Figura 5.4 – Pré-aquecedor e pré-calcinador com sistema D-SOX 67
Figura 6.1 - A Energia de Gibbs Total em Função da Coordenada de Reação. 76
Figura 7.1 - Fluxograma do Modelo 85
Figura 7.2 – Diagrama Esquemático de uma Planta de Cimento com Pré-aquecedor de Ciclone e **Calcinador, com sua Distribuição de Temperatura.** 96
Figura 7.3 – Diagrama esquemático de um forno de clínquer via-seca com pré-aquecedor de ciclone e calcinador 97
Figura 7.4 – Gráfico da Distribuição de Emissão de kg CO_2/ton de clínquer por Casos - Composição 1. 103

Figura 7.5 – Gráfico da Distribuição de Emissão de kg CO_2/ton de clínquer por Caso - Composição 2. 104
Figura 7.6 – Gráfico de Emissão de kg CO2/ton de clínquer por Casos - Composição 1. 105
Figura 7.7 – Gráfico de Emissão de kg CO2/ton de clínquer por Casos - Composição 2. 105
Figura 7.8 – Gráfico de Emissão de kg CO_2/ton por tipo de cimento – Casos 1 e 7 - Composição 1. 106
Figura 7.9 – Gráfico de Emissão de kg CO_2/ton por tipo de cimento – Casos 1 e 7 - Composição 2. 106
Figura 7.10 – Gráfico da Distribuição da Emissão de SO_2 por Caso – Classe A – Composição 1. 107
Figura 7.11 – Gráfico da Distribuição da Emissão de SO_2 por Caso – Classe A – Composição 2. 108
Figura 7.12 – Gráfico de Emissão de SO_2 por Caso – Classe A – Composição 1. 108
Figura 7.13 – Gráfico de Emissão de SO_2 por Caso – Classe A – Composição 2. 109
Figura A.1 - Variação da Energia Livre de Gibbs na Reação de Combustão do orto-Xileno. 123
Figura A.2 – Tempo de permanência e temperatura da reação para destruição de 99,9% e 99,99% do orto-Xileno 124
Figura A.3 – Tempo de permanência e temperatura da reação para destruição de 99,9% e 99,99% do Clorobenzeno. 125

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Principais Produtores Mundiais de Cimento (Grupo dos 20) – 2001/2013 (milhões de toneladas) 10
Tabela 2.2 – Exemplos de energia térmica necessária para secar a farinha de cru 13
Tabela 2.3 – Consumo específico de energia térmica em processo de fabricação de clínquer 13
Tabela 2.4 – Consumo de Combustível do Setor Cimenteiro Brasileiro – 2003/2013 (em 10^3 tep) 14
Tabela 2.5 – Consumo de Combustível do Setor Cimenteiro Brasileiro – 2003/2013 (em %) 14
Tabela 5.1 – Principais reações químicas de formação e remoção do SO_2 na zona de moagem e diferentes zonas do forno. 65
Tabela 5.2 – Eficiência de remoção do SO_2 na moagem da matéria-prima. 66
Tabela 5.3 - Porcentagem de retenção de metais pesados no clínquer e CKD (Pó de Forno de Cimento). 68
Tabela 5.4 - Limites máximos de emissão de metais pesados. 68
Tabela 5.5 - Composições típicas de matéria-prima de cimento em % de peso (base seca). 69
Tabela 5.6 - Composições típicas de matéria-prima de cimento em % de peso (base seca), corrigidas para 1kg de matéria-prima. 70
Tabela 5.7 - Quantidades típicas dos compostos da farinha de cru na entrada do sistema em kg para produção de 1 kg de clínquer. 70
Tabela 5.8 – Emissões de CO_2 oriundas da farinha de cru para as composições típicas na entrada do sistema em kg por tonelada de clínquer produzido. 70
Tabela 5.9 - Teores dos Componentes do Cimento Portland Composto. 71
Tabela 7.1 - Composição Média do Cru na entrada do forno de clínquer. 92
Tabela 7.2 - Composição Média do Cru na entrada da torre de ciclones. 92
Tabela 7.3 – Composição Química Elementar do Carvão, em % de peso 92
Tabela 7.4 - Coeficientes para o Cálculo do C_p Para os Compostos 94
Tabela 7.5 – Calor de Reação dos Componentes de Formação do Clínquer 95
Tabela 7.6 - Composição da farinha na entrada do forno (em % peso). 98
Tabela 7.7 – Módulos de sílica e alumina, fator de saturação de cal para as composições de farinha de cru na entrada do forno de clínquer fabricação de clínquer. 98
Tabela 7.8 - Composição Química Elementar (% peso) e PCI Individual dos Combustíveis. 99
Tabela 7.9 - Porcentagens de Combustíveis por Mistura 99
Tabela 7.10 - Emissões de CO_2 por tonelada de clínquer e por tonelada de cimento para a composição 1 de farinha de cru. 100
Tabela 7.11 - Emissões de CO_2 por tonelada de clínquer e por tonelada de cimento para a composição 2 de farinha de cru. 100
Tabela 7.12 - Padrões de Emissão de SOx Medido como SO_2 101
Tabela 7.13 - Emissão de SO_2, corrigido a 11% de O_2 na base seca, para a composição 1 de farinha de cru. 102
Tabela 7.14 - Emissão de SO_2, corrigido a 11% de O_2 na base seca, para a composição 2 de farinha de cru. 102
Tabela A.1 - Balanço de Massa para a Reação de Combustão do Xileno 120

Tabela A.2 - Coeficientes para o Cálculo do ΔG° e os Valores das Entalpias e Entropias de Formação da Reação para o orto-Xileno 120
Tabela A.3 - Variação da energia livre de Gibbs e do grau de avanço da reação do orto-Xileno em várias temperaturas 122
Tabela A.4 - Tempo de permanência e temperatura da reação para destruição de 99,9% e 99,99% do orto-Xileno 123
Tabela A.5 - Tempo de permanência e temperatura da reação para destruição de 99,9% e 99,99% do Clorobenzeno. 125

SIMBOLOGIA

Letras Latinas

G_i^0	Energia Livre de Gibbs Padrão Para a Espécie Pura i	kJ/kmol.K
Q_{emit}	Vazão do Contaminante	g/s
$\dot{V}_{kms(base\ umida)}$	Vazão Mássica Base Úmida dos Gases na Saída	kmol/s
$\dot{V}_{ol_saída}$	Vazão Volumétrica dos Gases na Saída da Chaminé	m^3/s
MM_{cont_emit}	Massa Molecular do Contaminante Emitido	kg/kmol
$\dot{N}_{cont_emit}$	Vazão Molar Mássica do Contaminante Emitido	kmol/s
Q_{cont_emit}	Quantidade de Contaminante Emitida	mg/m^3
$P_{clinquer}$	Produção de Clínquer	ton/s
O_{2livre}	Excesso de O_2 Livre na Reação	kmol/s
$\%_{O_{2livre}}$	Porcentagem de Excesso de O_2 Livre	%
P_{cc}	Poder Calorífico do Combustível	MJ/kg
C_{ec}	Consumo de Energia Calorífica Específico do Processo	GJ/ton
$\dot{V}_{comb}$	Vazão Mássica de Combustível	kg/s
$\dot{V}_{kms(base\ seca)}$	Vazão Mássica Base Seca dos Produtos da Reação Estequeométrica	kmol/s
$\dot{N}_{molelem}$	Vazão Mássica de Cada Elemento do Combustível	kmol/s
A_{ch}	Área da Seção Transversal na Saída da Chaminé	m^2
V_{sg_ch}	Velocidade dos Gases na Saída da Chaminé	m/s
$MM_{elemento}$	Massa Molecular do elemento	kg/kmol
$\%_{elemento}$	Porcentagem de Cada Elemento no Combustível	%
a_{cp}	Coeficiente para o Cálculo do Calor Específico	----
A	Fator de Arrhenius da Reação	l/s
A_i	Representa uma Espécie Química	----
b_{cp}	Coeficiente para o Cálculo do Calor Específico	----
c_{cp}	Coeficiente para o Cálculo do Calor Específico	----
C_A	Concentração Final do Elemento A	%
$C_{A,0}$	Concentração Inicial do Elemento A	%
d_{cp}	Coeficiente para o Cálculo do Calor Específico	----
d_{ch}	Diâmetro da Saída da Chamié	m
E_A	Energia de Ativação da Reação	J/kg.mol
h_f^o	Entalpia de Formação	kJ/kmol
k	Constante de Velocidade	s
n_i	Número Individual de Moles na Reação	mol
n_T	Número Total de Moles na Reação	mol

P	Pressão	Pa
P	Pressão na Saída dos Gases	Pa
Q	Taxa de Emissão na Saída da Chaminé	g/s
R	Constante dos Gases	kJ/kmol.K
s_f°	Entropia de Formação	kJ/kmol.K
T	Temperatura	K
T	Temperatura na Saída dos Gases	K
t	Tempo de Permanência	s
T_o	Temperatura Inicial	K
T_a	Temperatura Ambiente	K
T_s	Temperatura de Saída na Chaminé	K
u	Velocidade do Vento	m/s
V_s	Velocidade do Gás na Saída da Chaminé na Direção Vertical	m/s
y_i	Fração Molar do Composto	%

Letras Gregas

Π	Produtório
Σ	Somatório
ε	Coordenada da Reação
Δa	Coeficiente para o Cálculo do Calor Específico
Δb	Coeficiente para o Cálculo do Calor Específico
Δc	Coeficiente para o Cálculo do Calor Específico
Δd	Coeficiente para o Cálculo do Calor Específico
ε_e	Coordenada da Reação no Equilíbrio
$\Delta G^0(T)$	Variação da Energia Livre de Gibbs Função da Temperatura
ΔG^0	Variação da Energia Livre de Gibbs
Δh	Altura de Elevação da Pluma após a Saída da Chaminé
ΔH	Variação de Entalpia
μ_i	Potencial Químico
ν_i	Coeficiente Estequiométrico
ΔS	Variação de Entropia

Subscritos

0	Indice
i	Indice
j	Indice

Nomenclatura Química

$2CaO.SiO_2$	Silicato Dicálcico
$3CaO.Al_2O_3$	Aluminato Tricálcico
$3CaO.SiO_2$	Silicato Tricálcico
$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	Ferro-aluminato Tetracálcico
Al_2O_3	Óxido de Alumínio
As	Arsêno
Be	Berílio
C	Carbono
C_2S	Silicato Dicálcico
C_3A	Aluminato Tricálcico
C_3S	Silicato Tricálcico
C_4AF	Ferro-aluminato Tetracálcico
$C_6H_4(CH_3)_2$	orto-Xileno
$Ca(OH)_2$	Cal hidratada
$CaCO_3$	Carbonato de Cálcio
CaO	Óxido de Cálcio
$CaSO_3$	Sulfito de Cálcio
$CaSO_4$	Sulfato de Cálcio
Cd	Cádmio
Cl	Cloro
Co	Cobalto
CO	Monóxido de Carbono
CO_2	Dióxido de Carbono
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Fe_2O_3	Óxido de Ferro
FeS_2	Disulfeto de Ferro
H	Hidrogênio
H_2O	Água
HCl	Ácido Clorídrico
HCN	Ácido Cianídrico

Hg	Mercúrio
K	Potássio
K_2O	Óxido de Potássio
K_2SO_4	Sulfato de Potássio
$MgCO_3$	Carbonato de Magnésio
MgO	Óxido de Magnésio
Mn	Manganês
N	Nitrogênio
Na	Sódio
Na_2O	Óxido de Sódio
Na_2SO_4	Sulfato de Sódio
NH_3	Amônia
Ni	Níquel
NO	Monóxido de Nitrogênio
NO_2	Óxido Nítrico
NO_x	Óxidos de Nitrogênio
O	Oxigênio
OH	Hidróxido
Pb	Chumbo
S	Enxofre
Sb	Antimônio
Se	Selênio
SiO_2	Dióxido de Silício
Sn	Estanho
SO_2	Dióxido de Enxofre
SO_3	Trióxido de Enxofre
SO_x	Óxidos de Enxofre
Te	Telúrio
Tl	Tálio
Zn	Zinco

Siglas

ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland

BAT	Best Available Techniques - Melhores Técnicas Disponíveis
BEN	Balanço Energético Nacional
CKD	Cement Kiln Dust - Pó de Forno de Cimento
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPAM	Conselho de Política Ambiental - MG
CZ	Cinzas
DRE	Destruction and Removal Efficiency – Eficiência de Destruição e Remoção
EUA	Estados Unidos da América
FSC	Fator de Saturação da Cal
ILC	In-Line Calciner - Calcinador em Linha
MA	Módulo de Alumina
MS	Módulo de Sílica
MV	Voláteis
PCB	Bifenilos Policlorados
PCI	Poder Calorífico Inferior
SCR	Redução Selectiva Catalítica
SNCR	Redução Não Catalítica Selectiva
SNIC	Sindicato Nacional da Indústria do cimento
tep	Tonelada Equivalente de Petróleo
USEPA	United States Environmental Protection Agency - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

1. INTRODUÇÃO

O processo de produção de cimento Portland tem como característica um alto consumo de energia térmica para a produção do clínquer, o principal constituinte do cimento, que passa por processos de secagem, aquecimento, precalcinação, clínquerização e resfriamento.

Além do alto consumo de energia térmica neste processo, existe um alto consumo de energia elétrica em função de seus vários equipamentos de porte, seja para a preparação das matérias-primas, que envolve as etapas de extração, britagem, moagem, homogeneização e para a produção do cimento, a partir do clínquer produzido que envolve as etapas de armazenamento, moagem do clínquer com adições, e expedição.

Nos anos setenta, a indústria de cimento em várias partes do mundo e no Brasil, utilizava como principal combustível o óleo combustível, seja em fornos de via úmida, fornos longos de via seca, ou fornos de via seca com preaquecedores. Com a crise do petróleo ocorrida em 1973, e a alta dos preços do petróleo e de seus derivados, a indústria procurou substituir em seus fornos o uso do óleo combustível por outros combustíveis, ou resíduos industriais com poder calorífico.

Mesmo sabendo-se que na época a maioria dos fornos de clínquer era de via úmida, para ter-se uma ordem de grandeza, para uma capacidade de produção de clínquer da ordem de 730 t/dia, eram consumidas em torno de 100 t/dia de óleo combustível. O preço do petróleo atualizado a valores de 2013, em 1973 teria o preço de aproximadamente US$ 15 o barril, subindo com a crise para mais de US$ 60. Com a Revolução Iraniana em 1979/1980 e a guerra Irã-Iraque nos anos seguintes, o preço subiu ainda mais, para o patamar de mais de US$ 100 (em valores atualizados). Assim, para a indústria cimenteira tornou-se proibitivo o uso de óleo combustível, buscando-se novos combustíveis que permitissem reduzir os custos de produção. A primeira tentativa foi o uso do carvão mineral que foi utilizado no Brasil, por exemplo, a partir do ano de 1978, com alto crescimento nos anos seguintes. O seu uso dominou o setor por mais de 10 anos. Também no mesmo período houve o uso considerável do carvão vegetal.

Nesta mesma época, houve crescimento industrial no mundo em diversos países e também no Brasil. O chamado "Milagre Econômico Brasileiro" ocorrido entre 1967 e 1973, teve taxas de crescimento do PIB de 10,2% a.a. (Folha, 2015). Porém, com a Guerra do Yom Kippur, o embargo de petróleo, e a crise do petróleo decorrente, houve uma disparada dos preços do petróleo, que teve alta de mais de 230%. Neste período, o Brasil importava 70% do petróleo que consumia.

Em função do crescimento industrial surgiram também os problemas ambientais, e os primeiros órgãos de controle ambiental foram instalados. Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental começou a funcionar em 2 de Dezembro de 1970, instituída pelo Governo do Presidente Richard Nixon (USEPA, 2015). Na Inglaterra, a Agência Ambiental foi estabelecida em 1996. No Brasil, o CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente foi criado por meio da Lei nº 6.938, de 31/08/1981, Lei que instituiu a Política Nacional de Meio Ambiente, e também o SISNAMA – Sistema Nacional de Meio Ambiente, bem como seus órgãos.

Na procura por soluções para os resíduos industriais gerados pelo setor industrial, foram iniciados nos Estados Unidos, em 1974, testes de queima de resíduos orgânicos em fornos de clínquer, incluindo compostos clorados perigosos, com o fim de destruir os resíduos e ao mesmo tempo fazer a sua recuperação energética. Nascia então a atividade de coprocessamento de resíduos industriais em fornos rotativos de fábricas de cimento. Convém lembrar que as primeiras queimas/destruições de resíduos eram feitas em fornos longos, que possuíam alto tempo de residência dos gases, e todo o combustível era queimado no maçarico do forno. Após os testes americanos, outros fornos na Suécia e na Noruega foram utilizados para a queima/destruição de componentes orgânicos, mostrando a eficácia do sistema quando feita a substituição de parte dos combustíveis tradicionais por resíduos de maneira adequada (Vijgen; McDocwall, 2005).

Assim, os grandes fornos começaram a substituir parte dos combustíveis utilizados, por resíduos industriais, buscando com as receitas advindas da queima dos resíduos, reduzir os custos com combustíveis nobres no processo de produção.

No início dos anos noventa, com a nova queda dos preços internacionais do petróleo, a indústria cimenteira voltou a utilizar o óleo combustível, com declínio do uso de carvão

mineral e vegetal. Nessa época, apareciam com maior intensidade pesquisas para analisar a possibilidade de uso de novos tipos de resíduos industriais que pudessem ser utilizados como combustíveis substitutos ao óleo e ao carvão.

Por volta do ano 2000, surgiu no mercado a possibilidade do uso do coque de petróleo, que passou a dominar nos anos seguintes como o principal combustível em fornos das cimenteiras. Este combustível apresentava preços superiores, porém, próximos ao carvão mineral. O coque de petróleo apresentava alto poder calorífico, superior em média 30% ao do carvão. Com a necessidade de aumento da eficiência do refino do petróleo para a produção de derivados leves, passou-se a instalar unidades de coqueamento nas refinarias, o que aumentava as frações nobres de derivados como: nafta, gasolina, querosene e óleo diesel. Assim, diminuía-se a produção de óleo combustível para produzir coque, e aumentar a eficiência na produção de frações leves. Em alguns casos, o coque de petróleo com maior teor de enxofre podia ser usado nos fornos de clínquer sem as restrições de uso de outros setores industriais, como por exemplo, na siderurgia e nas caldeiras de termoelétricas.

A técnica de coprocessamento de resíduos industriais, desenvolvida para a substituição total ou parcial do combustível consumido para fornecer a energia térmica necessária ao processo, seja por combustíveis menos nobres, porém mais baratos, resíduos industriais, tais como os solventes, pneus inservíveis, lodo de esgoto, dentre outros, passaram a ser utilizados mais intensamente.

Em se tratando de regulamentação da atividade de coprocessamento, os primeiros estudos no Brasil foram iniciados pela FEEMA do Rio de Janeiro em 1983, através de convênio com a Alemanha. Já em 1993, foi publicada a norma relativa aos níveis de emissão, e no ano seguinte, o licenciamento da atividade no Estado do Rio de Janeiro. Em Dezembro de 1991, em São Paulo, a CETESB notificou as fábricas de cimento sobre a possibilidade de realização de testes de queima de resíduos industriais em fornos de clínquer, desde que atendidos procedimentos pré-determinados (Mantegazza, 2004).

Assim, com avanços nos estudos de normas e regulamentações, sejam no Brasil ou exterior, para a atividade, foram estabelecidas as primeiras legislações efetivas sobre o processo de coprocessamento, com a Regulação Americana (Federal Register de 1999), e a Diretiva Européia de 2000. No Brasil, em Minas Gerais, a Deliberação Normativa do

COPAM, DN 26, de 28 de Julho de 1998, que dispõe sobre o coprocessamento de resíduos em fornos de clínquer, foi uma das normas pioneiras na regulamentação da atividade. Posteriormente, em 20 de março de 2000, foi publicada a Resolução CONAMA nº 264/99, que regulamentou a atividade de coprocessamento de resíduos a nível nacional. A Norma Técnica P4.263 da CETESB, de Dezembro de 2003, que regulamenta a atividade de coprocessamento de resíduos em fornos de clínquer no Estado de São Paulo, veio substituir o procedimento para utilização de resíduos em fornos de clínquer, aprovado pela Diretoria Plena da CETESB, em 30 de outubro de 1997.

Uma das premissas das Normas e Regulamentações é de que, a atividade de coprocessamento não pode afetar a qualidade do cimento, produto final da indústria de cimento, tão pouco afetar o meio ambiente, ampliando os níveis de emissões. Sendo assim, se faz necessário analisar a viabilidade técnica/econômica do coprocessamento em fábricas e cimentos, além de se analisar, mesmo que de forma estimada, o impacto ambiental que esta atividade acarreta na região onde a cimenteira está instalada, ou seja, estudar a formação e emissão de possíveis poluentes neste processo.

Novos tipos de resíduos estão sendo destinados para a atividade de coprocessamento, em face de restrições criadas na Legislação Ambiental, exigindo maior confiabilidade na condução do processo de destruição. Com as novas instalações e processos utilizados para reduzir o consumo de energia na fabricação de cimento, agora utilizando fornos mais curtos e torres de ciclones preaquecedores e precalcinadores, há necessidade de se conhecer este novo ambiente. Na avaliação dos níveis de emissão serão considerados os limites estabelecidos pela Legislação Ambiental, pois quando ocorre a atividade de coprocessamento deve-se ter uma preocupação com os níveis de determinadas substâncias, que mesmo em níveis baixos, não podem ser desprezadas, mas analisadas de maneira mais rigorosa.

Sendo assim, com este estudo é possível avaliar se o coprocessamento de combustíveis alternativos, bem como resíduos industriais, pode ocorrer numa determinada instalação e em que grau. Quais os parâmetros devem ser considerados, os ajustes necessários, sobretudo para manter a segurança do processo.

1.1. Objetivo

O principal objetivo deste trabalho é apresentar um modelo que permita analisar o coprocessamento de combustíveis e resíduos industriais em fábricas de cimento, considerando aspectos técnicos, econômicos e ambientais.

Objetiva-se também:

- analisar do ponto de vista termoquímico, a viabilidade da utilização de resíduos industriais como combustíveis alternativos em fornos rotativos de fábricas de cimento;

- analisar, em função dos tipos de combustíveis utilizados, a formação e emissão dos poluentes gerados;

- analisar e controlar a geração de poluentes, em especial de CO_2 e SO_x, de acordo com a legislação vigente.

1.2. Contribuição do Trabalho

A principal contribuição do trabalho é a apresentação de um modelo aplicado à indústria de cimento, que permita avaliar a formação e emissão de contaminantes, tais como CO_2 e SO_x, que possam resultar do processo e da reação de combustão em fornos rotativos utilizados na indústria de cimento na produção de clínquer, quando estes queimam combustíveis alternativos, ou seja, desenvolvem a atividade do coprocessamento. Tornando-se possível, avaliar antecipadamente a quantidade dos combustíveis e/ou resíduos que poderão ser utilizados na atividade de coprocessamento na planta analisada, usando como parâmetro limitante níveis estabelecidos por normas vigentes, para a emissão de contaminantes na atmosfera por uma planta fonte da emissão.

1.3. Organização do Trabalho

Este trabalho é estruturado em 8 Capítulos, conforme descrito a seguir.

No Capítulo 1, é apresentada a introdução do trabalho, juntamente com os principais objetivos e contribuição do mesmo, além de descrever brevemente os capítulos desenvolvidos.

No Capítulo 2, é apresentada uma visão geral relativa à indústria de cimento no cenário nacional e internacional, ou seja, trata-se da produção mundial de cimento, da situação nacional da produção de cimento, da produção de cimento por região, do consumo geral de energia térmica e elétrica na indústria cimenteira, além do consumo de energia no setor cimenteiro brasileiro.

No Capítulo 3, trata-se da origem do cimento Portland, passando por uma descrição básica do processo de fabricação de cimento, juntamente com algumas considerações sobre alguns sistemas de controle de emissões atmosféricas utilizados em cimenteiras, além da descrição de alguns parâmetros utilizados no controle de qualidade do cimento.

No Capítulo 4, são apresentados conceitos relacionados ao coprocessamento em fábricas de cimento, algumas características destas plantas, técnicas de controle neste processo, bem como algumas características necessárias para que um resíduo possa ser utilizado como combustível alternativo. Ou seja, antes de iniciar a atividade de coprocessamento deve-se conhecer com clareza as características dos resíduos e/ou combustíveis alternativos, caso contrário pode-se comprometer tanto o produto acabado como o meio ambiente.

No Capítulo 5, são discutidos conceitos relacionados com os poluentes formados e que posteriormente serão emitidos para a atmosfera. Os poluentes analisados são os óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio, alguns metais pesados e dióxido de carbono.

No Capítulo 6, se analisa a possibilidade de queima de determinados resíduos como combustível alternativo, ou seja, trata da queima de compostos de resíduos industriais, baseada no equilíbrio e cinética química deste composto. Sendo possível identificar se o resíduo será destruído e em qual local este resíduo deve ser inserido na planta de cimento, seja no queimador principal do forno ou no calcinador, de maneira a garantir sua destruição com alta eficiência.

No Capítulo 7, é descrito um modelo de formação e emissão de contaminantes atmosféricos oriundos de cimenteiras, quando da queima de um ou mais tipos de combustíveis. Os valores obtidos com o modelo estão relacionados às características dos combustíveis, da composição da matéria prima que serve de alimentação para o forno rotativo que se transformará em clínquer, das condições operacionais da planta de cimento, além das condições ambientais e topologia da região onde está localizada a planta em análise. Como resultado, é possível avaliar a dosagem mais apropriada de combustível a ser utilizada sem comprometer a qualidade do clínquer, componente base para produção de cimento, e garantindo que a qualidade do ar permaneça dentro nos níveis aceitáveis estabelecidos pela legislação vigente.

No Capítulo 8, são analisados casos usando o modelo proposto para diferentes composições de farinha de cru combinados com diferentes misturas de combustíveis utilizados no processo de coprocessamento em fábricas de cimento, com comentários, conclusões e recomendações, bem como, a apresentação de algumas sugestões para trabalhos futuros.

2. PRODUÇÃO DE CIMENTO E CONSUMO DE ENERGIA DO SETOR CIMENTEIRO

A indústria de cimento está distribuída por quase todos os países do mundo, com atuação marcante, tanto de empresas locais, como de grandes grupos internacionais integrados e com desempenho global. A indústria cimenteira sistematicamente implanta novas unidades modernas e integradas, com investimentos na ordem de centenas de milhões de dólares.

2.1. Produção Mundial de Cimento

Em termos continentais, a evolução da produção mundial de cimento Portland desde 2001 pode ser observada na Figura (2.1), destacando-se a relevância da produção asiática (Cembureau, 2013). Considerando como referência as produções continentais de cimento Portland em 2001, as produções da Ásia e da África cresceram mais de 150% até 2013, já a produção da Comunidade dos Estados Independentes (CEI), mesmo tendo oscilado entre os anos 2007 a 2012, cresceu mais de 130%.

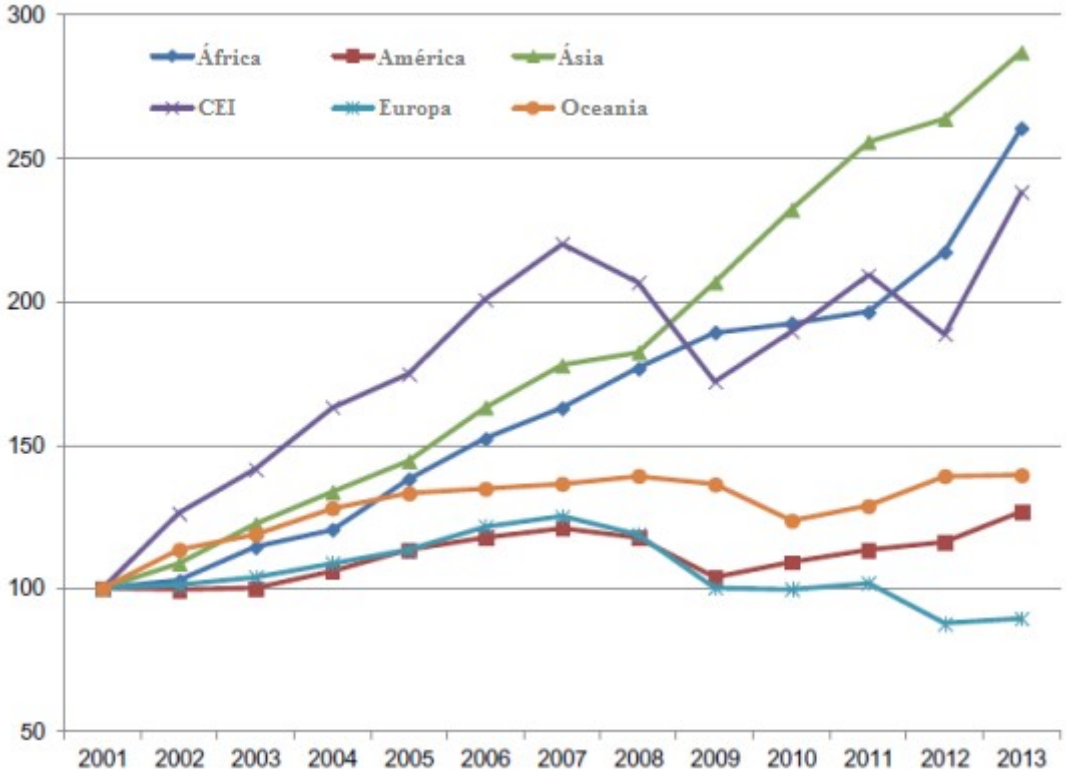

Figura 2.1 – Evolução da Produção de Cimento Portland por Continentes – 2001/2013
Fonte: Cembureau (2013), adaptado.

A Figura (2.2), representa a produção mundial de cimento em 2013, por região e principais países com produções mais significativas, totalizada em 4 bilhões de toneladas.

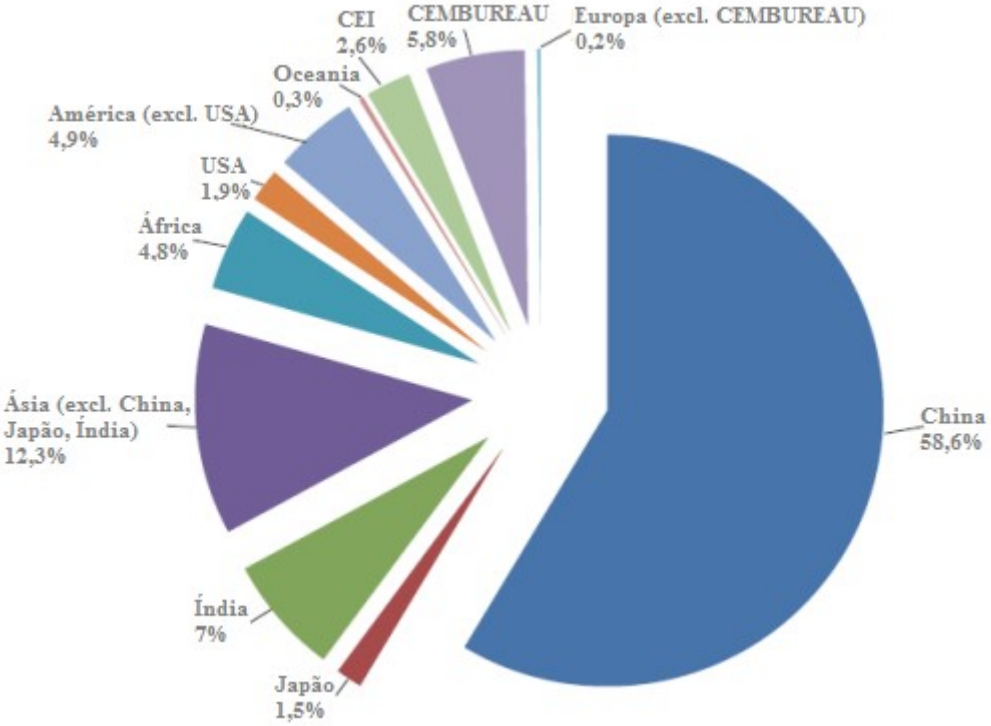

Figura 2.2 – Produção Mundial de Cimento em 2013, por Continentes e Principais Países com Produções mais Significativas para 4 bilhões de toneladas
Fonte: Cembureau (2013), adaptado.

A Tabela (2.1) apresenta a produção mundial de cimento do ano de 2001 e dos anos de 2006 a 2013 para os 20 maiores produtores mundiais. A produção alcançou, considerando o Grupo dos 20 maiores produtores, 3.434,2 milhões de toneladas em 2013, com crescimento de 8,5% em relação à produção de 2012. Considerando-se o período 2006/2013, o crescimento médio anual da produção atingiu 6,3%.

A produção mundial de cimento é significativa, da ordem de 3,4 bilhões de toneladas. Destaca-se a crescente produção da China, que em 2013 atingiu cerca de 2.359,0 milhões de toneladas, aproximadamente 68,7% do total, seguida da Índia, com volume bem inferior (272 milhões de toneladas). A produção brasileira está próxima de 72 milhões de toneladas, estando entre as 5 maiores do mundo (Cembureau, 2013).

Tabela 2.1 – Principais Produtores Mundiais de Cimento (Grupo dos 20) – 2001/2013 (milhões de toneladas)

Produção de Cimento (milhões de toneladas)									
Países	2001	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013[P]
China	661,0	1.236,8	1.361,2	1.388,4	1.644,0	1.881,9	2.063,2	2.137,0	2.359,0
Índia	102,9	159,0	170,5	185,0	205,0	220,0	270,0	239,0	272,0
União Européia	225,8	264,8	271,0	251,8	201,3	191,0	195,5	159,2	157,2
Estados Unidos	88,9	98,2	95,5	86,3	63,9	65,2	68,6	74,0	77,0
Brasil	39,4	41,4	45,9	51,6	51,7	59,1	63,0	68,0	71,9
Turquia	30,0	47,4	49,3	51,4	54,0	62,7	63,4	63,8	70,8
Rússia	28,7	54,7	59,9	53,5	44,3	50,4	56,1	53,0	55,6
Japão	75,9	69,9	67,8	63,0	54,9	51,7	51,5	59,2	61,7
Coréia do Sul	52,0	49,2	52,2	51,7	50,1	47,4	48,2	46,9	47,3
Arábia Saudita	20,0	27,0	30,3	37,4	37,8	42,5	48,0	43,0	48,0
Indonésia	31,1	33,0	35,0	38,5	36,9	39,5	45,2	53,5	47,0
México	33,2	37,9	38,8	37,1	35,1	34,5	35,4	36,2	37,0
Alemanha	32,1	33,6	33,4	33,6	30,4	32,3	33,5	32,4	31,5
Itália	39,8	47,8	47,5	43,3	36,4	34,4	33,1	26,2	23,1
França	19,1	22,0	22,1	21,2	18,1	18,0	19,4	18,0	17,5
Canadá	12,1	14,3	15,1	13,7	11,0	12,4	12,0	12,5	12,1
Argentina	5,5	8,9	9,6	9,7	9,4	10,4	11,6	10,7	11,9
África do Sul	8,4	13,1	13,7	13,4	11,8	10,9	11,2	13,8	14,9
Austrália	6,8	9,2	9,2	9,4	9,2	8,3	8,6	9,8	10,5
Reino Unido	11,9	12,1	12,6	10,5	7,8	7,9	8,5	7,9	8,2
Total	1.524,6	2.280,3	2.440,6	2.450,5	2.613,1	2.880,5	3.146,0	3.164,1	3.434,2

Fonte: (Cembureau, 2013), [P]Dados Provisórios

2.2. Situação Nacional da Produção Brasileira

A Figura (2.3) apresenta a evolução da produção brasileira de cimento Portland de 1970 a 2000 (SNIC, 2000).

Na década de 70, a produção brasileira de cimento apresentou vultoso crescimento, evoluindo de 9,5 milhões de toneladas para 27,2 milhões de toneladas, em função do período desenvolvimentista da época.

No início da década de 80, houve redução para o patamar anual de 20 milhões de toneladas, recuperando-se aos níveis de 25/26 milhões de toneladas ao ano até o final da década.

Na década de 90, mais precisamente a partir de 1993, os investimentos na indústria, impulsionados pelo crescimento acentuado da demanda, se intensificaram, fazendo com que a produção atingisse o patamar de 40 milhões de toneladas em 1998. Em 1999, a demanda estabilizou-se, mantendo o mesmo patamar do ano anterior.

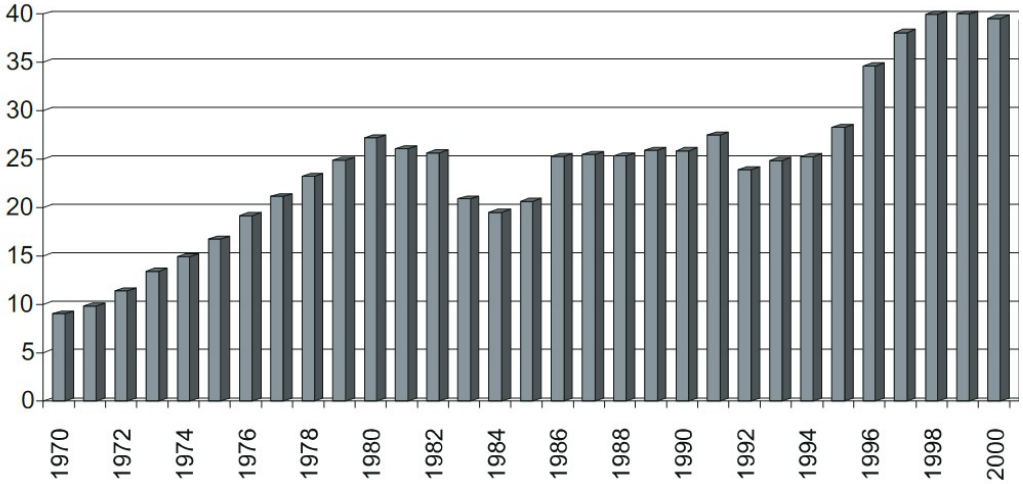

Figura 2.3 - Evolução da Produção Brasileira de Cimento Portland – 1970/2000 (em milhões de toneladas)
Fonte: SNIC (2000)

Já no ano de 2000, a produção recuou aproximadamente 1,7%, devendo continuar com uma queda de 2% no ano de 2001, atingindo um volume de 38,8 milhões de toneladas (Amarante, 2002).

A produção de cimento continuou em queda até 2003, mas a partir de 2004 houve uma retomada no seu crescimento até 2013, conforme apresentado na Figura (2.4), atingido valores próximos ao volume de 70 milhões de toneladas.

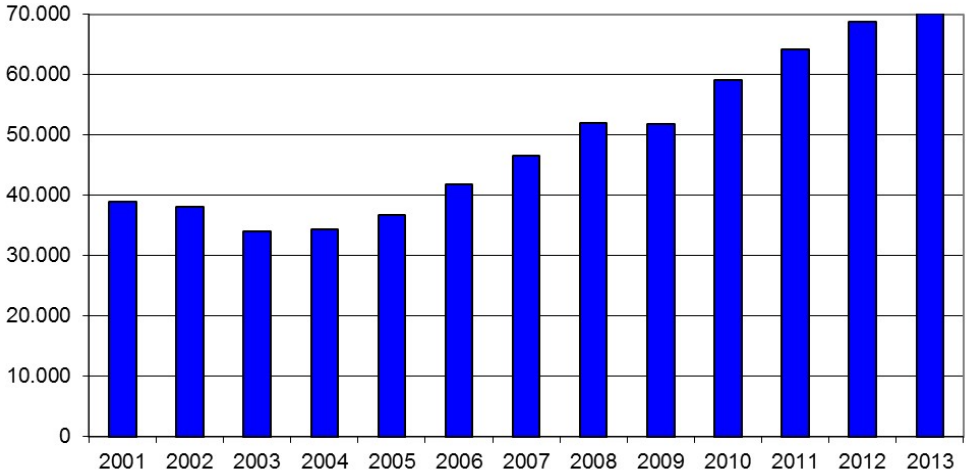

Figura 2.4 – Evolução da Produção Brasileira de Cimento Portland – 2001/2013 (em milhares de toneladas)
Fontes: SNIC (2011, 2012, 2013 e 2014).

2.3. Produção de Cimento por Região

A produção de cimento no Brasil, em função do mercado consumidor e das jazidas de calcário de grande pureza, sempre teve grande concentração na Região Sudeste e na Região Sul do país, onde vem se expandindo ao longo dos anos. Em 1994, ela representava 73% do total produzido, estabilizando-se em 74% em 1997, mas caiu para 68% em 2000. Nos últimos 25 anos, os investimentos na capacidade produtiva começaram a ser dirigidos mais aos estados localizados nas regiões Centro-Oeste, Norte e Nordeste, dado o crescimento acentuado da demanda, devido ao maior crescimento econômico.

Em 2000, tais regiões passaram a representar 32% da produção nacional, contra 27% em 1994, destacando-se o Nordeste, que passou de 14,5% em 1994 para 19% em 2000 (Amarante, 2002).

A Figura (2.5) representa a evolução regional da produção nacional durante os anos de 2001 a 2013.

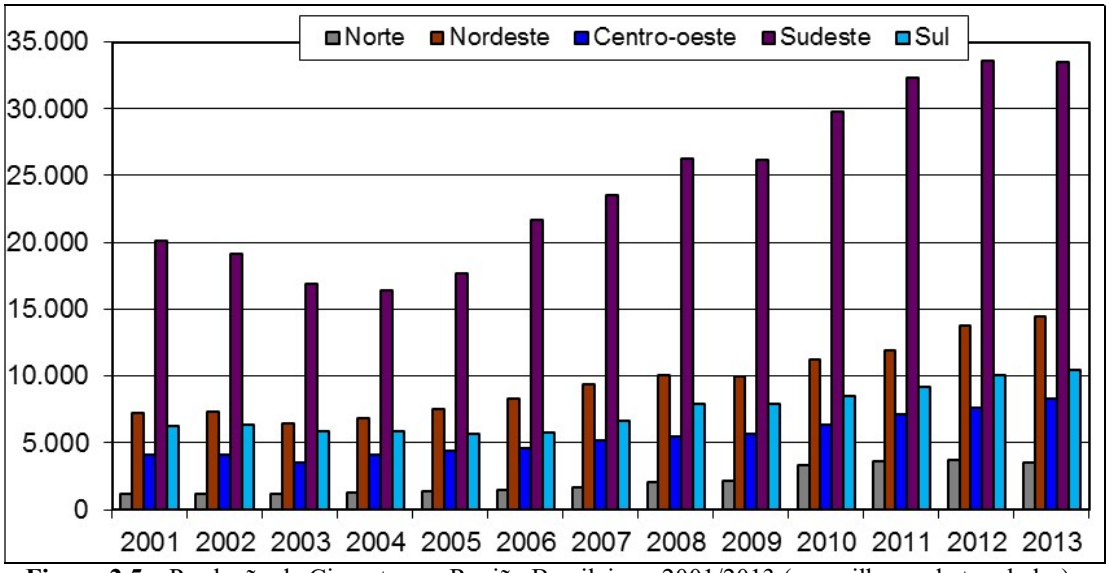

Figura 2.5 – Produção de Cimento por Região Brasileira – 2001/2013 (em milhares de toneladas)
Fontes: SNIC (2011, 2012, 2013 e 2014).

2.4. Consumo Geral de Energia

A indústria do cimento é uma indústria que tem um alto consumo de energia, que varia dependendo do processo utilizado. A eficiência energética (tanto térmica como elétrica) tem sido uma prioridade por muitas décadas para a indústria cimenteira (Cembureau, 2006).

2.4.1. Demanda de Energia Térmica

A demanda de energia térmica (combustível) teórica para a produção de cimento é determinada pela energia necessária para as reações químicas/ mineralógicas do processo de queima do clínquer (1700-1800 MJ por tonelada de clínquer) e da energia térmica necessária para a secagem da matéria-prima e de pré-aquecimento, que depende principalmente do teor de umidade da matéria-prima, como mostrado na Tabela (2.2).

Tabela 2.2 – Exemplos de energia térmica necessária para secar a farinha de cru

Características	Unidade	Umidade da matéria-prima (% em peso)			
		3	4	9	12
Número de estágios de ciclone	-	6	5	4	3
Entalpia necessária para secagem	MJ/ton $_{\text{de clínquer}}$	150	290	440	599

Fonte: Klein/Hoenig (2006) apud European Commission (2013).

A Tabela (2.3) apresenta o consumo específico de energia térmica para diversas configurações de plantas de cimento.

Tabela 2.3 – Consumo específico de energia térmica em processo de fabricação de clínquer

Tipo de Forno	Consumo de energia térmica (GJ/ton $_{\text{clínquer}}$)
Forno com pré-aquecedor de ciclone de 1 estágio	4,60
Forno com pré-aquecedor de ciclone de 2 estágios	4,18
Forno com pré-aquecedor de ciclone de 3 estágios	3,77
Forno com pré-aquecedor de ciclone de 4 estágios	3,55
Forno com pré-aquecedor de ciclone de 4 estágios e calcinador	3,14
Forno com pré-aquecedor de ciclone de 5 estágios, calcinador e resfriador de de alta eficiência	3,01
Forno com pré-aquecedor de ciclone de 6 estágios, calcinador e resfriador de de alta eficiência	menos de 2,93

Fonte: Ali; Saidura; Hossainb, 2011.

2.4.3. A Demanda de Energia Elétrica

Os principais consumidores de eletricidade nestas plantas são os moinhos (moinho de crú e moinho de cimento) e os ventiladores de exaustão e sistemas de separação do forno, do moinho de crú e do moinho de cimento, os quais juntos consomem mais que 80% do uso de energia elétrica. Em média, o custo de energia - seja na forma de combustível ou eletricidade representa 40% do custo de produção total envolvidos na produção por tonelada de cimento. A energia elétrica representa aproximadamente 20% desta necessidade da energia global. A

demanda de eletricidade é aproximadamente de 90-150 kWh/tonelada cimento (Cembureau, 2006a).

2.5. Consumo de Energia no Setor Cimenteiro Brasileiro

A Tabela (2.4) apresenta o consumo de energia no setor cimenteiro no Brasil nos anos de 2003 a 2013 em tonelada equivalente de petróleo (tep). Analisando a Tabela (2.4) nota-se um crescimento considerável no consumo de coque de petróleo e outros não especificados (incluindo combustíveis alternativos) e um decréscimo no consumo de carvão.

Tabela 2.4 – Consumo de Combustível do Setor Cimenteiro Brasileiro – 2003/2013 (em 10^3 tep)

Identificação	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Gás Natural	14	20	17	18	24	25	26	23	29	55	31
Carvão Mineral	170	32	45	59	51	53	51	52	98	108	133
Lenha	0	0	0	0	0	0	0	0	37	81	83
Óleo Diesel	26	31	35	33	41	43	42	45	65	70	68
Óleo Combustível	91	22	23	23	26	29	29	8	20	17	17
Eletricidade	328	323	345	354	371	411	408	456	614	660	702
Carvão Vegetal	247	284	249	261	222	249	55	63	178	142	128
Coque de Petróleo	1.726	1.696	1.881	2.031	2.300	2.561	2.727	3.161	3.582	3.578	3.696
Outras não especificadas	165	234	275	300	330	362	349	350	427	440	458
Total	2.768	2.642	2.870	3.080	3.365	3.733	3.686	4.157	5.049	5.151	5.316

Fontes: BEN (2013, 2014) modificado.

A Tabela (2.5) apresenta o mesmo consumo de energia no setor cimenteiro brasileiro, porém em porcentagens, de acordo com os balanços energéticos nacional de 2013 e 2014.

Tabela 2.5 – Consumo de Combustível do Setor Cimenteiro Brasileiro – 2003/2013 (em %)

Identificação	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Carvão Mineral	6,1	1,2	1,6	1,9	1,5	1,4	1,4	1,3	1,9	2,1	2,5
Óleo Combustível	3,3	0,8	0,8	0,7	0,8	0,8	0,8	0,2	0,4	0,3	0,3
Eletricidade	11,8	12,2	12,0	11,5	11,0	11,1	11,0	11,0	12,2	12,8	13,2
Carvão Vegetal	8,9	10,8	8,7	8,5	6,6	6,7	1,5	1,5	3,5	2,8	2,4
Coque de Petróleo	62,4	64,2	65,5	66,0	68,3	68,6	74,0	76,0	70,9	69,5	69,5
Outras	7,4	10,8	11,4	11,4	11,7	11,5	11,3	10,0	11,0	12,5	12,0
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Fontes: BEN (2013, 2014) modificado.

Considerando a Figura (2.6), verifica-se que ao longo dos anos houve redução no consumo de carvão mineral, óleo combustível e carvão vegetal com respectivo aumento no

consumo de coque de petróleo e outros combustíveis. Atualmente, o uso de coque de petróleo é mais viável economicamente para as fábricas de cimento, devido ao seu alto poder calorífico. Já com relação ao consumo de energia elétrica, este se mantém praticamente estável nos últimos 10 anos.

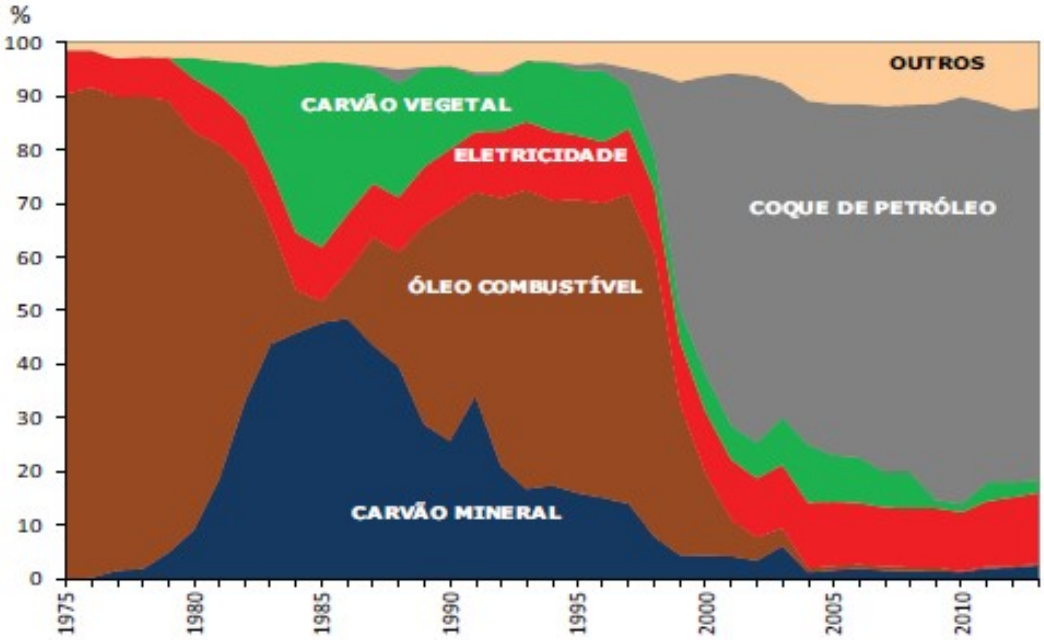

Figura 2.6 – Estrutura no Consumo do Setor Cimento Brasileiro – 1975/2013 (em %)
Fonte: BEN (2014), modificado.

3. FABRICAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

O cimento já era um material conhecido dos antigos egípcios. Ganhou o nome atual no século XIX pela semelhança com as rochas da ilha britânica de Portland. A palavra CIMENTO é originada do latim CAEMENTU, que na velha Roma designava espécie de pedra natural de rochedos. A origem do cimento nos remete há cerca de 4.500 anos. Os imponentes monumentos do Egito antigo já utilizavam uma liga constituída por uma mistura de gesso calcinado. As grandes obras gregas e romanas, como o Panteão e o Coliseu, foram construídas com o uso de solos de origem vulcânica da ilha grega de Santorino ou das proximidades da cidade italiana de Pozzuoli, que possuíam propriedades de endurecimento sob a ação da água.

O grande passo no desenvolvimento do cimento foi dado em 1756 pelo inglês John Smeaton, que conseguiu obter um produto de alta resistência por meio de calcinação de calcários moles e argilosos. Em 1818, o francês Vicat obteve resultados semelhantes aos de Smeaton, pela mistura de componentes argilosos e calcários. Em 1824, o construtor inglês Joseph Aspdin queimou conjuntamente pedras calcárias e argila, transformando-as num pó fino. Percebeu que obtinha uma mistura que, após secar, tornava-se tão dura quanto as pedras empregadas nas construções. A mistura não se dissolvia em água e foi patenteada pelo construtor no mesmo ano, com o nome de cimento Portland, que recebeu esse nome por apresentar cor e propriedades de durabilidade e solidez semelhantes às rochas da ilha britânica de Portland (ABCP, 2014).

A primeira etapa de fabricação do cimento ocorre com a obtenção do clínquer, componente base para a fabricação do cimento portland, utilizando-se cerca de 1,5 toneladas de matéria-prima, contendo alto percentual de calcário para produzir uma tonelada de clínquer. O clínquer é obtido, na forma de bolotas (esférica) após moagem e dosagem de determinadas matérias-primas – calcário, sílica, alumina e óxido de ferro – seguida de queima em forno rotativo horizontal de grande capacidade, a uma temperatura de cerca de 1.400^{o}C, onde o material alimentado ao forno é sinterizado e parcialmente fundido.

A tecnologia para a produção de cimento é amplamente difundida no mundo, sendo a indústria de equipamentos, para as cimenteiras, geradora de progressos técnicos. Alguns dos

fornecedores são: F. L. Smidth (Dinamarca), Polysius (Alemanha), Technip Clepan (França), Onoda (Japão), Strommashina (Rússia), Sinoftm (China), KHD Humboldt Wedag (USA) e FEECO International (USA).

Alguns dos principais avanços tecnológicos do processo produtivo têm-se concentrado nas áreas de automação industrial e controle de processo, visando à redução do consumo de energia elétrica e de combustíveis, além de melhorias ambientais. Os avanços tecnológicos na produção de cimento contribuem também para o desenvolvimento do conceito de alto desempenho, propiciando maior beleza na construção e melhor aproveitamento do espaço.

A Figura (3.1) mostra vista aérea de uma fábrica de cimento.

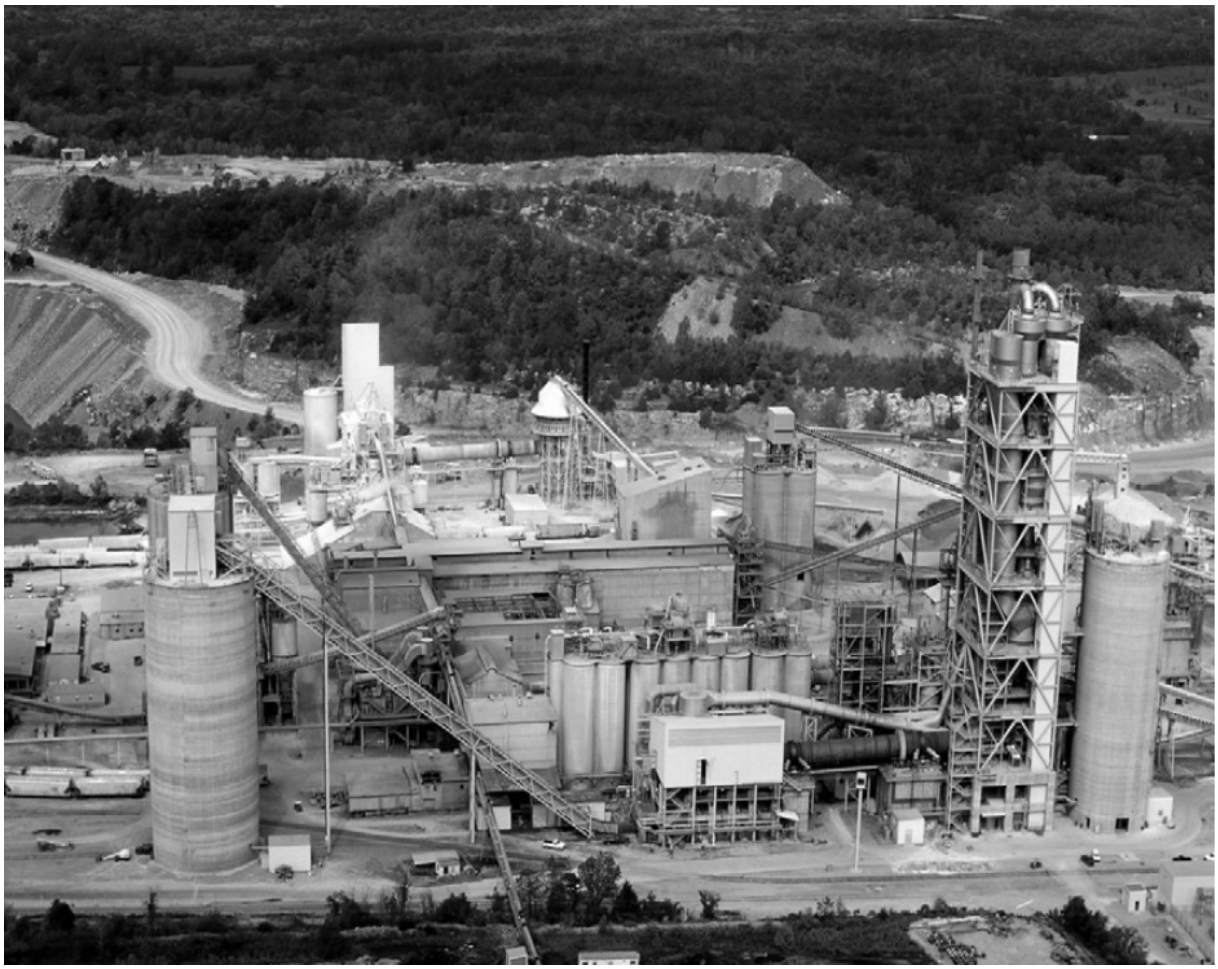

Figura 3.1 – Vista aérea de uma Fábrica de Cimento
Fonte: Folta (2010).

3.1. Descrição do Processo

Uma vez que a atividade de coprocessamento é desenvolvida em fábricas de cimento, se faz necessário uma descrição geral do funcionamento de uma planta de cimento, para que se entenda a operação de coprocessamento.

O cimento é um produto na forma de pó fino, com dimensões médias da ordem dos 50 μm, que resulta da mistura de clínquer com outras substâncias, tais como o gesso, ou escórias siliciosas, em quantidades que dependem do tipo de aplicação e das características desejadas para o cimento. O cimento portland é formado por aproximadamente 97% de clínquer e 3% de gesso (Paula, 2009).

O clínquer, o principal constituinte do cimento, é produzido pela transformação térmica, à elevada temperatura em fornos apropriados, de uma mistura de material rochoso contendo aproximadamente 80% de carbonato de cálcio ($CaCO_3$), 15% de dióxido de silício (SiO_2), 3% de óxido de alumínio (Al_2O_3) e quantidades menores de outros constituintes, como o ferro, o enxofre, etc (Paula, 2009).

Existem dois tipos principais de instalações de produção de clínquer: por via úmida e por via seca. Nas unidades de via úmida, a matéria-prima é moída juntamente com água sendo fornecida ao forno na forma de lama ou pasta. Nestes fornos, é necessário fornecer energia em excesso para promover primeiro a evaporação da água contida na matéria-prima. Os fornos de via seca não usam água na moagem e homogeneização da matéria-prima e esta é fornecida ao forno na forma de um pó fino, a farinha.

Considerando que no Brasil as cimenteiras operam com fornos do tipo via seca, neste trabalho será dada ênfase a este tipo de instalações.

Na Figura (3.2), é apresentado um diagrama do processo de produção de cimento.

No sistema via seca, a matéria-prima, proveniente normalmente de pedreiras locais, é primeiro moída grosseiramente e misturada com outros materiais, como areia, minério de ferro, argila, alumina, cinzas de centrais térmicas, etc..., de modo a obter uma composição otimizada para a produção de clínquer. Esta mistura homogeneizada é normalmente armazenada em grandes pilhas a céu aberto, ou em grandes armazéns, ou silos cobertos. A

matéria-prima é em seguida moída em moinhos de cru, verticais ou horizontais, onde há uma mistura com o ar quente e seco proveniente do forno aproveitando a energia térmica dos gases da combustão. Esses gases servem também para arrastar o material já moído (farinha) conduzindo-o para sistemas de separação e despoeiramento, onde os gases são enviados para o exterior, pela chaminé, e a matéria-prima conduzida ao forno para tratamento térmico.

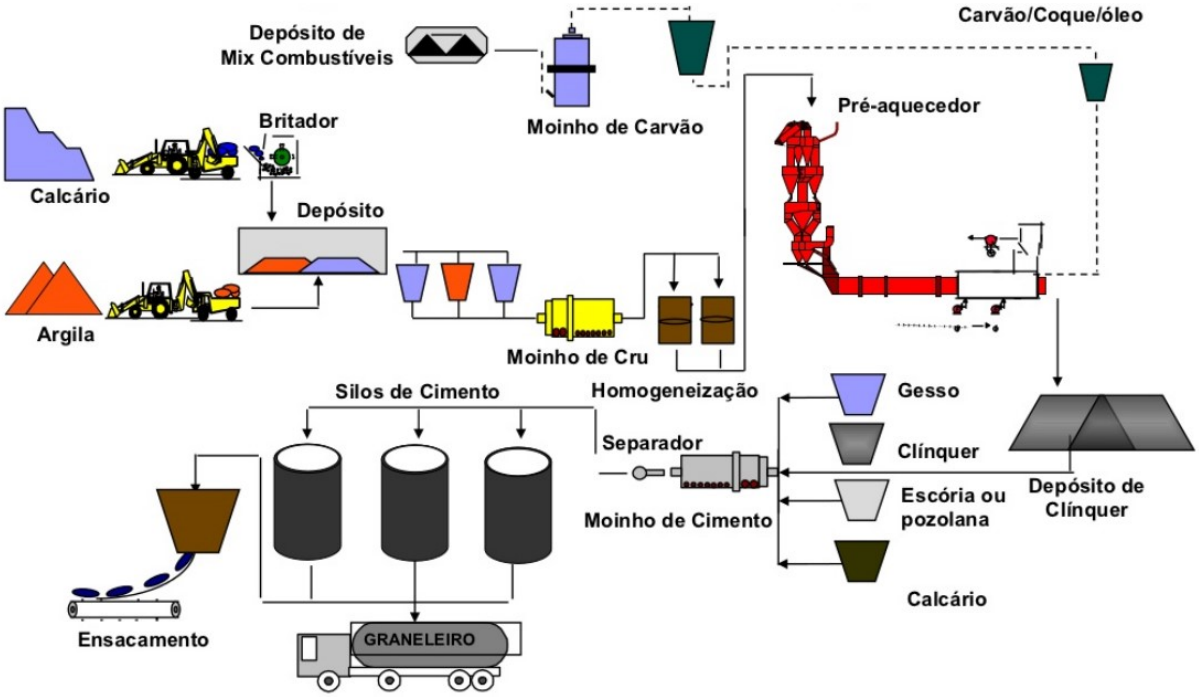

Figura 3.2 - Diagrama do processo de produção de cimento
Fonte: http://pt.slideshare.net/

A matéria-prima submetida ao forno, passa por um processo de aquecimento que leva à produção do clínquer. Esta farinha é alimentada na extremidade superior dos ciclones e caminha em um fluxo contra-corrente aos gases, levando inicialmente a evaporação da água e de outros materiais voláteis contidos na matéria-prima. Em seguida, à temperaturas de 500 a 900°C, procede-se à descarbonatação do calcário, dissociando os óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO), provenites dos carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e carbonato de magnésio ($MgCO_3$) constituintes da matéria-prima, liberando dióxido de carbono (CO_2) gasoso. Este processo é denominado na indústria cimenteira como calcinação. Posteriormente, à temperaturas entre 850 e 1250°C ocorre a reação entre o óxido de cálcio e as substâncias sílico-aluminosas, com a formação de produtos, constituído por silicatos dicálcicos ($2CaO.SiO_2$) - representado por C_2S, aluminatos tri-cálcicos ($3CaO.Al_2O_3$) - representado por C_3A e ferro-aluminatos tetra cálcicos ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$) - representado por C_4AF. Quando à temperaturas entre 1200 e 1450°C ocorre a formação dos silicatos tricálcicos ($3CaO.SiO_2$) -

representado por C_3S, sendo o último processo denominado de sinterização. As nomenclaturas C_2S, C_3S, C_3A e C_4AF são utilizadas apenas na indúsria cimenteira. A formação final do clínquer ocorre ao atingir a temperatura de 1450ºC, com o resfriamento brusco em seguida, no resfriador de clínquer.

A matéria-prima é fornecida ao forno pela extremidade mais elevada (entrada) e movimenta-se para a extremidade inferior devido à rotação do forno e da sua inclinação, saindo no extremo oposto já sob a forma de clínquer. O combustível é fornecido e queimado na extremidade mais baixa (saída), sendo que os gases de queima viajam em contracorrente com a matéria-prima até à extremidade oposta. Os fornos são revestidos internamente com material refratário (tijolos) que reduz a perda de calor para o exterior e permite a existência no seu interior de elevadas temperaturas, que na zona de queima perto da saída do clínquer podem atingir 2000°C, na chama. Um forno rotativo de uma indústria de cimento é mostrado na Figura (3.3).

Figura 3.3 – Forno rotativo de uma indústria de cimento
Fonte: http://www.sinoftm.com/

O clínquer sai na extremidade inferior do forno rotativo a uma temperatura acima de 1400°C e necessita ser resfriado rapidamente para estabilizar termodinamicamente as suas características químicas e cristalinas, além de facilitar seu manuseio. Esse resfrimento pode ser obtido por mecanismos como resfriadores satélite ou resfriador de grelhas.

O resfriador satélite é formado por um conjunto de cilindros de menores dimensões que o forno rotativo, acoplados paralelamente de forma homogeneamente distribuída à parte final de saída do clínquer, com entradas situadas a alguns metros antes do fim do forno rotativo, conforme Figura (3.4).

Com a rotação do forno, o clínquer cai para os resfriadores satélites localizados na extremidade inferior do forno, onde é resfriado rapidamente com ar fresco oriundo do exterior. Este ar aquecido serve de comburente ao queimador existente na extremidade do forno, permitindo uma recuperação parcial da energia térmica existente no clínquer. Uma vez que a quantidade de ar de resfriamento só é a necessária à combustão completa, é praticamente impossível extrair ar terciário deste sistema, ou seja, os processos com resfriadores satélites não são adaptáveis à adição de câmaras de pré-calcinação.

Figura 3.4 - Resfriador Satélite
Fonte: Link http://www.thermbond.com/

Para aumentar a eficiência energética e a capacidade de processamento de matéria-prima, os atuais sistemas de produção de clínquer estão providos de um pré-aquecedor para permitir uma evaporação completa da água e o início da calcinação da farinha antes da entrada no forno rotativo, conforme Figura (3.5).

Os pré-aquecedores são constituídos por uma torre de ciclones montados em cascata, na vertical, por onde desce a farinha que entra pela parte superior na forma de pó em suspensão, em contracorrente com os gases de queima provenientes do forno rotativo. Nestes

sistemas há uma mistura direta entre a matéria-prima e os gases de combustão, permitindo uma eficaz troca de calor. Os gases entram na base da torre de ciclones à temperaturas acima dos 800°C e saem no topo da torre à temperaturas na ordem dos 300°C. Nestes sistemas, quando a farinha entra no forno rotativo, ela já se encontra com ≈30% da calcinação efetuada.

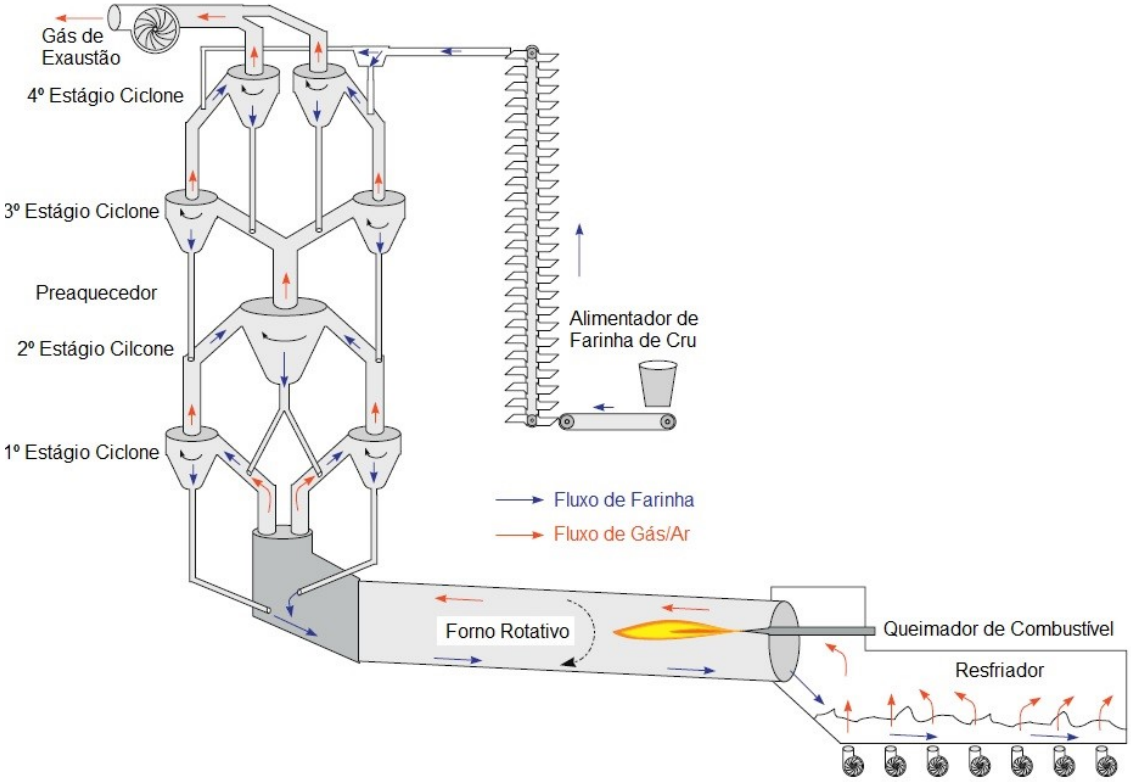

Figura 3.5 - Forno Via Seca com Preaquecedor
Fonte: Stadler; Poland; Gallestey (2011), adaptado.

Para aumentar a eficiência do sistema, uma fração do combustível pode ser queimada num queimador secundário na base da torre de ciclones. Entre o pré-aquecedor, formado pela torre de ciclones, e o forno rotativo, para aumentar a capacidade de produção de clínquer, pode adicionar-se uma câmara de combustão especial, denominada pré-calcinador, onde quantidades da ordem dos 60% do combustível total podem ser queimadas. A Figura (3.6) representa um Forno Via Seca com Preaquecedor/Precalcinador.

Esta energia é basicamente utilizada para descarbonatar a matéria-prima, que entra no forno rotativo quase totalmente calcinada. Como forma de recuperação térmica, o ar comburente fornecido ao pré-calcinador tem uma temperatura já elevada contendo uma parte substancial do calor recuperado no resfriamento do clínquer, à saída do forno rotativo. Este ar

é transportado normalmente por um tubo isolado termicamente, colocado paralelamente ao forno rotativo, da zona de resfriamento do clínquer.

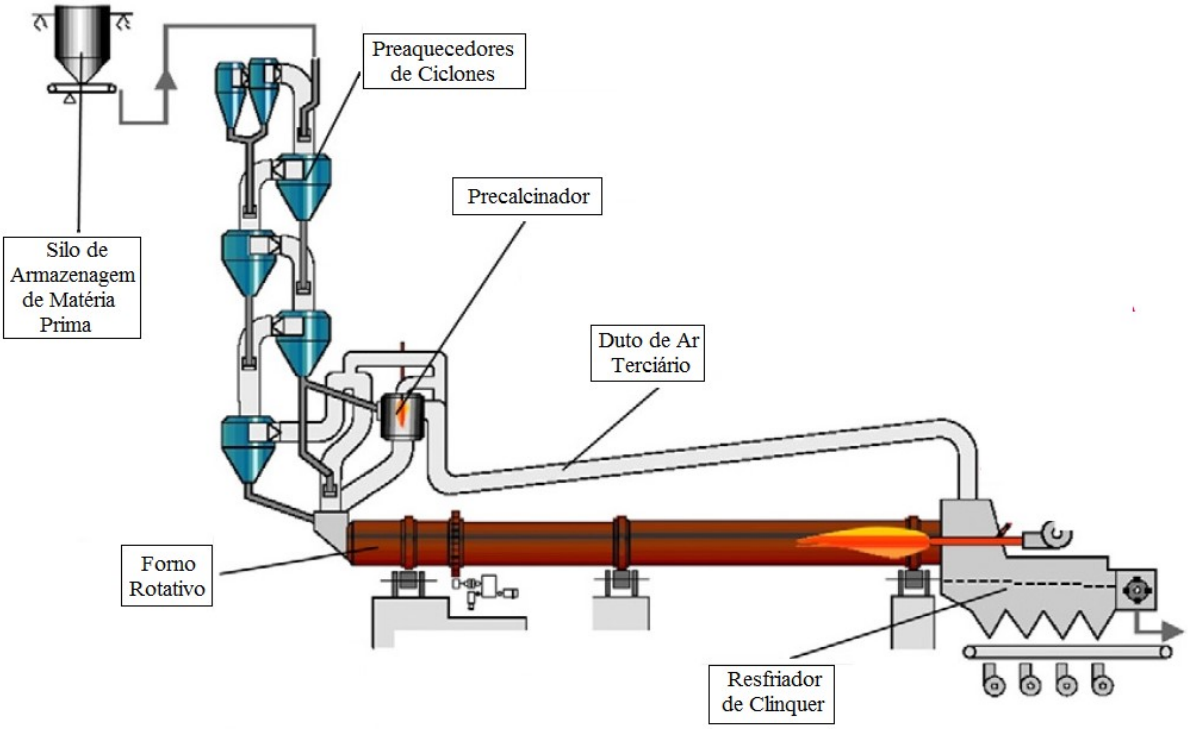

Figura 3.6 - Forno Via Seca com Preaquecedor/Precalcinador
Fonte: Giannopoulos, *et al.* (2007), adaptado.

Para fornos com pré-calcinador, o resfriamento do clínquer é feito por resfriador de grelhas. Neste sistema o clínquer quente cai da parte terminal do forno sobre uma grelha móvel ou fixa, conforme Figura (3.7).

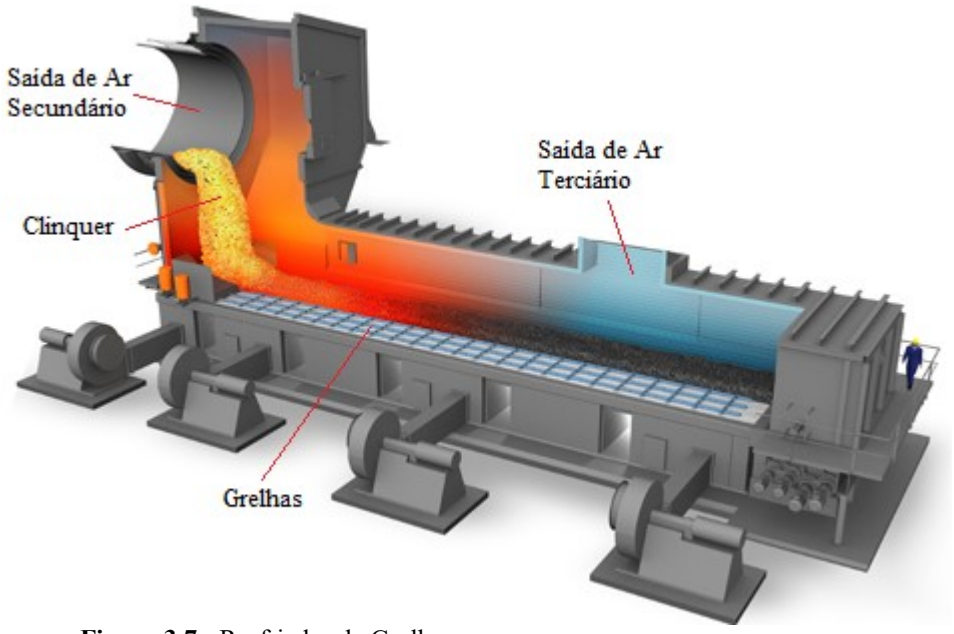

Figura 3.7 - Resfriador de Grelhas
Fonte: http://www.flsmidth.com, adaptado

Nesse tipo de sistema, as grelhas são fixas e o clínquer é deslocado através de um movimento recíproco de pratos que deslizam sobre as grelhas. O clínquer formado é resfriado pelo ar insuflado através das grelhas, provindo de compartimentos separados existentes por baixo. Estes compartimentos permitem a existência de duas zonas: uma zona de recuperação, em que o ar de resfriamento, aquecido, vai servir de comburente ao queimador principal; e uma zona de pós-resfriamento, onde o ar excedente resfria sucessivamente o clínquer a mais baixas temperaturas. Este ar, ou é lançado para o exterior após remoção das poeiras em suspensão, ou então é transportado para o pré-calcinador, quando este existe, servindo de ar de combustão.

O clínquer resfriado é armazenado em depósitos de grandes dimensões e posteriormente moído em conjunto com aditivos, como o gesso e outros, que permitem a obtenção de cimentos com características diferenciadas.

A energia necessária à secagem, calcinação e sinterização do clínquer é obtida pela queima de uma variedade de combustíveis, dos quais os mais usados atualmente são o carvão mineral e o coque de petróleo (petroleum coke). Outros combustíveis também usados são os combustíveis alternativos como pneus usados, resíduos industriais, resíduos urbanos, etc...

Devido às altas temperaturas mantidas na parte final do forno, um conjunto de materiais presentes na matéria-prima, ou no combustível, tais com sulfatos e cloretos de sódio e potássio (álcalis) são volatilizados e arrastados pelos gases para a entrada do forno. Ao encontrarem temperaturas mais baixas, da ordem dos 800°C, estas substâncias alcalinas condensam, sendo arrastadas novamente para o interior do forno.

Dependendo do perfil térmico do sistema, a condensação pode dar-se ainda no interior do forno rotativo ou na torre de ciclones do pré-aquecedor. Quando isso acontece, pode surgir um acumulo de álcalis incrustados (colagem) que entope os ciclones levando à medidas de desincrustamento podendo causar até mesmo a parada da linha de produção. Este ciclo interno de álcalis é mais intenso e importante quando a presença de sódio e potássio é elevada nas matérias-primas e/ou combustível.

Sendo assim, é imprescindível a utilização de matéria-prima e combustível com níveis baixos e controlados de material alcalino. Quando isso não é possível, como alternativa, é

possível a instalação de um *by-pass*, por onde é desviado uma fração dos gases diretamente para o sistema de despoeiramento. A instalação de *by-pass* para álcalis é evitada sempre que possível devido aos custos do equipamento, à diminuição da eficiência energética e à perda de matéria-prima na forma de pó de forno cimento (CKD - *Cement Kiln Dust*). Normalmente nestes casos, o limite máximo de entrada de cloro no forno é da ordem dos 0,015%, em peso, (USEPA, 1999a).

As Figuras (3.8), (3.9), (3.10) e (3.11) apresentam um mesmo forno em três situações: forno sem formação de colagem, forno com colagem normal na zona de queima e forno com formação de colagem (Souza, 2009).

Uma linha de produção de clínquer não pode ser completamente sem vazamentos devido à existência de partes móveis, como o forno rotativo. Assim para evitar fugas de material e produtos de combustão ao longo do sistema, toda a linha funciona com pressão negativa, sendo o movimento dos fluidos gasosos efetuado pelo vácuo gerado por ventiladores colocados na parte inicial da linha, imediatamente antes da chaminé. Uma parcela considerável da energia elétrica consumida é utilizada nos ventiladores de exaustão dos diferentes gases presentes na fábrica de cimento.

Figura 3.8 – Forno sem Formação de Colagem
Fonte: Souza (2009).

Figura 3.9 – Forno com Colagem normal na Zona de Queima
Fonte: Souza (2009).

Figura 3.10 – Forno com Formação de Colagem
Fonte: Souza (2009).

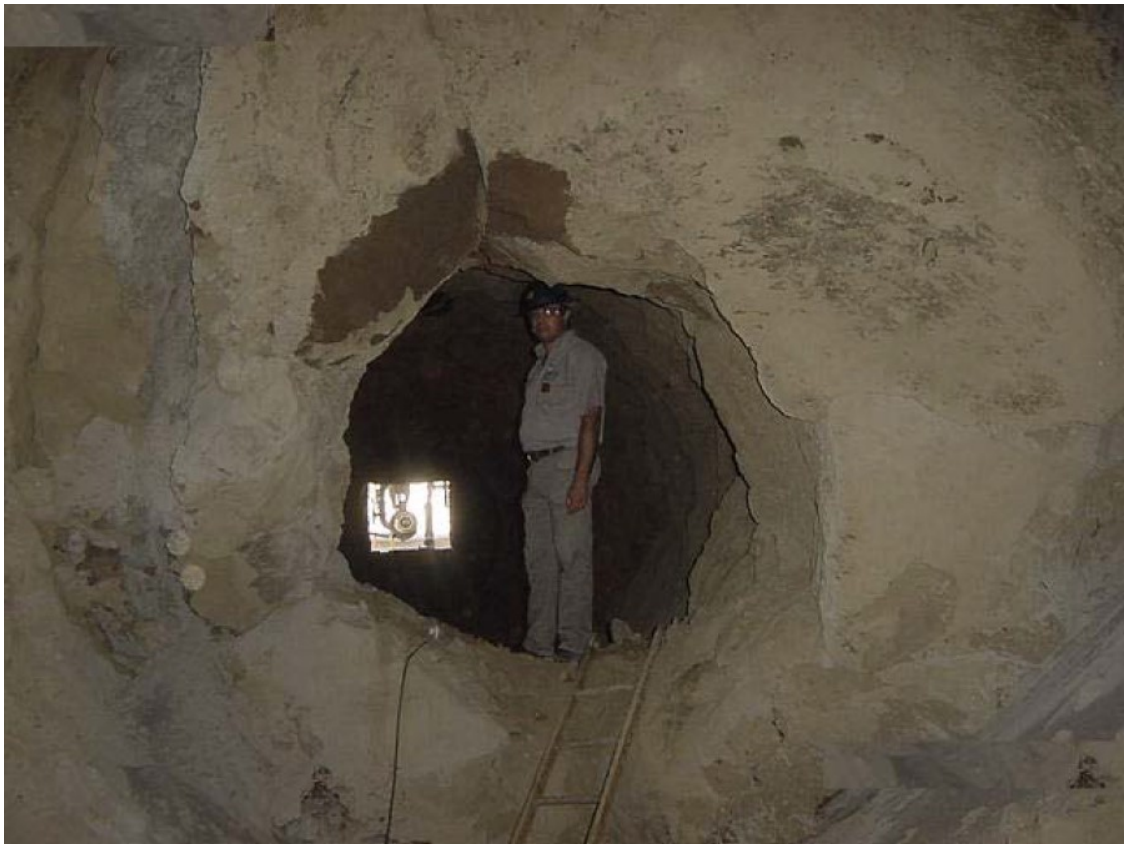

Figura 3.11 – Forno com Formação de Colagem
Fonte: Souza (2009).

Em função da necessidade de economia de energia, a queima de combustível numa fábrica de cimento efetua-se com um controle rigoroso dos fluxos de ar comburente, trabalhando o sistema tão perto quanto possível das condições estequiométricas, usando somente um excesso de ar mínimo necessário para se verificar uma combustão completa, minimizar os níveis produzidos de compostos não-queimados e de CO, e produzir clínquer com qualidade.

3.2. Sistemas de Controle de Emissões para a Atmosfera

Para evitar e reduzir as emissões para a atmosfera, as unidades de produção de cimento estão providas de sistemas de controle de poluentes, procurando evitar a sua formação através do controle dos parâmetros de funcionamento das diversas unidades e principalmente evitar a emissão pela instalação de sistemas de remoção dos gases efluentes. Nas cimenteiras estão instalados sistemas de remoção que limitam-se a sistemas de despoeiramento, uma vez que as poeiras, material particulado, é considerado o maior

problema em termos de contaminação ambiental causados pelas unidades de produção de cimento.

Há três pontos principais onde é necessário controlar a emissão de partículas: na saída dos gases do forno, nos gases de resfriamento do clínquer e nos moinhos de cimento. Numa cimenteira operando pelo sistema via seca, os níveis de partículas que chegam com os gases do forno ao despoeirador podem atingir 700 g/Nm^3.

Existem três tipos principais de sistemas de despoeiramento encontrados na indústria cimenteira: ciclones, precipitadores eletrostáticos e filtros de mangas.

Os ciclones, Figura (3.12), são eficientes para separar as partículas de tamanhos maiores e sofrem rápida queda de eficiência para partículas de diâmetro inferior a 5-10 μm. Devido a esse fator grande quantidade de poeira pode ser emitida por sistemas providos de ciclones.

Figura 3.12 – Sistema de Ciclones para Despoeiramento
Fonte: http://bernauer.com.br/

Historicamente, nas últimas décadas, o sistema de despoeiramento considerado mais adaptado para aplicação na indústria do cimento tem sido o precipitador eletrostático, devido à sua eficácia, robustez, facilidade de manutenção e pequena queda de pressão introduzida no

fluxo gasoso. Num precipitador eletrostático, Figura (3.13), as partículas são removidas porque se cria uma diferença de potencial elevada entre um par de eletrodos positivo e negativo. Quando o gás efluente passa entre os eletrodos, as partículas são carregadas eletricamente e arrastadas pela força do campo elétrico para um dos eletrodos, onde se depositam, sendo removidas do fluxo gasoso.

Os precipitadores eletrostáticos são bastante eficazes na remoção de partículas submicrométricas, contrariamente aos ciclones. A eficiência de um precipitador eletrostático é dependente da resistividade elétrica das partículas, velocidade do fluxo gasoso, intensidade do campo elétrico e da forma e área dos eletrodos. Para uma remoção eficaz, a resistividade das partículas não pode ser muito baixa nem muito elevada. Resistividades na faixa de $2x10^8$ a $2x10^{11}$ ohm.cm são consideradas ideais. Quando as partículas têm uma resistividade elevada, esta pode ser diminuída pela adição ao efluente de compostos de enxofre e/ou de vapor de água.

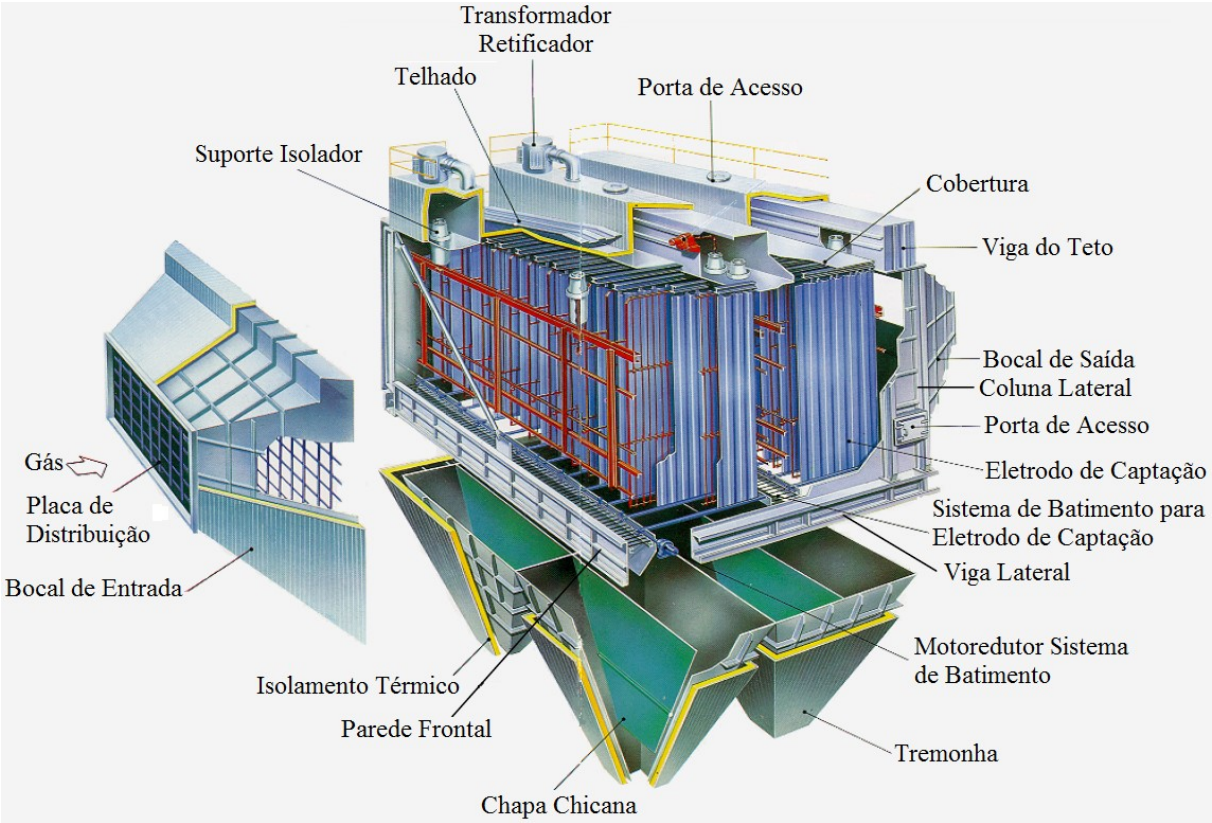

Figura 3.13 – Vista Explodida de um Precipitador Eletrostático
Fonte: Ozawa, 2003, adaptado.

A eficiência total de um precipitador eletrostático pode ser melhorada pela colocação em série de várias unidades, ou seja, tem vantagens sob o ponto de vista da coleta fracionada

das partículas. Normalmente as partículas maiores são capturadas no(s) primeiro(s) estágio(s) do precipitador e são reenviadas ao forno. Nos estágios restantes depositam-se partículas enriquecidas em álcalis, de menores tamanhos e de maior resistividade, contendo metais semi-voláteis, como o chumbo, que se condensam na parte mais fria do precipitador. Uma parte destas partículas pode ser removida, interrompendo o ciclo externo do álcali e metais semi-voláteis e evitando a sua acumulação na linha de produção.

Ao longo dos anos houve uma evolução na tecnologia de despoeiramento pelos precipitadores eletrostáticos, otimizando a geometria do sistema e com a melhora do controle da voltagem fornecida aos eletrodos, a qual passou a ser controlada por computador permitindo condições operacionais mais convenientes. Filtros eletrostáticos possibilitam obter concentrações nos gases efluentes inferiores a 11 mg/Nm^3 (USEPA, 1999).

Embora em condições normais os precipitadores eletrostáticos modernos sejam altamente eficazes na remoção de partículas, o seu funcionamento pode gerar alguns problemas que diminuem a eficiência média de remoção, o que faz com que sejam substituídos nas novas instalações de cimento por filtros de mangas. Um dos problemas principais de operação dos precipitadores eletrostáticos está relacionado com a impossibilidade da sua operação quando os níveis de CO, nos gases de escape, ultrapassam um valor limite, devido ao perigo de explosão por inflamação do monóxido de carbono quando atravessa o intenso campo elétrico do precipitador. Assim, na partida e na parada, ou quando existem picos de CO durante o processo, o precipitador eletrostático é automaticamente desligado, o que origina uma liberação incontrolada de poeiras para a atmosfera.

O conjunto de filtros de mangas, Figura (3.14), é considerada uma tecnologia mais recente adaptada à remoção de partículas na indústria cimenteira. Durante muitos anos, a utilização dos filtros de mangas nas fábricas de cimento era considerada inapropriada porque se considerava que os materiais do filtro não conseguiam resistir às altas temperaturas dos efluentes e porque a manutenção era considerada elevada e dispendiosa. O desenvolvimento tecnológico das baterias de filtros e os novos materiais utilizados, à base de *Teflon*, como o *Gore-Tex* e o *Tetratex*, permitem eficiências de coleta elevadas, superiores às dos precipitadores eletrostáticos, principalmente para partículas da ordem dos 0,1 μm e inferiores,

suportando temperaturas máximas superiores a 200°C, com uma duração e uma manutenção aceitáveis.

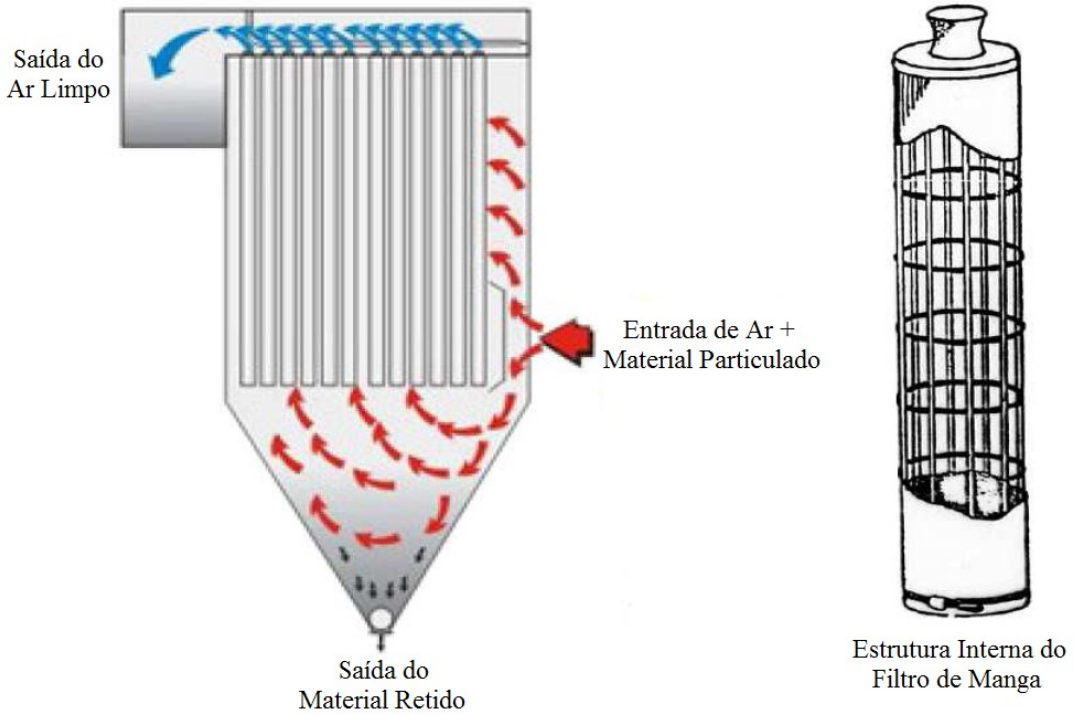

Figura 3.14 – Filtro de Mangas com Entrada Externa de Ar Poluído
Fonte: Santini (2011), adaptado.

A eficiência dos filtros de mangas depende do tipo de material filtrante e da velocidade do gás através da superfície de filtração, sendo tanto maior quanto menor for essa velocidade. Faixas de velocidade de filtração comuns variam de 0,9 a 1,5 m/min, obtendo-se valores de eficiência melhores para velocidades de 0,6 m/min. A eficiência do filtro aumenta com a espessura do bolo (cake) de material depositado, porque este serve de leito de filtragem para as partículas que chegam. Sendo que a queda de pressão cresce com a espessura do material depositado, deve ser encontrado um ponto de equilíbrio nos ciclos de limpeza e remoção do bolo filtrado que leve em conta os dois parâmetros. Os filtros de mangas conseguem obter eficiências de remoção de partículas com diâmetros de 0,1 μm, da ordem dos 99 a 99,99%. A utilização dos filtros de mangas em cimenteiras nos EUA mostrou concentrações nos gases filtrados entre 2 e 160 mg/Nm^3. No entanto, mais de metade dos filtros de mangas testados atingiram valores de concentração médios de partículas nos gases filtrados inferiores a 35 mg/Nm^3, obtendo-se valores abaixo dos 5 mg/Nm^3 para filtros em *Teflon*, tipo *Gore-Tex* (USEPA, 1999).

Os filtros de mangas podem operar mesmo quando as concentrações de CO são elevadas, evitando assim as emissões descontroladas durante a partida e parada, ou quando acontecem os picos de CO durante a operação normal do forno. Os filtros de mangas, pelo contato próximo entre as partículas depositadas e o gás efluente, permitem uma remoção mais eficaz no despoeirador de gases ácidos, metais semivoláteis e dioxinas, do que os precipitadores eletrostáticos. A remoção de gases ácidos é ainda incentivada pela operação à mais baixas temperaturas, com níveis mais elevados de umidade relativa, apropriados para uma adsorção mais rápida sobre as partículas básicas depositadas no filtro.

3.3. Controle de Qualidade do Cimento

Para garantir a qualidade do clínquer e consequentemente a do cimento, devem-se manter alguns parâmetros dentro de dados valores. Esses parâmetros são: o fator de saturação da Cal (FSC), o módulo de Sílica (MS) e o módulo de Alumina (MA), que devem atender às limitações apresentadas a seguir:

Módulo de Sílica:

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \tag{3.1}$$

O MS é uma relação entre o teor de sílica e a soma dos teores de Al_2O_3 e Fe_2O_3. Este módulo interfere na queima da farinha, na formação de colagem no refratário do forno, na granulometria do clínquer e na fase líquida. Segundo Carpio (2005), o Módulo de Sílica, da farinha, deve estar no intervalo entre 2,3 a 2,7 para que a produção ocorra nas melhores condições. Se o Módulo de Sílica apresenta um valor alto, ele provoca um aumento de C_3S e C_2S, diminuindo consequentemente a quantidade de C_4AF e C_3A (fase líquida). Tal condição implica num consumo maior de combustível e maior custo de produção. Entretanto, se o valor do Módulo de Sílica apresenta um valor baixo, ele favorece a geração dos constituintes na fase líquida e também o aumento da colagem no refratário do forno.

Módulo de Alumina:

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \tag{3.2}$$

O MA é uma relação entre a quantidade de Al_2O_3 e Fe_2O_3 contida na matéria-prima. Segundo Carpio (2005), seu valor deve ficar entre 1,3 a 2,7 para obter uma queima adequada das matérias-primas. O valor baixo do Módulo da Alumina permite menor viscosidade, o que facilita a ocorrência das reações. Seu valor elevado aumenta a viscosidade, dificultando as reações.

Fator de Saturação da Cal:

$$FSC = \frac{100\,CaO}{2{,}8\,SiO_2 + 1{,}1\,Al_2O_3 + 0{,}7\,Fe_2O_3} \tag{3.3}$$

Este fator representa o quanto de óxido de cálcio pode reagir com os demais óxidos e gerar C_3S no clínquer. Segundo Carpio (2005), seu valor deve ficar entre 90 e 100. O valor do Fator de Saturação da Cal fora dos limites descritos acima interfere tanto na farinha ou cru quanto no clínquer. Quando seu valor é alto, então a farinha fica difícil de ser queimada, exigindo maior consumo de combustível. Já com o valor baixo, a farinha queima facilmente, porém gera um clínquer muito queimado, o que não é desejável.

O clínquer produzido com valor elevado de FSC possui baixa resistência, assim como aqueles fabricados com valor baixo de FSC (Carpio, 2005). O FSC também indica a quantidade de cal livre ao final do processo, não devendo este ser maior que 1,02.

Os módulos são parâmetros utilizados para analisar a qualidade do clínquer que está sendo produzido, bem como se este irá consumir muita energia ou não devido a sua composição.

4. COPROCESSAMENTO EM FÁBRICAS DE CIMENTO

Os fornos rotativos de clínquer reúnem algumas características que os credenciam como instalações para a queima de resíduos, principalmente se esses resíduos tiverem poder calorífico e puderem ser destruídos por reação com o oxigênio atmosférico. Dado as suas características, a queima destes resíduos tem de ser efetuada de modo que a sua remoção e destruição (DRE- *Destruction and Removal Efficiency*) seja elevada. Usualmente as normas para destruição térmica de resíduos impõem DRE da ordem de 99,99% (ou 99,9999% para dioxinas/furanos) (Federal Register, 1999a, 1999b).

4.1. Características das Plantas

Para a calcinação e sinterização da matéria-prima na produção do clínquer, é necessário um tempo de residência elevado dentro do forno. Os gases no forno de clínquer atingem temperaturas máximas de 2000°C no queimador principal e permanecem em temperaturas acima dos 1200°C por períodos de 4-6 segundos. Por sua vez, o clínquer sai do forno à temperaturas da ordem dos 1350°C, quando inicia um resfriamento brusco obtido com o sistema de resfriamento de clínquer da planta. Assim, um forno de clínquer reune condições ótimas para uma queima ou destruição eficaz da maioria dos resíduos que possam oxidar/decompor com a temperatura.

A Figura (4.1), mostra o esquema de uma instalação de um forno rotativo com preaquecedor de 4 estágios e precalcinador apresentando o perfil de temperatura do material sólido e do gás com seus respectivos tempo de retenção dentro do sistema.

Devido à quantidade elevada de matéria-prima existente no interior do forno, este tem uma inércia térmica superior ao de muitas outras instalações industriais à alta temperatura. Nos fornos de cimento, as variações de temperatura são lentas e mais facilmente controláveis. Esta característica é vantajosa quando se queimam substâncias com composição e poder calorífico variáveis, como são os resíduos industriais.

Para que a queima dos resíduos industriais seja eficaz, é necessário tomar algumas precauções em relação ao modo como o material é adicionado ao forno, bem como, em qual

ponto do forno. O local de injeção mais apropriado é o queimador principal junto à saída do clínquer, porque nestas condições a temperatura e o tempo de residência são maximizados. Substâncias líquidas ou sólidas trituradas são normalmente queimadas neste ponto do forno.

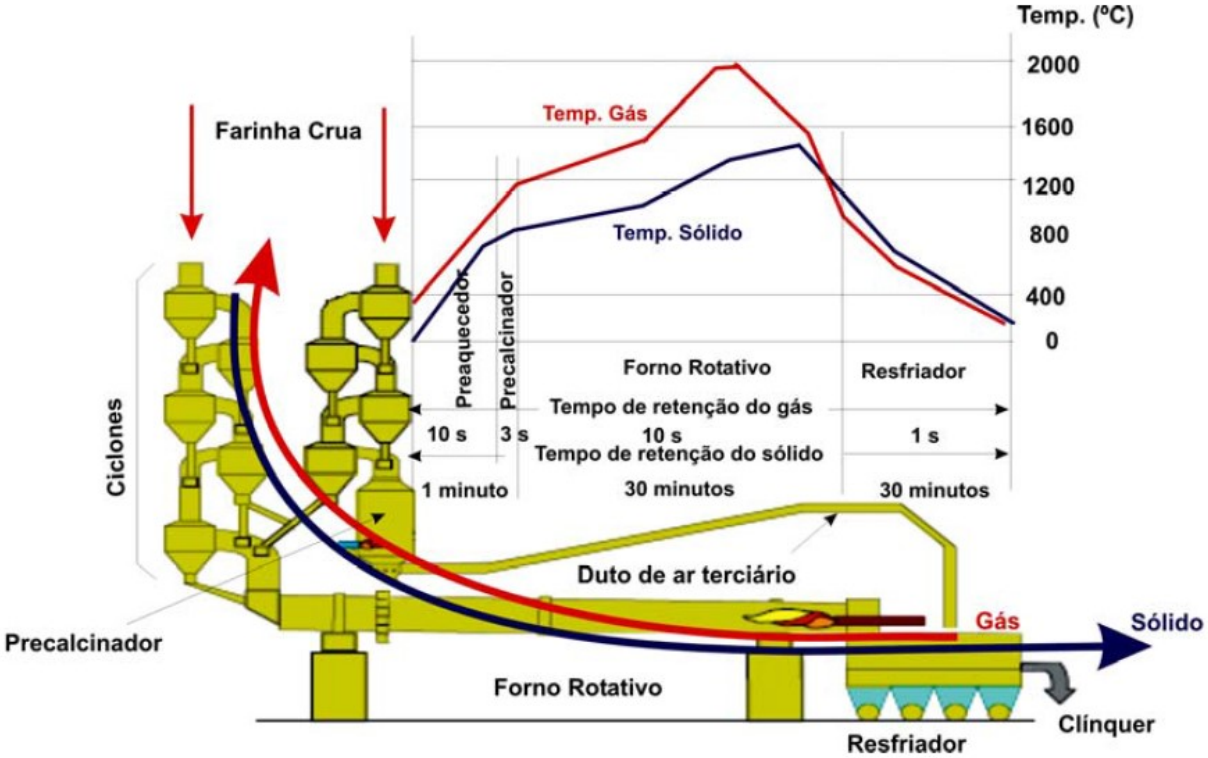

Figura 4.1 - Esquema de uma instalação de um forno rotativo com preaquecedor de 4 estágios e precalcinador apresentando o perfil de temperatura do material sólido e do gás com seus respectivos tempos de permanência dentro do sistema.
Fonte: Signoretti (2008)

A Figura (4.2) mostra um forno com preaquecedor em suspensão apresentando o caminho percorrido pela corrente gasosa e material sólido no processo de produção de clínquer.

Os problemas de queima existem principalmente para resíduos sólidos não-moídos. Com isso, uma das alternativas mais utilizadas em fornos com pré-aquecedor ou pré-queimador consiste na introdução dos resíduos sólidos não-moídos diretamente no pré-calcinador, ou entre o pré-aquecedor e o forno rotativo. Nestes locais é adicionado um sistema de dupla gaveta que permite a adição controlada de material sólido sem problemas de entrada excessiva de ar para dentro do sistema, locais estes onde normalmente são queimados resíduos como pneus inteiros. A queima de resíduos nesta zona do forno não ocorre nas mesmas condições de elevada temperatura e tempo de residência como no queimador

principal, não sendo aconselhável a sua utilização para a queima de vários tipos de resíduos perigosos.

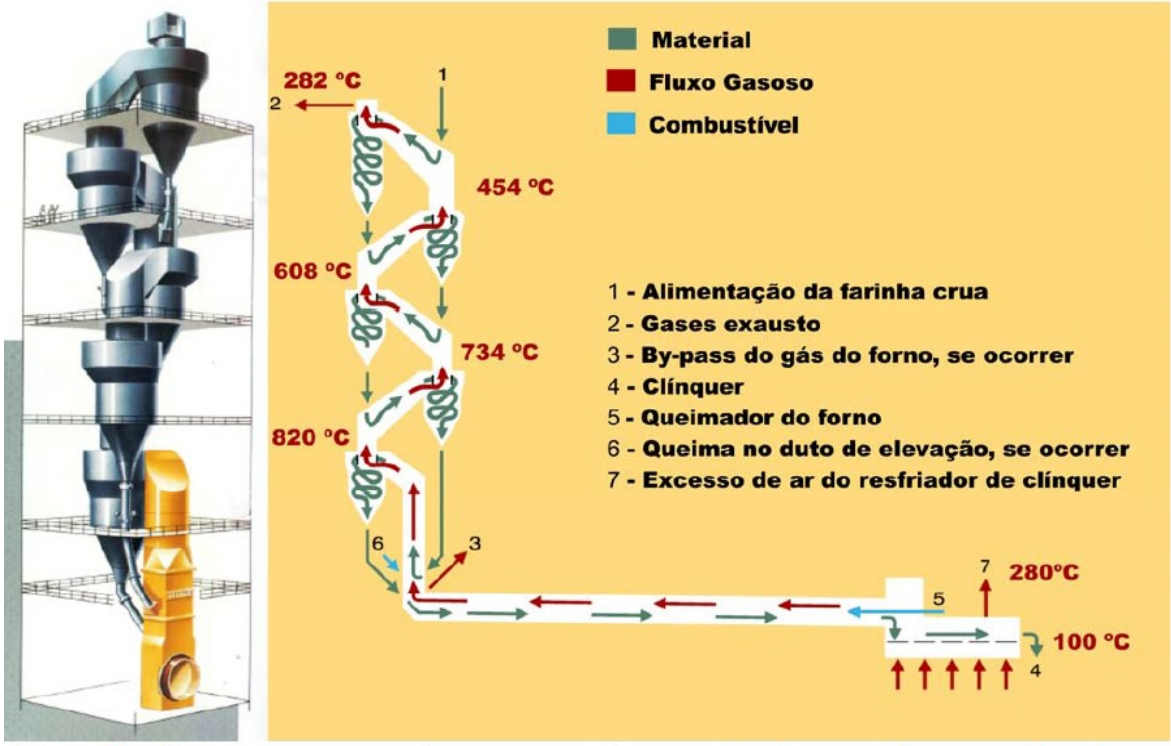

Figura 4.2 - Forno com preaquecedor em suspensão apresentando o caminho percorrido pela corrente gasosa e material sólido no processo de produção de clínquer
Fonte: Signoretti (2008)

A Figura (4.3) mostra o princípio de operação de um forno rotativo dotado de preaquecedor/precalcinador com o perfil de temperatura do sistema.

Uma das vantagens do coprocessamento em cimenteiras é o fato da unidade fabril ser utilizada na destruição de resíduos perigosos com elevado grau de eficiência, sem a necessidade de alterações significativas no processo industrial. Consequentemente, o coprocessamento possui menor custo que outros processos alternativos de destruição de resíduos.

Usualmente as alterações no processo consistem na instalação de reservatórios e dutos apropriados para armazenar e transportar os resíduos, sistemas de injeção para queima do resíduo e unidades de medição e controle dos níveis de poluição nos gases de exaustão. Os resíduos têm de chegar à unidade fabril com uma composição conhecida e com uma uniformidade em composição e granulometria especificada. Por isso, além das modificações

efetuadas no interior da unidade fabril, existem a necessidade de instalações, normalmente externas, de recepção, filtragem, análise e acondicionamento do resíduo.

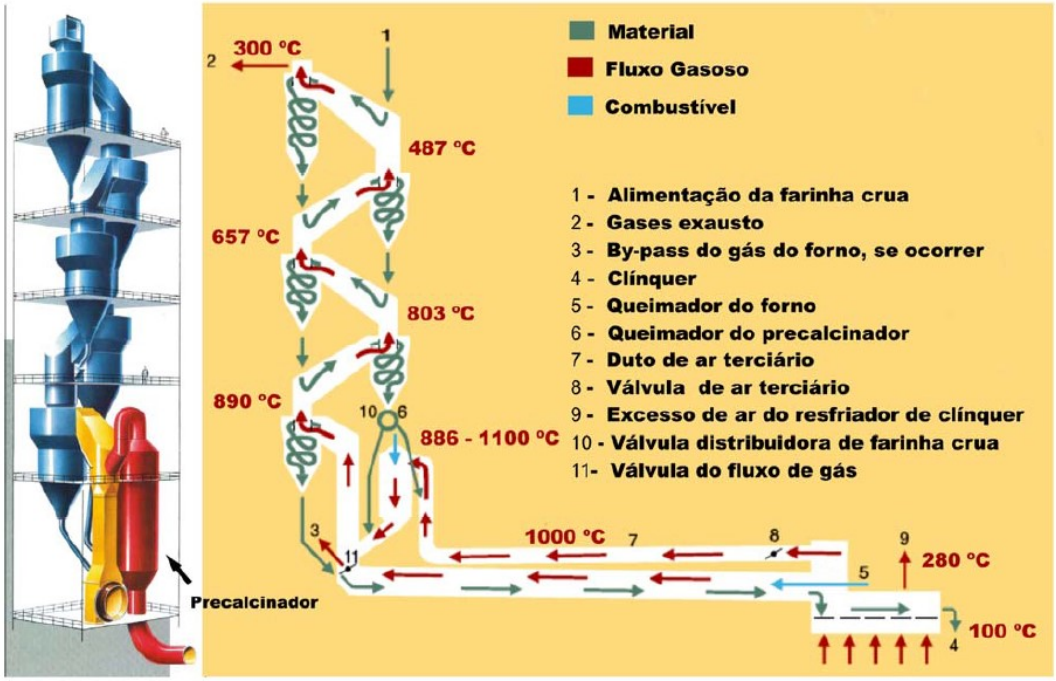

Figura 4.3 - Princípio de operação de um forno rotativo com preaquecedor/ precalcinador e o perfil de temperatura do sistema
Fonte: Signoretti (2008)

4.2. Técnicas de Controle no Coprocessamento

Considera-se que os tipos de emissões de uma cimenteira, quando do coprocessamento de resíduos, são os mesmos tipos comparados com as emissões quando a unidade utiliza combustíveis convencionais. Consequentemente, as técnicas de controle utilizadas são comuns aos processos. Mesmo assim, deve-se atentar para as possíveis emissões de metais pesados e voláteis constituintes dos resíduos.

O controle das emissões de metais voláteis como o mercúrio, pode ocorrer com a filtragem dos gases com carvão ativado. Normalmente as cimenteiras ao efetuarem coprocessamento não utilizam sistema de remoção do mercúrio com carvão ativado por ser considerado muito honeroso, sendo preferido reduzir as emissões do metal através da análise, controle e limitação das concentrações nos resíduos aceitos para coprocessamento.

Embora o coprocessamento não introduza uma alteração significativa nas emissões, em comparação com a unidade que opera com combustível tradicional, não necessitando consequentemente de métodos de controle específicos, o fato de operar com combustíveis alternativos mais baratos torna a unidade mais competitiva, em termos econômicos. Assim, estas unidades estão mais aptas a adotarem as Melhores Técnicas Disponíveis (BAT) com relação à outras cimenteiras, podendo certas técnicas de controle serem consideradas BAT primeiro para as cimenteiras com coprocessamento, do que para as cimenteiras sem atividade de coprocessamento.

4.3. Resíduos Utilizados em Cimenteiras

Os critérios específicos que um composto deve cumprir para ser utilizado como combustível alternativo, em geral, são definidos pelos produtores de cimento de acordo com seus próprios padrões. Os seguintes critérios são considerados (Rahman *et al.*, 2015):

- estado físico do combustível (sólido, líquido, gasoso);
- conteúdo de elementos circulantes (Na, K, Cl, S);
- toxicidade (compostos orgânicos, metais pesados);
- composição e conteúdo de cinzas e teor de voláteis;
- poder calorífico, acima de 14,0 MJ / kg;
- teor em cloro, menor que 0,2% e teor de enxofre, menor que 2,5%;
- conteúdos de bifenilos policlorados (PCB), inferior a 50 ppm;
- conteúdos com teor de metais pesados inferior a 2500 ppm (mercúrio (Hg) inferior a 10 ppm e cádmio total (Cd), tálio (Tl) e mercúrio (Hg) menor que 100 ppm);
- propriedades físicas (tamanho, massa específica, homogeneidade);
- propriedades de moagem;
- teor de umidade;
- tecnologia de adaptação;
- emissões;
- a qualidade e compatibilidade do cimento com o meio ambiente não devem diminuir;
- os combustíveis alternativos devem ser economicamente viáveis;
- disponibilidade.

A produção de clínquer requer uma combustão estável para manter o aquecimento das matérias-primas. Logo, os combustíveis devem ser processados e condicionados, de maneira a garantir as seguintes características:

- mesma distribuição de tamanho de partícula;
- poder calorífico elevado e uniforme;
- livre de conteúdos prejudiciais, como alguns metais, vidro e minerais;
- baixo teor de umidade.

5. FORMAÇÃO DE POLUENTES

No processo de coprocessamento em fábricas de cimento existe a preocupação com os poluentes formados e posteriormente emitidos à atmosfera. Alguns deles, tais como: óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio, metais pesados e dióxido de carbono, são abordados neste capítulo, além de uma análise química de compostos derivados de resíduos, objetivando viabilizar seu uso como combustível alternativo.

5.1. Óxidos de Nitrogênio (NO_x)

A indústria cimenteira pode apresentar altas taxas de emissões de NO_x nos gases de exaustão dos fornos rotativos. Essas emissões dependem do combustível utilizado e do processo de fabricação de cimento (USEPA, 2000). A formação de NOx é favorecida pelas altas temperaturas que ocorrem no processo de produção do clínquer.

A maior parte do NO_x formado é oriundo do NO térmico e o NO do combustível, sendo os mecanismos mais relevantes de formação de NO_x em fornos de cimenteiras. Altas temperaturas e alta concentração de O_2 favorecem a formação do NO térmico, consequentemente, o controle destes levam a redução da formação de NO_x (Hill, 2000). O NO_x é um poluente secundário que reage com outros componentes químicos, formando substâncias que contribuem para a destruição da camada de ozônio, formação da chuva ácida e do efeito smog, ou seja, a emissão de NO_x na atmosfera está ligada a uma série de impactos ambientais.

Além disso, os óxidos de nitrogênio dentro das células humanas podem formar com razoável facilidade o íon nitrito, NO_2^-, recebendo o oxigênio da hemoglobina formando o NO_3^-. O íon Fe^{2+} da hemoglobina é oxidado a Fe^{3+}. Com essa oxidação, o ferro da hemoglobina perde sua capacidade de ligar-se reversivelmente ao O_2. Esse fenômeno, chamado de mataemoglobina ou cianose, característico pela coloração azulada dos lábios, pode ser letal e afeta, sobretudo, as crianças (Carvalho Jr.; Lacava, 2003).

O mecanismo de formação de NO_x predominante na produção do clínquer é a oxidação do nitrogênio atmosférico gerando o NO térmico, sendo fonte de grande parte do NO_x emitido na atmosfera por cimenteiras. Alguns fatores como: a temperatura da fase

gasosa, o formato da chama, a taxa de excesso de ar e o tempo de permanência do gás e do material na zona de queima em altas temperaturas, entre outros, contribuem para a formação de NO térmico (Belato, 2013).

A reação do nitrogênio gasoso (N_2) com o oxigênio à altas temperaturas forma o NO térmico, conforme as Equações (5.1), (5.2) e (5.3) (Hill; Smoot, 2000).

$$N_2 + O \leftrightarrow NO + N \tag{5.1}$$

$$N + O_2 \leftrightarrow NO + O \tag{5.2}$$

$$N + OH \leftrightarrow NO + H \tag{5.3}$$

A formação de NO_x do combustível é formado pela oxidação dos compostos de nitrogênio presentes no combustível. Esses compostos volatizam-se, sendo uma parte desse nitrogênio convertida em HCN e o restante em NH_3, que são oxidados a NO e posteriormente reduzidos a N2 segundo as Equações (5.4) e (5.5) a seguir (Hill; Smoot, 2000).

$$HCN / NH_3 + O_2 \rightarrow NO + \cdots \tag{5.4}$$

$$NO + HCN / NH_3 \rightarrow N_2 + \cdots \tag{5.5}$$

O NO e N_2 são formados a partir do HCN e do NO dependendo do local da reação. É possível controlar as emissões de NO controlando o ambiente em que o nitrogênio é liberado do combustível, uma vez que em ambientes ricos em combustíveis, ou seja, com alta concentração de nitrogênio, os compostos de nitrogênio serão reduzidos formando N_2 e em ambientes pobres em combustível, os compostos serão oxidados formando NO (Belato, 2013)

Alguns fatores que influenciam na formação de NO do combustível são: a geometria do queimador, as técnicas de contato entre o combustível e o ar, as altas taxas de misturas, a concentração de nitrogênio no combustível, o ritmo de volatilização e queima do combustível e a temperatura na fase gasosa (Signoretti, 2008).

Vale salientar que o óxido nitroso (N_2O) pode ser formado durante a combustão por um grande número de reações dentro do forno rotativo de clínquer. Porém, esse reage rapidamente com os radicais H e OH formando N_2. Sistemas de queima com carvão mineral apresentam emissão máxima de N_2O inferior a 2%, sendo sua formação não significativa na faixa de 900 a 1250°C (Hill; Smoot, 2000).

Considerando que a maior parcela do NO_x formado em cimenteiras está relacionado ao NO_x térmico, antes de instalar equipamentos com o objetivo de reduzir o NO_x emitido, é necessário analisar e controlar as condições operacionais buscando-se a otimização do processo, ou seja, aumentando a eficiência do processo de queima é possível reduzir tais emissões (USEPA, 2007).

Outra técnica, de caráter operacional, é a substituição parcial da farinha por escória alto forno, reduzindo as emissões de NO_x, pois reduz a necessidade de calor na zona de queima. Essa substituição promove, também, a diminuição das emissões de CO_2 resultante da calcinação, aumentando a capacidade de produção da planta e diminuindo o consumo de energia (NESCAUM, 2000).

Estudos recentes, na China, avaliaram se a queima de lama de esgoto como combustível alternativo, favorecem na redução de emissão de NO_x. Estes estudos indicam que o uso da lama de esgoto como um agente de desnitrificação e combustível alternativo para a fabricação de clínquer é tecnicamente viável. A remoção de NO_x pode ser maior do que 65%, e a utilização de lamas como combustível alternativo não afetam negativamente a qualidade do clínquer. A taxa de alimentação, bem como, o ponto de alimentação de lama na planta podem influenciar de forma significativa a redução de NO_x. Os elementos chaves para a redução de NO_x, são os CH4, HCN e NH3. Esta tecnologia pode ser atraente para controlar as emissões de NO_x provenientes da indústria do cimento além da eliminação de lamas de esgoto de forma segura (Fang *et al.*, 2015).

A combustão estagiada, que combina regiões ricas e pobres na câmara de combustão injetando o combustível de forma fracionada, evita condições favoráveis de temperatura e concentrações que formam o NO_x promovendo a redução do NO_x para N_2. Além disso, é feito o controle da alimentação dos combustíveis, da injeção do ar de combustão e da farinha, com o objetivo de reduzir a formação de NO_x (USEPA, 2007).

Os queimadores com baixa emissão de NO_x têm como princípio de funcionamento o retardamento da combustão através da entrada de ar e combustível em estágios adequados. A principal característica desses queimadores é diminuição da concentração de oxigênio na seção inicial da chama, apresentando níveis de excesso de ar extremamente baixos. A sequência de uma região rica em combustível seguida de uma pobre, necessárias para a diminuição das emissões de NO_x, é obtida por meios aerodinâmicos. O uso desses queimadores pode levar a uma diminuição de até 30% nas emissões de NO_x. Estes queimadores estão presentes na indústria cimenteira há mais de 35 anos, e são desenvolvidos para reduzir a turbulência da chama, atrasar a mistura de combustível/ar e para estabelecer zonas ricas em combustível para a combustão inicial (USEPA, 2007). Atualmente, esses queimadores são utilizados na zona de queima primária dos fornos rotativos de clínquer e principalmente, nos pré-calcinadores.

As Figuras (5.1) e (5.2) mostram o queimador DUOFLEX® (FLSmidth, 2012), utilizados em fornos rotativos com carvão pulverizado ou de coque, petróleo, gás natural ou qualquer mistura desses combustíveis. O queimador pode ser equipado com dutos extras para combustíveis secundários, como pedaços de plástico, pedaços de madeira, lodo de esgoto, etc...

Figura 5.1 – Queimador Duoflex®
Fonte: FLSmidth (2013)

Figura 5.2 – Queimador Duoflex®
Fonte: FLSmidth (2013).

Outra solução apresentada pela FLSmidth (2014) para a diminuição de NO_x é a instalação de um calcinador em linha (In-Line Calciner - ILC) com sistema de baixa emissão de NO_x.

Nesse calcinador, o combustível é injetado logo abaixo do local de injeção do ar terciário, na base do calcinador. Essa área, conhecida como zona redutora apresenta uma

atmosfera deficiente de oxigênio que promove a redução do NO_x. A temperatura ótima nessa zona é controlada pela divisão da entrada de farinha em diferentes áreas do calcinador, como se pode observar na Figura (5.3). Acima da zona redutora se encontra a zona oxidante e principal reservatório do calcinador, que é divido em uma ou mais seções, a fim de criar uma turbulência que garante a mistura do combustível, da farinha e do gás, melhorando a transferência de calor e a combustão (FLSmidth, 2014).

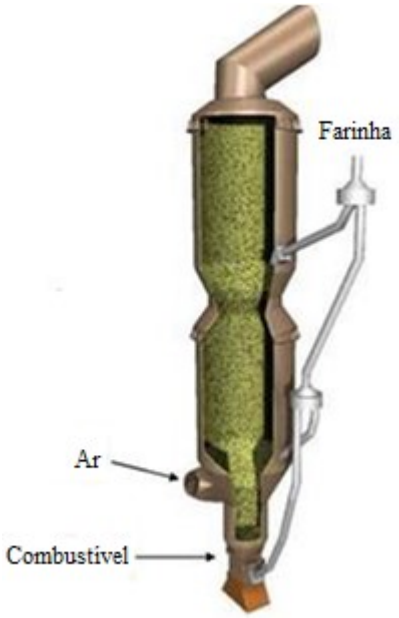

Figura 5.3 – Calcinador em linha com sistema de baixa emissão de NO_X
Fonte: FLSmidth (2014), adaptado.

As medidas apresentadas anteriormente, têm como princípio evitar a formação de NO_x. Mesmo as fábricas de cimento adotando uma ou mais destas medidas de controle de emissão de NO_x podem apresentar uma alta emissão de NO_x. Sendo assim, é possível adotar tecnologias de pós-combustão. Ao contrário das medidas anteriores, que tem como princípio evitar a formação de NO_x, as tecnologias de pós-combustão eliminam o NO_x já formado durante o processo. Existem dois tipos de tecnologia de pós-combustão que visam a eliminação do NO_x: a redução seletiva catalítica (SCR) e a redução seletiva não catalítica (SNCR).

A redução seletiva não catalítica (SCNR), consiste na injeção de amônia na forma de uma solução aquosa ou ureia nos gases de combustão, convertendo o NO_x em Água e N_2 como representado nas Equações (5.6) e (5.7) a seguir (USEPA, 2007).

$$4\,NO + 4\,NH_3 + O_2 \rightarrow 4\,N_2 + 6\,H_2O \tag{5.6}$$

$$4\,NH_3 + 2\,NO_2 + O_2 \rightarrow 3\,N_2 + 6\,H_2O \tag{5.7}$$

A Equação (5.6) apresenta a reação dominante no processo, pois 90% a 95% do NO_x presente nos gases de combustão estão na forma de NO.

O desempenho da redução seletiva não catalítica no sistema irá depender da temperatura, do tempo de residência, da turbulência, da taxa de oxigênio e de outros inúmeros fatores característicos do gás de exaustão. Segundo USEPA (2007), na indústria do cimento, o reagente mais utilizado para o SNCR é uma solução de amônia (20%), apresentando melhores resultados em um sistema com pré-aquecedor e pré-calcinador, onde na maioria dos casos o reagente é injetado.

A redução seletiva catalítica (SCR) apresenta mesmo principio de funcionamento do SNCR. Nesse processo há a conversão do o NO_x em água e N_2 adicionando amônia ou ureia nos gases de exaustão na presença de um catalizador. As reações que ocorrem nesse processo são as mesmas do SNCR, representadas pelas Equações (5.6) e (5.7).

Vários compostos têm sido utilizados como agente catalizador, entre eles o dióxido de titânio, o pentóxido de vanádio e materiais a base de zeólito. O catalizador não é consumido no processo, mas permite que as reações ocorram em uma temperatura mais baixa (USEPA, 2007).

Nas fábricas de cimento, o sistema de redução seletiva catalítica (SCR) pode ser instalado após o sistema de controle de emissão de material particulado ou após o último ciclone. No primeiro caso, haverá um aumento no consumo de energia, pois será necessário aquecer o gás de exaustão para que se tenha uma temperatura adequada para as reações com o catalisador ocorrerem.

5.2. Óxidos de Enxofre (SO_x)

Os óxidos de enxofre SO_2 e SO_3 são considerados gases poluentes, pois no meio ambiente, o SO_3 reage com a água gerando ácido sulfúrico e o SO_2 reage com a água

formando ácido sulfuroso. Sendo esses ácidos os principais componentes responsáveis pela formação da chuva ácida.

A formação dos óxidos de enxofre varia em função da temperatura, excesso de oxigênio, da quantidade de álcalis, do nível de cloro e da presença de monóxido de carbono, bem como a presença de outros elementos em menores quantidades na combustão.

Os sulfatos e sulfetos presentes na farinha e o enxofre dos combustíveis, são as principais fontes de enxofre em cimenteiras. De 50 a 90% do enxofre é absorvido no processo de fabricação do clínquer, seja incorporando ao clínquer ou emitido na forma de material particulado. Parte do enxofre é retida no sistema na forma de incrustações ou como parte do ciclo volátil. Praticamente todo o enxofre dos combustíveis, será oxidado em SO_2 no processo de combustão (Signoretti, 2008).

As principais reações químicas de formação e remoção de SO_2, que ocorrem no processo de fabricação do cimento Portland, são apresentadas na Tabela (5.1).

Tabela 5.1 – Principais reações químicas de formação e remoção do SO_2 na zona de moagem e diferentes zonas do forno.

Parte da planta	Formação de SO_2	Absorção de SO_2
Zona de moagem do cru	Não tem formação	$CaCO_3 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + CO_2$
Zona de Preaquecimento	$\text{Sulfetos} + O_2 \rightarrow \text{óxidos} + SO_2$ $\text{Comp.Org.(S)} + O_2 \rightarrow SO_2$	$CaCO_3 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + CO_2$
Zona de calcinação	$\text{Comb.(S)} + O_2 \rightarrow SO_2$ $CaSO_4 + C \rightarrow SO_2 + CO$	$CaO + SO_2 \rightarrow CaSO_3$ $CaSO_3 + \frac{1}{2}SO_2 \rightarrow CaSO_4$
Zona de queima	$\text{Comb.(S)} + O_2 \rightarrow SO_2$	$Na_2O + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Na_2SO_4$ $K_2O + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow K_2SO_4$ $CaO + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CaSO_4$

Fonte: Miller; Young; von Seebach, (2001).

No processo de moagem das matérias-primas não há formação de SO_2, mas sim sua absorção pelo calcário. Pois, o moinho, apresenta condições favoráveis à absorção do SO_2 pelo $CaCO_3$ em função da alta umidade combinada com o fluxo quente de gases em seu interior. Eficiências de remoção de SO_2, durante a moagem da matéria-prima, são apresentadas na Tabela (5.2) (Goldmann *et al.*, 1981), (Shütte, 1989) e (Sheth, 1991) apud

Miller; Young; von Seebach, (2001). Fábricas que utilizam os gases de exaustão no processo de moagem da farinha apresentam uma emissão de SO_2 reduzida.

Tabela 5.2 – Eficiência de remoção do SO_2 na moagem da matéria-prima.

Fonte	Eficiência de remoção (%)
Goldmann *et al.* (1981)	50
Shütte (1989)	68
Sheth (1991)	50

Fonte: Miller; Young; von Seebach, (2001).

Inicialmente para diminuir a emissão de SO_x, a cimenteira, deve adotar algumas medidas para evitar a formação de SO_2, tais como: utilizar combustíveis com baixo teor de enxofre em sua composição, mudar os aditivos da farinha ou das matérias-primas, reduzindo a quantidade de enxofre na composição dos mesmos.

Caso essas medidas não sejam suficientes, uma alternativa é a instalação do sistema D-SO_x, da FLSmidt®. Este sistema desvia cerca de 5% do gás de exaustão do calcinador para o ciclone do D-SO_X, que separa a maior parte do pó que está misturado com o gás. Esse pó é formado em sua maioria por cal livre (CaO), que reage com o SO_2 formando $CaSO_3$ e $CaSO_4$, chegando a reduções de 25 a 30% de emissão do poluente.

O gás de saída do sistema D-SO_X retorna à saída do segundo estágio da torre de ciclones. Sendo assim, como mostrado na Figura (5.7), o D-SO_X aproveita do projeto da torre de ciclones existente não necessitando da instalação de ventilação adicional (Belato, 2013).

A instalação de um sistema de injeção de cal hidratada é outra alternativa para diminuir redução de SO_2. Cal hidratada ($Ca(OH)_2$) é injetada diretamente no pré-aquecedor, absorvendo o SO_2 da farinha (FeS_2), como apresentado na Figura (5.4). De acordo com a FLSmidth (2012), esse tipo de sistema atinge reduções da ordem de 60% na taxa de emissão de SO_2.

5.3. Metais Pesados

O principal problema que existe no coprocessamento de resíduos perigosos está relacionado com o conteúdo de metais e outros elementos tóxicos vestigiais, existentes nos

resíduos. Os elementos que são pouco voláteis, ou que formam compostos refratários não voláteis durante a combustão, transferem-se totalmente para a fase particulada e misturam-se de forma química e estrutural ao clínquer sendo removidos e adicionados ao cimento. As emissões que poderão ocorrer destes elementos são as que se relacionam com a emissão de partículas que passam através do sistema de despoeiramento.

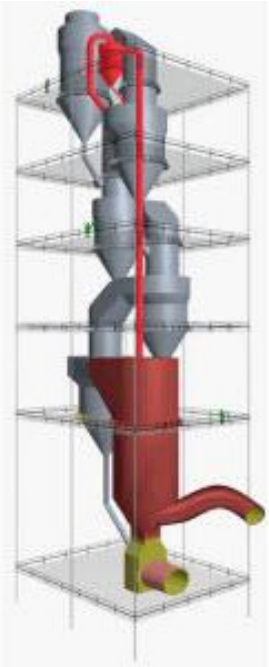

Figura 5.4 – Pré-aquecedor e pré-calcinador com sistema D-SOx
Fonte: FLSmidth, 2013 apud Belato (2013).

A Tabela (5.3) apresenta o percentual de retenção de metal pesado incorporado ao clínquer segundo Seebach e Tompkins (1990) e Roth (1992), apresentado por Kleppinger (1993) apud Carpio (2005).

Para as análises, serão utilizados os valores para os limites máximos de emissão apresentados na Resolução 264, de 26/08/99, do CONAMA, que estabelece como padrão nacional, os limites de emissões dos metais pesados para a atividade de coprocessamento de resíduos em fornos rotativos de produção de clínquer. Estes valores são apresentados na Tabela (5.4).

Tabela 5.3 - Porcentagem de retenção de metais pesados no clínquer e CKD (Pó de Forno de Cimento).

Metal	Seebach	Roth
Antimônio	≥ 99,77 ± 0,08	99,89
Arsênico	≥ 99,89 ± 0,29	99,91
Bário	≥ 99,88 ± 0,29	99,97
Berílio	≥ 99,87 ± 1,33	99,99
Cádmio	≥ 99,56 ± 0,44	99,88
Cromo	99,86 ± 0,40	99,97
Chumbo	99,85 ± 0,20	99,91
Mercúrio	≥ 61,3 ± 32,5	88,39
Níquel	≥ 99,96 ± 0,01	99,93
Selênio	≥ 95,40 ± 1,78	92,56
Prata	≥ 99,84 ± 0,18	99,96
Tálio	90,12 ± 10,71	99,80
Vanádio	≥ 99,99 ± 0,00	88,37
Zinco	99,79 ± 0,26	99,97

Fonte: Kleppinger (1993) apud Carpio (2005).

Tabela 5.4 - Limites máximos de emissão de metais pesados.

Poluente	Limites máximos de emissão
Mercúrio (Hg)	0,05 mg/Nm^3 corrigido a 7% de O_2 (base seca)
Chumbo (Pb)	0,35 mg/Nm^3 corrigido a 7% de O_2 (base seca)
Cádmio (Cd)	0,10 mg/Nm^3 corrigido a 7% de O_2 (base seca)
Tálio (Tl)	0,10 mg/Nm^3 corrigido a 7% de O_2 (base seca)
As+Be+Co+Ni+Se+Te	1,40 mg/Nm^3 corrigido a 7% de O_2 (base seca)
As+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+ Sb+Se+Sn+Te+Zn	7,00 mg/Nm^3 corrigido a 7% de O_2 (base seca)

Fonte: Resolução nº 264/1999.

5.4. Dióxido de Carbono (CO_2)

A indústria do cimento é responsável pela liberação por cerca de 5% do dióxido de carbono lançados por ano na atmosfera, oriundas de fontes antrópicas. O CO_2 é um dos principais gases de efeito estufa (WBCSD, 2009).

A emissão de CO_2, na indústria cimenteira, é proveniente da combustão e da descarbonatação da matéria-prima que entra no forno de clínquer.

O carbono, parte integrante do combustível, quando da combustão associa-se com o oxigênio liberando CO_2, conforme Equação (5.8).

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \tag{5.8}$$

Por outro lado, a matéria-prima que entra no processo de clínquerização é constituída de $CaCO_3$ e $MgCO_3$, elementos esses, que ao ganhar calor durante o processo se dissociam em CaO, MgO, componentes necessários para a formação do clínquer, e CO_2, liberado para a atmosfera, conforme Equações (5.9) e (5.10).

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \tag{5.9}$$

$$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2 \tag{5.10}$$

O CO_2 liberado da matéria-prima representa uma grande parcela da emissão total de CO_2 em fábricas de cimento.

A Tabela (5.5) apresenta composições típicas de matérias-primas para a fabricação clínquer em % de peso (base seca).

Tabela 5.5 - Composições típicas de matéria-prima de cimento em % de peso (base seca).

Compostos	Kakali, 2003	Engin, 2005	Galbenis, 2006	Kabir, 2010	Benhelal, 2012
CaO	43,11	40,74	41,95	43,61	41,51
SiO_2	13,76	13,55	13,55	13,29	14,03
Al_2O_3	3,23	4,10	3,31	3,83	3,39
Fe_2O_3	2,45	2,60	2,55	1,95	2,54
MgO	0,55	2,07	1,98	0,50	2,59
K_2O	0,28	0,30	0,41	0,79	0,57
SO_3	0,00	0,56	0,00	0,23	0,30
Na_2O	0,00	0,08	0,00	0,06	0,24

Fonte: Elaborada pelo autor.

Corrigindo as porcentagens para um equivalente em peso a 1kg, obtêm-se as respectivas porcentagens apresentadas na Tabela (5.6).

Tabela 5.6 - Composições típicas de matéria-prima de cimento em % de peso (base seca), corrigidas para 1kg de matéria-prima.

Compostos	Kakali, 2003	Engin, 2005	Galbenis, 2006	Kabir, 2010	Benhelal, 2012
CaO	68,02	63,66	65,80	67,86	63,69
SiO_2	21,71	21,17	21,25	20,68	21,53
Al_2O_3	5,10	6,41	5,19	5,96	5,20
Fe_2O_3	3,87	4,06	4,00	3,03	3,90
MgO	0,87	3,23	3,11	0,78	3,97
K_2O	0,44	0,47	0,64	1,23	0,87
SO_3	0,00	0,88	0,00	0,36	0,46
Na_2O	0,00	0,13	0,00	0,09	0,37

Fonte: Elaborada pelo autor.

Considerando que o CaO e o MgO do cimento entram, no processo, na forma de $CaCO_3$ e $MgCO_3$, respectivamente, e sabendo as massas moleculares dos elementos, obtêm-se as quantidades iniciais típicas para as farinhas de cru em kg para produção de 1 kg de clínquer, que são apresentadas na Tabela (5.7).

Totalizando os compostos de cada composição típica da Tabela (5.7), verifica-se que é necessário para fabricação de 1 kg de clínquer mais de 1,5 kg de farinha de cru. Esse excesso de massa será emitido para a atmosfera na forma de CO_2, valores estes apresentados na Tabela (5.8)

Tabela 5.7 - Quantidades típicas dos compostos da farinha de cru na entrada do sistema em kg para produção de 1 kg de clínquer.

Compostos	Kakali, 2003	Engin, 2005	Galbenis, 2006	Kabir, 2010	Benhelal, 2012
$CaCO_3$	1,2146	1,1367	117,51	1,2119	1,1374
SiO_2	0,2171	0,2117	21,25	0,2068	0,2153
Al_2O_3	0,0510	0,0641	5,19	0,0596	0,0520
Fe_2O_3	0,0387	0,0406	4,00	0,0303	0,0390
$MgCO_3$	0,0182	0,0679	6,52	0,0163	0,0835
K_2O	0,0044	0,0047	0,64	0,0123	0,0087
SO_3	0,0000	0,0088	0,0000	0,0036	0,0046
Na_2O	0,0000	0,0013	0,0000	0,0009	0,0037

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 5.8 – Emissões de CO_2 oriundas da farinha de cru para as composições típicas na entrada do sistema em kg por tonelada de clínquer produzido.

Composto	Kakali, 2003	Engin, 2005	Galbenis, 2006	Kabir, 2010	Benhelal, 2012
CO_2	544	536	551	542	544

Fonte: Elaborada pelo autor.

Algumas técnicas vêm sendo utilizadas para redução de emissão de CO_2 na indústria de cimento, dentre elas: substituição parcial da matéria-prima, a troca de combustíveis e até mesmo substituição parcial por combustíveis alternativos, além da substituição parcial do clínquer por resíduos da indústria de aço.

Considerando que a escória de alto forno é composta de CaO, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3 e SiO_2 (Saheb, 2012) e sabem-se que esses elementos são também os constituintes do clínquer produzido na fábrica de cimento, é possível substituir parte do clínquer utilizado na fabricação do cimento por escória. Com isso, diminui-se a quantidade de clínquer necessário por tonelada de cimento fabricado, ou seja, reduz-se a quantidade de CO_2 emitida para a atmosfera pela fábrica de cimento devido à fabricação de clínquer.

A escória granulada de alto-forno, utilizada na substituição parcial do clínquer necessário na fabricação do cimento, deve ter uma composição que obedeça à relação apresentada na Equação (5.11), conforme a ABNT (1991b).

$$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} > 1 \tag{5.11}$$

A Tabela (5.9) apresenta os teores dos componentes do cimento Portland conforme as normas ABNT (1991c), ABNT (1991a) e ABNT (1991b).

Tabela 5.9 - Teores dos Componentes do Cimento Portland Composto.

Componentes (% em massa)					
Sigla	Classe de resistência	Clínquer + sulfatos de cálcio	Escória granulada de alto-forno	Material carbonático	Norma
CP I	25 32 40	100	0	0	ABNT (1991c)
CP II-E	25 32 40	94 - 56	6 - 34	0 - 10	ABNT (1991a)
CP III	25 32 40	65 - 25	35 - 70	0 - 5	ABNT (1991b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

A parcela do CO_2 emitido à atmosfera, referente ao combustível, está relacionado diretamente ao teor de carbono (C) existente no combustível utilizado, seja combustível convencional ou combustível alternativo. Isto ocorre devido à reação de combustão entre o carbono (C) e o oxigênio (O), conforme apresentado na Equação (5.8).

6. QUEIMA DE COMPOSTOS DERIVADOS DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

O processo de produção de clínquer em forno rotativo é realizado através de uma combustão eficiente devido às altas temperaturas, em atmosfera oxidante, e com longo tempo de permanência dos gases e sólidos. Tais condições permitem a queima de resíduos industriais, como combustíveis no processo de clínquerização, atingindo elevadas eficiências de destruição e remoção desses resíduos (Benoit; Hamel,1993).

Sendo assim, a seleção adequada de um resíduo a ser destinado à destruição térmica, na forma de combustível alternativo em cimenteiras, é de vital importância para o sucesso do processo.

Inicialmente, é necessário verificar se a constituição química do resíduo não afetará as características básicas do clínquer. Em seguida, busca se conhecer outros fatores importantes, como a temperatura e o tempo de permanência nessa temperatura, necessários para destruir termicamente os componentes do resíduo, garantindo-se a minimização na formação de poluentes, ou seja, reduzindo ao máximo possíveis danos ao meio ambiente.

Para isso, é necessário analisar as reações químicas que ocorrem, ou seja, verifica-se com o equilíbrio das reações químicas do resíduo se este é destruído e em quais temperaturas isto ocorre. Posteriormente, considerando a cinética química das reações dos compostos do resíduo, busca-se identificar o tempo necessário para que essas reações ocorram nas temperaturas obtidas para o equilíbrio das reações químicas. Sendo assim, obtidos esses valores e conhecendo-se o perfil de temperatura e seus respectivos tempos de permanência dentro do sistema analisado, é possível identificar o local ideal da planta onde deve ser inserido o resíduo, de maneira a garantir uma alta eficiência de destruição.

6.1. Equilíbrio em Reações Químicas

As reações químicas são observadas através do acompanhamento de como as quantidades de reagentes e produtos variam com o tempo. Existem dois tipos de reações: aquelas em que após determinado tempo os reagentes foram totalmente consumidos, havendo

destruição total dos reagentes, e aquelas que após determinado tempo parte dos reagentes que não são consumidos, ocorrendo destruição parcial dos reagentes.

Utilizando-se a constante de equilíbrio para uma dada reação é possível calcular as quantidades de todas as substâncias envolvidas no equilíbrio (expressas em termos de concentrações, pressões parciais, quantidades de matéria etc.). Para tal, há necessidade de se conhecer ou as quantidades iniciais das diferentes substâncias ou as quantidades de algumas das substâncias em equilíbrio.

6.1.1. A Coordenada de Reação

Ao consumo ou produção de um determinado composto, deve ser associado um parâmetro que leve em conta as proporções estequiométricas entre reagentes e produtos de uma dada reação química. Considerando uma fase na qual ocorre a reação:

$$|\nu_1|.A_1 + |\nu_2|.A_2 \rightarrow |\nu_3|.A_3 + |\nu_4|.A_4 \tag{6.1}$$

onde, (A_i) representa uma espécie química e (ν_i) o coeficiente estequiométrico. Considerando que os quatro componentes estão em equilíbrio e que, a temperatura e pressão são constantes, a reação ocorre infinitesimalmente da esquerda para a direita (Smith; Van Ness, 2007).

Para uma reação qualquer, considerando variações infinitesimais nos números de moles dos componentes da reação, podemos escrever a seguinte definição:

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} = \cdots \equiv d\varepsilon \tag{6.2}$$

A Equação (6.2) define parcialmente a variável denominada coordenada de uma reação (ε). Por convenção, os coeficientes estequiométricos são positivos para os produtos e negativos para os reagentes. Esta definição é completada com a estipulação da faixa de valores que ε pode assumir:

$$0 \leq \varepsilon \leq 1 \tag{6.3}$$

Portanto, utilizando-se da Equação (6.2), obtêm-se os valores dos números de moles, no equilíbrio, de uma dada reação química.

O número total de moles no equilíbrio será:

$$n_T = \sum_i n_{i.0} + \sum_i \nu_i \cdot \varepsilon_j \tag{6.4}$$

para a reação j. Sendo, $n_{i,0}$ o número inicial de mol do composto antes da reação (Smith; Van Ness, 2007).

Na possibilidade de trabalhar com mais de uma reação, existe a necessidade de se considerar uma coordenada para cada reação.

Sendo assim, as frações molares (y_i) dos compostos no equilíbrio poderão ser calculadas, por:

$$y_i = \frac{n_i}{n_T} \tag{6.5}$$

6.1.2. Equilíbrio para as Reações Químicas

A energia de Gibbs total de um sistema fechado, à T e P constantes, deve diminuir durante um processo irreversível e a condição de equilíbrio é atingida quando G' alcança o seu valor mínimo. Nesse estado de equilíbrio, conforme Equação (6.6).

$$\left(dG^t\right)_{T,P} = 0 \tag{6.6}$$

Assim, se uma mistura de espécies químicas não está em equilíbrio químico, qualquer reação que ocorra a T e P constantes deve levar a uma diminuição na energia de Gibbs total do sistema, como mostrado na Figura (6.1), que mostra um diagrama esquemático de G^t vs. ε, a coordenada de reação (Smith; Van Ness, 2007).

Como ε é a única variável que caracteriza o progresso da reação e, consequentemente, a composição do sistema, a energia de Gibbs total, a T e P constantes, é determinada por ε. As setas ao longo da curva na Figura (6.1) indicam as direções das variações em $(G^t)_{T,P}$ que são possíveis em função da reação. A coordenada de reação tem o seu valor no equilíbrio ε_e no mínimo da curva.

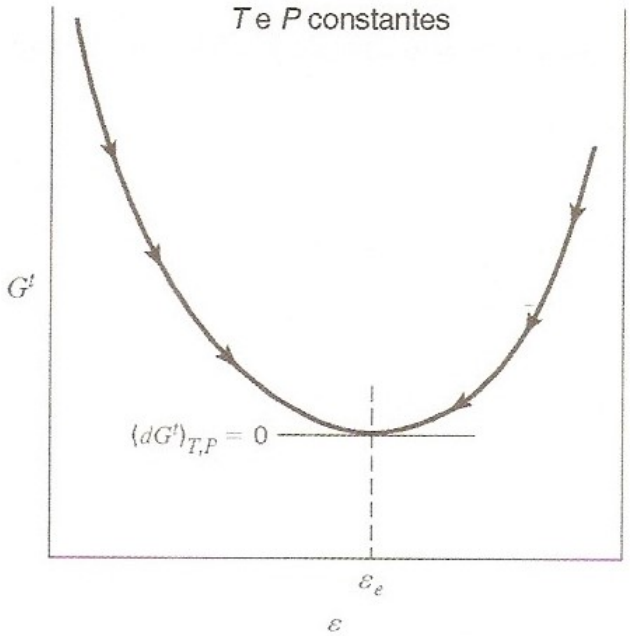

Figura 6.1 - A Energia de Gibbs Total em Função da Coordenada de Reação.
Fonte: Smith; Van Ness (2007).

A Figura (6.1) indica as duas características próprias do estado de equilíbrio, para T e P fornecidas:

1) a energia de Gibbs total G^t é um mínimo;
2) a sua diferencial é zero.

Cada uma dessas características pode servir como um critério de equilíbrio. Dessa forma, podemos escrever uma expressão para G^t como uma função de ε e procurar o valor de ε que minimiza G^t; ou pode-se diferenciar a expressão, igualá-la a zero e resolvê-la para determinar ε.

6.1.3. Variação da Energia Livre de Gibbs Padrão e a Constante de Equilíbrio

A Equação (6.7) apresenta uma expressão para o diferencial total da energia de Gibbs (Smith; Van Ness, 2007).

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_i \mu_i\,dn_i \tag{6.7}$$

ou

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_i \left(\nu_i\,\mu_i\right) d\varepsilon \tag{6.8}$$

Sendo a equação de G exata, à pressão e temperatura constantes, conclui-se que:

$$\sum_i \nu_i\,\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{T.P} \tag{6.9}$$

onde pode-se inferir que a grandeza do lado esquerdo da Equação (6.9) representa, em geral, a taxa de variação da energia livre de Gibbs do sistema, com o grau de progressão da reação. No estado de equilíbrio, pode-se escrever:

$$\sum_i \nu_i\,\mu_i = 0 \tag{6.10}$$

lembrando que o potencial químico μ_i pode ainda ser escrito como função da energia livre de Gibbs:

$$\mu_i = G_i^0 + R\,.\,T\,.\ln \hat{a}_i \tag{6.11}$$

onde G_i^0 é a energia livre de Gibbs padrão para a espécie pura i, e a atividade do componente "i" numa mistura reacional é dada por $\hat{a}_i$, sendo que para reações ocorrendo em fase gasosa,

em pressões baixas (próximas à atmosférica) a atividade dos componentes presentes no sistema reacional, pode ser aproximada para:

$$\hat{a}_i = y_i \,.\, P \tag{6.12}$$

Assim, agrupando-se as Equações (6.10), (6.11) e (6.12), obtém-se:

$$\sum_i \nu_i \left(G_i^0 + R \,.\, T \,.\, \ln\left(y_i \,.\, P\right)\right) = 0 \tag{6.13}$$

$$\sum_i \nu_i \,.\, G_i^0 + R \,.\, T \,.\, \sum_i \nu_i \,.\, \ln\left(y_i \,.\, P\right) = 0 \tag{6.14}$$

$$\sum_i \nu_i \,.\, \ln\left(y_i \,.\, P\right) = \frac{-\sum_i \nu_i \,.\, G_i^0}{R \,.\, T} \tag{6.15}$$

$$\ln \prod \left(y_i \,.\, P\right)^{\nu_i} = \frac{-\Delta G^0(T)}{R \,.\, T} \tag{6.16}$$

Pode-se notar que a Equação (6.16) relaciona todas as variáveis do sistema reacional, a uma dada temperatura, pressão e composição de equilíbrio.

6.1.4. Energia Livre de Gibbs Padrão de Reação ΔG°

A partir da Equação (6.16) podemos relacionar as atividades das espécies em equilíbrio, com a variação de energia livre de Gibbs do sistema reacional. Entretanto, deve-se expressar esta variação como uma função da temperatura uma vez que estaremos interessados no estudo das reações em temperaturas diferentes de 298,15 K. O cálculo da variação da função de Gibbs ΔG° em função da temperatura pode ser obtido utilizando a Equação (6.17), conforme apresentado a seguir:

$$\Delta G^0(T) = \Delta H(T) - T\,\Delta S(T) \tag{6.17}$$

e conhecendo-se a variação da capacidade calorífica molar com a temperatura, tanto a variação de entalpia quanto a variação de entropia, para o sistema reacional poderão ser estimadas pela seguintes equações:

$$\Delta H(T) = h_o^f + \int_{T_0}^{T} C_p(T).dT \tag{6.18}$$

$$\Delta S(T) = s_o^f + \int_{T_0}^{T} \frac{C_p(T)}{T}.dT \tag{6.19}$$

Sendo h_o^f e s_o^f as entalpia e entropia de formação para a reação, respectivamente. A expressão de Cp(T) pode ser dada numa forma polinomial, como:

$$C_p(T) = a + b.T + c.T^2 + d.T^3 \tag{6.20}$$

Substituindo-se a Equação (6.20) nas Equações (6.18) e (6.19) e resolvendo algebricamente, obtêm-se as Equações (6.18a) e (6.19a).

$$\Delta H(T) = h_o^f + \int_{T_0}^{T} \left(a + b.T + c.T^2 + d.T^3\right).dT$$

$$\Delta H(T) = h_o^f + a \cdot (T - T_o) + \frac{b}{2} \cdot \left(T^2 - T_o^2\right) + \frac{c}{3} \cdot \left(T^3 - T_o^3\right) + \frac{d}{4} \cdot \left(T^4 - T_o^4\right) \tag{6.18a}$$

$$\Delta S(T) = s_o^f + \int_{T_0}^{T} \frac{\left(a + b.T + c.T^2 + d.T^3\right)}{T}.dT$$

$$\Delta S(T) = s_o^f + a \cdot \ln(T - T_o) + b \cdot (T - T_o) + \frac{c}{2} \cdot \left(T^2 - T_o^2\right) + \frac{d}{3} \cdot \left(T^3 - T_o^3\right) \tag{6.19a}$$

Para uma reação, deve-se obter um Cp(T) que envolva todos os componentes da reação, de maneira a utilizar as Equações (6.18a) e (6.19a) para obter-se ΔG°(T). Esta

capacidade calorífica molar da reação, denominada ΔCp(T), será expressa de forma análoga à Equação (6.20) como apresentado na Equação (6.21):

$$\Delta C_p(T) = \Delta a + \Delta b \,.\, T + \Delta c \,.\, T^2 + \Delta d \,.\, T^3 \tag{6.21}$$

onde:

$$\Delta a = \left(\sum_i \nu_i \,.\, a_i \right)_{Produtos} - \left(\sum_i \nu_i \,.\, a_i \right)_{Reagentes} \tag{6.22}$$

$$\Delta b = \left(\sum_i \nu_i \,.\, b_i \right)_{Produtos} - \left(\sum_i \nu_i \,.\, b_i \right)_{Reagentes} \tag{6.23}$$

$$\Delta c = \left(\sum_i \nu_i \,.\, c_i \right)_{Produtos} - \left(\sum_i \nu_i \,.\, c_i \right)_{Reagentes} \tag{6.24}$$

$$\Delta d = \left(\sum_i \nu_i \,.\, d_i \right)_{Produtos} - \left(\sum_i \nu_i \,.\, d_i \right)_{Reagentes} \tag{6.25}$$

Os valores das variáveis a, b, c e d são dados experimentais e para vários compostos podem ser encontrados na literatura (Sandler, 1989).

Integrando, obtém-se:

$$\Delta H(T) = \Delta h_o^f + \Delta a \,.\, (T - T_o) + \frac{\Delta b}{2} \,.\, \left(T^2 - T_o^2\right) + \frac{\Delta c}{3} \,.\, \left(T^3 - T_o^3\right) + \frac{\Delta d}{4} \,.\, \left(T^4 - T_o^4\right) \tag{6.26}$$

$$\Delta S(T) = \Delta s_o^f + \left\{ \Delta a \,.\, \ln \frac{T}{T_o} + \Delta b \,.\, (T - T_o) + \frac{\Delta c}{2} \,.\, \left(T^2 - T_o^2\right) + \frac{\Delta d}{3} \,.\, \left(T^3 - T_o^3\right) \right\} \tag{6.27}$$

6.2. Cinética Química

A sequência de reações químicas envolvidas na destruição de compostos presentes em resíduos perigosos é significativamente complexa, envolvendo polimerização, decomposições e reações de radicais livres. O coprocessamento de resíduos em fornos rotativos de fábricas de cimento resulta na destruição total ou parcial do conteúdo destes, e a formação de CO_2, H_2O, além da formação de poluentes como CO, NO_x, SO_x, e outros produtos, como HCl quando hidrocarbonetos clorados são queimados. Os processos destrutivos de grande importância no coprocessamento são a pirólises e a oxidação. Geralmente, em temperaturas suficientemente altas, a taxa de reação global pode descrever-se conservadoramente através da cinética de primeira ordem (Benson,1960).

6.2.1. Cinética da Reação

Supõe-se que um resíduo perigoso esteja na fase gasosa, antes que uma decomposição ou oxidação ocorra, e a taxa de destruição de um constituinte perigoso ou substância A seja dada por:

$$\nu_A \,.\, A \rightarrow \nu_B \,.\, B \tag{6.28}$$

Com medidas experimentais procura-se determinar a velocidade da reação:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \tag{6.29}$$

Sabe-se que a velocidade de reação é bastante influenciada por uma variação de temperatura do meio reacional. Na equação de velocidade, a influência da temperatura está embutida no valor da constante de velocidade (k). Na verdade, k é função de T segundo a relação de Arrhenius:

$$k = A \,.\, \exp\left\{-\frac{E_A}{R \,.\, T}\right\} \tag{6.30}$$

onde A é o fator de frequência pré-exponencial da reação ou ainda fator de Arrhenius e E_A representa a energia de ativação a ser fornecida à reação para que os reagentes tenham

condições de, atingindo o complexo ativado, dar origem aos produtos, energeticamente mais estáveis. A equação de Arrhenius prevê precisamente (nas reações simples) o efeito da temperatura sobre a constante de velocidade e ainda encontra um vasto campo de aplicação e um grande número de problemas sobre cinética de reação. Expressões mais elaboradas para aperfeiçoar a equação de Arrhenius deduzem-se de várias teorias, onde os valores são obtidos através de determinações experimentais, porém, para uma gama razoável de equações de interesse, que podem ser encontrados na literatura.

6.2.2. Tempo de Permanência

Determinados compostos químicos podem sofrer decomposição, necessitando de temperatura e tempo adequados. A exposição desses compostos, com parâmetros pre-determinados, é conhecida como tempo de permanência e depende do nível de decomposição especificado. A Equação (6.31) permite a estimativa do tempo necessário que uma dada substância "A" deve ficar exposta a um determinado nível de temperatura, para que sua concentração final alcance um valor previamente estipulado. Desta maneira, deve-se resolver a equação diferencial da velocidade da reação, em termos da variável tempo t, obtendo-se, por integração:

$$t = \exp\left\{ \ln\left[-\frac{1}{A} \cdot \left(\ln \frac{C_A}{C_{A,0}} \right) \right] + \frac{E_A}{R \cdot T} \right\} \qquad (6.31)$$

onde, $C_{A.O}$ - Concentração inicial do elemento A

C_A - Concentração final do elemento A

De acordo com normas estabelecidas pela USEPA (United States Environmental Protection Agency), aceitas internacionalmente, é comum requerer uma atuação mais agressiva quanto à destruição de um determinado resíduo perigoso, de tal maneira que no máximo 0,1%, não seja destruído e seja emitido para o meio, ou mesmo 0,01% (ou seja, destruição de 99,9% e 99,99%, respectivamente).

No Apêndice A, são apresentadas análises de destruição térmica para dois resíduos, um composto por orto-Xileno e outro composto por clorobenzeno, verificando sua

possibilidade de uso como combustível alternativo e identificando o melhor ponto para sua inserção na planta.

O xileno é composto, quase totalmente, por hidrocarbonetos. É essencialmente uma mistura de três isômeros - para-xileno, orto-xileno e meta-xileno – com uma pequena quantidade de etilbenzeno. Apresenta um elevado poder de solvência e um tempo de secagem superior ao do tolueno. Pela excelente capacidade de dissolver altas concentrações de princípios ativos e sua alta volatilidade, é amplamente utilizado nas formulações de pesticidas. É largamente utilizado pelas indústrias de tintas e vernizes, sobretudo, como solvente para resinas acrílicas. É usado para dissolver a dibenzil celulose, o óleo de mamona, o óleo de linhaça e a borracha. Também é empregado como diluente pelos fabricantes de thinner e redutores, quando estes necessitam de um produto com evaporação mais lenta que o tolueno. O xileno é utilizado ainda nas formulações de tintas de impressão e pigmentos têxteis. Com ponto de fulor igual a 27ºC, em temperaturas superiores, os vapores liberados podem formar uma mistura inflamável com o ar. Seu manuseio requer os cuidados necessários que se aplicam a todos os solventes petroquímicos. Deve-se evitar a inalação, ingestão ou o contato com a pele. É classificado como um produto que altera o comportamento (Petrobrás, 2015).

O clorobenzeno é um composto orgânico aromático. Não se deve inalar e evitar a exposição prolongada, afim de não causar irritação à pele. O clorobenzeno é obtido através da reação do benzeno com cloro. O clorobenzeno é utilizado principalmente em indústrias de pesticidas como o DDT, sendo também utilizado como solvente em reações de química orgânica.

7. MODELAGEM DA FORMAÇÃO E EMISSÃO DE POLUENTES

Visando fornecer uma ferramenta que auxilie no controle operacional da atividade de coprocessamento em sistemas de fornos rotativos utilizados na fabricação de clínquer, foi desenvolvido um modelo, baseado nas reações que ocorrem no processo de clínquerização e sua reação de combustão. O modelo considera a alta eficiência de retenção de enxofre no processo seja no pré-calcinador e no pré-aquecedor. Sendo assim, o modelo permite avaliar o quanto de resíduo com teor de enxofre controlado poderá ser coprocessado, bem como de outros compostos, uma vez que, sejam conhecidos os níveis de retenção destes no processo. O modelo permite também análises relacionadas às quantidades emitidas de dióxido de carbono.

O modelo proposto, conforme representado pelo fluxograma da Figura (7.1), tem como objetivo orientar na avaliação do uso de resíduos industriais como possíveis combustíveis em fábrica de cimento, sendo estes resíduos das mais diversas atividades ou, até mesmo, combustíveis convencionais modificados, uma vez que não comprometa a qualidade do clínquer fabricado, além de não ultrapassar os limites de emissão de contaminantes na atmosfera estabelecidos pela legislação existente.

Serão utilizados os módulos de sílica e de alumina, além do fator de saturação da cal, para verificar a qualidade do clínquer que será fabricado. Outros parâmetros que serão levados em consideração são os limites estabelecidos pelas normas que regem e delimitam a atividade de coprocessamento em fábricas de cimento, bem como normas que controlam a qualidade do ar, tais como: Resolução CONAMA nº 005/1989; Resolução CONAMA nº 3/1990; Resolução CONAMA nº 8/1990; Resolução CONAMA nº 264/1999 e Deliberação Normativa COPAM nº 154/2010.

7.1. Descrição do Modelo

O modelo proposto, nada mais é que uma sequência ordenada a ser seguida para avaliar a possibilidade de coprocessamento em cimenteiras, de maneira a garantir que este processo não afete a qualidade do clínquer fabricado, bem como, não comprometa o meio ambiente, onde estão instaladas fábricas de cimento utilizadas para esse fim.

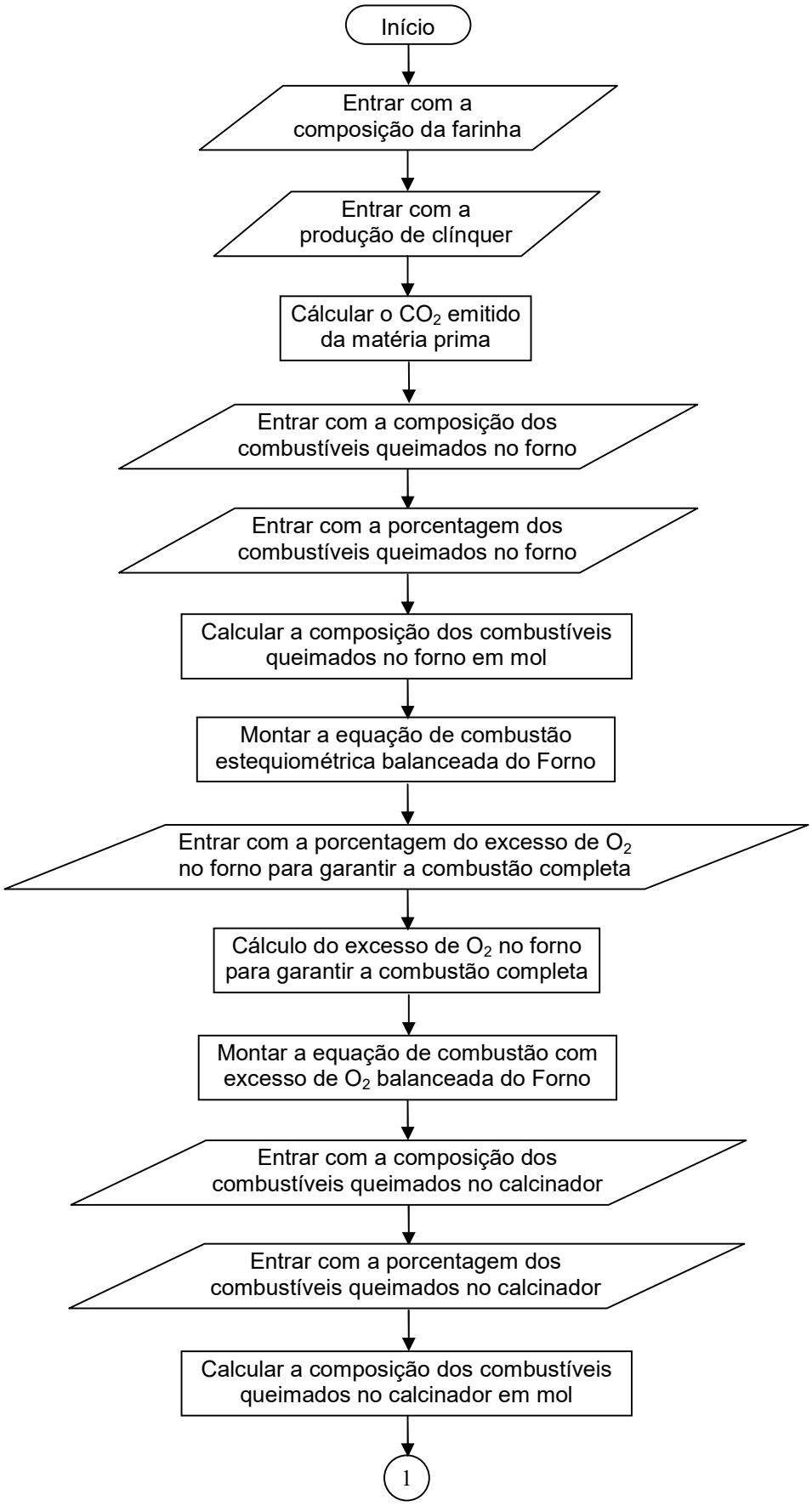

Figura 7.1 - Fluxograma do Modelo
Fonte: Elaborado pelo autor.

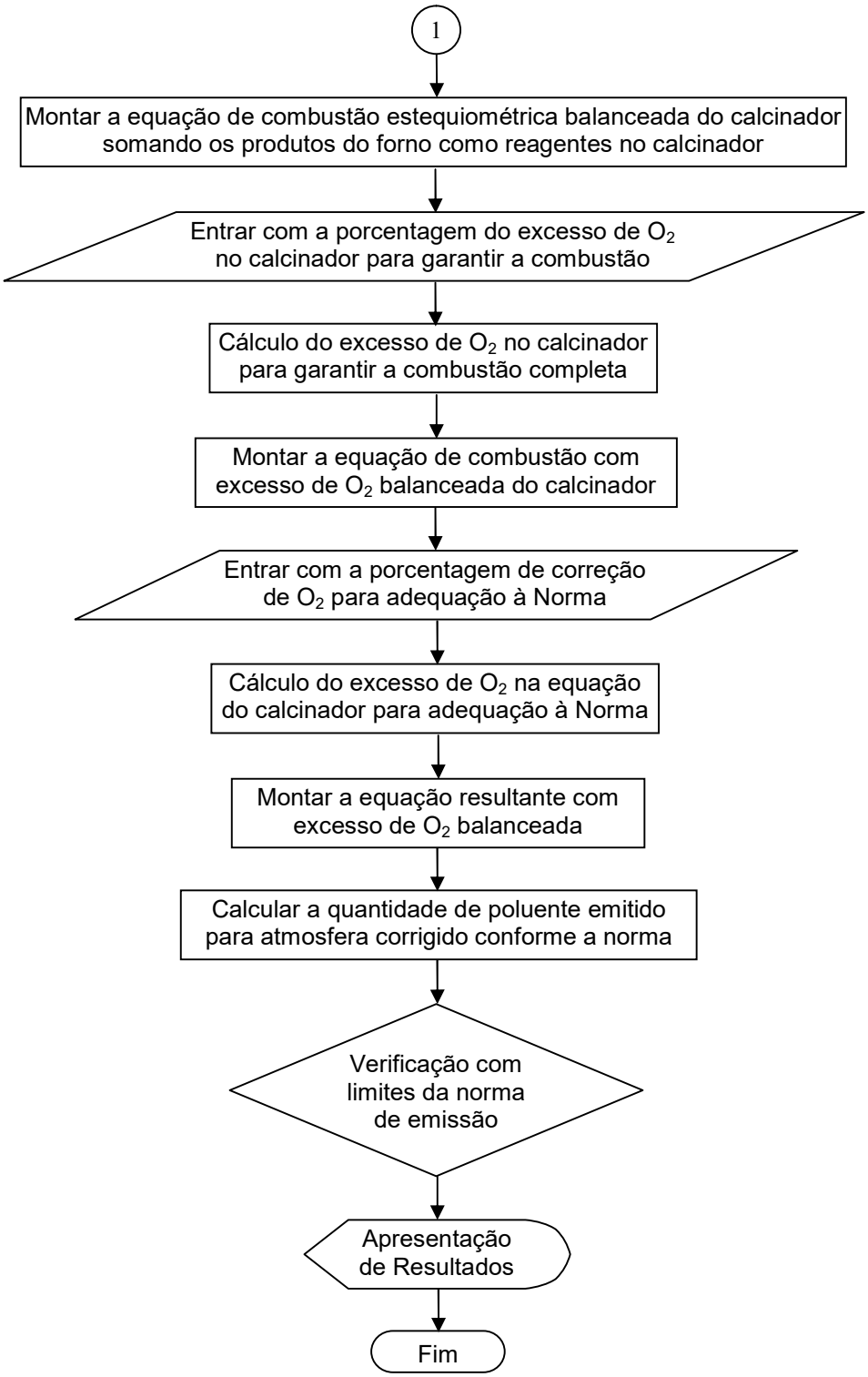

Figura 7.1 - Fluxograma do Modelo (continuação)
Fonte: Elaborado pelo autor.

Inicialmente é necessário conhecer a composição química da farinha na entrada do forno rotativo. Com isto, é possível analisar a qualidade do clínquer que será fabricado, baseados nos módulos de sílica, de alumina e fator de saturação da cal, conforme item (3.3). Ou seja, verifica-se a necessidade de correção da composição da matéria prima na entrada do processo.

Sabendo-se a composição química da farinha na entrada do forno rotativo, juntamente com a produção de clínquer ($P_{clínquer}$) do forno, pode-se obter a parcela de CO_2 emitido pela planta, referente à descarbonetação da matéria-prima inserida no processo, conforme item (5.4).

Em seguida, inicia-se a análise relacionada à formação de contaminantes, como resultado da combustão. Para isso, é necessário conhecer a composição química do(s) combustível(eis) a serem queimados na planta, com o seu respectivo poder calorífico inferior (P_{cc}). Com isso, conhecendo-se a produção de clínquer ($P_{clínquer}$) e o consumo específico de calor (C_{ec}) do processo, é possível calcular a vazão mássica dos combustíveis ($\dot{V}_{comb}$) necessária ao processo de queima utilizando a Equação (7.1).

$$\dot{V}_{comb} = \frac{P_{clinquer} \cdot C_{ec}}{P_{cc}} [kg/s] \qquad (7.1)$$

Uma vez conhecidas as características químicas dos combustíveis utilizados, bem como, suas vazões mássicas necessárias ao processo de combustão, mesmo que a combustão seja feita parte no forno e parte no pré-aquecedor, monta-se as equações de reação de combustão, com base nas vazões mássicas em kmol/s de cada elemento dos combustíveis. Sendo assim, monta-se a equação de reação de queima que ocorre no forno, com o balanceamento estequiométrico da mesma.

As vazões mássicas de cada elemento do combustível $\dot{N}_{molelem}$ em kmol/s são obtidas utilizando a Equação (7.2), onde $\%_{elemento}$ é a porcentagem de cada elemento do combustível e $MM_{elemento}$ é a massa molecular do elemento respectivo.

$$\dot{N}_{molelem} = \frac{\dot{V}_{comb} \cdot \%_{elemento}}{MM_{elemento}} [kmol/s] \tag{7.2}$$

Com o objetivo de garantir a combustão completa insere-se uma porcentagem de excesso de O_2 livre ($\%_{O_{2livre}}$), calculado utilizando a Equação (7.3), onde O_{2livre} é a quantidade do O_2 livre em excesso e $\dot{V}_{kms(base\,seca)}$ é a quantidade dos produtos de combustão em base seca, no forno, em kmol/s.

$$\frac{\%_{O_{2livre}}}{100\%} = \frac{O_{2livre}}{\dot{V}_{kms(base\,seca)} + \left(O_{2livre} + 3{,}76 \cdot O_{2livre}\right)} \tag{7.3}$$

Uma vez conhecido o excesso de O_2 livre é necessário fazer um novo balanceamento da reação no forno.

Os produtos resultantes do balanceamento da equação de combustão no forno, com excesso de O_2, são adicionados como parte integrante dos reagentes da reação de combustão no pré-calcinador, juntamente com as quantidades dos elementos do combustível inserido neste ponto.

Obtém-se, assim, a equação da reação de combustão que ocorre no pré-calcinador, sendo possível fazer seu balanceamento estequiométrico. Novamente, com o objetivo de garantir a combustão completa neste ponto, acrescenta-se uma porcentagem de O_2 livre ($\%_{O_{2livre}}$), balanceando a nova equação.

Considerando que a maioria dos limites permitidos nas normas são apresentados em mg/Nm^3 corrigidos para 7% ou 11% de O_2 na base seca, é necessário o cálculo dos excessos de O_2 respectivos, seguido de novo balanceamento da reação final de combustão, para se obter os níveis dos poluentes emitidos, objeto da análise.

Para obter-se a quantidade de contaminante emitida (Q_{cont_emit}) para a atmosfera em (mg/m^3), é utilizada a Equação (7.4), onde $\dot{N}_{cont_emit}$ é a vazão molar mássica do contaminante emitido, MM_{cont_emit} é a massa molecular do contaminante emitido e $\dot{V}_{ol_saída}$ é a vazão volumétrica dos gases na saída da chaminé da planta, como apresentada na Equação (7.5), onde, R é a constante dos gases, T é a temperatura dos gases, P a pressão na saída dos gases e $\dot{V}_{kms(base\ umida)}$ é a vazão mássica base úmida dos gases na saída. Quando há necessidade da apresentação dos resultados nas condições normais de temperatura e pressão, ou seja, na unidade Nm^3/s, usa-se a temperatura de 273,15K e pressão de 101.325 Pa.

$$Q_{cont_emit} = \frac{\dot{N}_{cont_emit} \cdot MM_{cont_emit} \cdot 10^6}{\dot{V}_{ol_saída}} \left[m\,g/m^3 \right] \tag{7.4}$$

$$\dot{V}_{ol_saída} = \frac{R \cdot T \cdot \dot{V}_{kms(base\ umida)}}{P} \left[m^3/s \right] \tag{7.5}$$

Com os resultados obtidos avalia-se a possibilidade de coprocessamento, podendo inclusive, estimar a quantidade de substituição, de maneira a não comprometer a qualidade ambiental da região onde está localizada a cimenteira em coprocessamento.

7.2. Aferição do Modelo

Como forma de aferir o modelo apresentado, foi calculada a temperatura no calcinador considerando dados conhecidos de uma planta, tais como características da matéria-prima, consumo de combustível, condições operacionais da planta, dados estes necessários ao cálculo da temperatura no calcinador, parâmetro que deve ser mantido por volta de 890 ^oC, conforme seção 4.1.

Para o cálculo da temperatura no calcinador é necessário fazer-se um balanço de calor no calcinador, ou seja, um balanço entre os calores que são fornecidos e os que são absorvidos

durante a reação do processo e de combustão neste equipamento, como representado pela Equação (7.8).

$$Calor_{combustível} + Calor_{gases\ do\ forno} + Calor_{ar\ terceário} - Calor_{CaCO_3} - Calor_{farinha} = Calor_{reação\ no\ calcinador} \quad (7.8)$$

Sendo:

- $Calor_{combustível}$ é a energia do combustível inserido no calcinador;
- $Calor_{ar\ terceário}$ é a energia do ar terciário que chega no calcinador vindo do resfriador de clínquer;
- $Calor_{gases\ do\ forno}$ é a energia dos gases do forno rotativo que chegam no calcinador;
- $Calor_{CaCO_3}$ é a energia necessária à reação de calcinação do $CaCO_3$;
- $Calor_{farinha}$ é a energia absorvida pela farinha de cru que entra no calcinador;
- $Calor_{reação\ no\ calcinador}$ é a energia relativa aos produtos da combustão no calcinador.

Rearranjando-se a Equação (8.8) obtém-se a Equação (7.9).

$$\dot{m}_{comb} \cdot PCI + \sum_{i=1}^{k} (n_i \cdot h_i)_{gases\ do\ forno} + \sum_{i=1}^{k} (n_i \cdot h_i)_{ar\ terceário} - Calor\ de\ Reação_{CaCO_3} - \sum_{i=1}^{k} (n_i \cdot h_i)_{farinha} = \sum_{i=1}^{k} (n_i \cdot h_i)_{calcinador} \quad (7.9)$$

Sendo:

- $\dot{m}_{comb}$ é a vazão mássica do combustível que entra no calcinador
- PCI é o poder calorífico inferior do combustível que entra no calcinador
- n_i é a fração molar do composto i
- h_i é a entalpia do composto i

As entalpias, dos compostos envolvidos nesse processo de combustão, podem ser obtidas utilizando a Equação (7.10).

$$H(T) = \int_{T_o}^{T} C_p(T).\,dT \tag{7.10}$$

Integrando a Equação (7.10) considerando as Equações (7.11), (7.13) e (7.15) para o cálculo de Cp, obtêm-se as Equações (7.12), (7.14) e (7.16) de entalpia, respectivamente:

$$C_p(T) = a + b\,.\,T + c\,.\,T^{-2} \tag{7.11}$$

$$H(T) = \int_{T_o}^{T} \left(a + b\,.\,T + c\,.\,T^{-2}\right).\,dT$$

$$H(T) = a\,.\left(T - 298\right) + \frac{b}{2}.\left(T^2 - 298^2\right) - \frac{c}{.\left(T - 298\right)} \tag{7.12}$$

$$C_p(T) = a + b\,.\,T + c\,.\,T^2 \tag{7.13}$$

$$H(T) = \int_{T_o}^{T} \left(a + b\,.\,T + c\,.\,T^2\right).\,dT$$

$$H(T) = a\,.\left(T - 298\right) + \frac{b}{2}.\left(T^2 - 298^2\right) + \frac{c}{3}.\left(T^3 - 298^3\right) \tag{7.14}$$

$$C_P(T) = a + b\,.\,T + c\,.\,T^2 + d\,.\,T^3 \tag{7.15}$$

$$H(T) = \int_{T_o}^{T} \left(a + b\,.\,T + c\,.\,T^2 + d\,.\,T^3\right).\,dT$$

$$H(T) = a\,.\left(T - 298\right) + \frac{b}{2}.\left(T^2 - 298^2\right) + \frac{c}{3}.\left(T^3 - 298^3\right) + \frac{d}{4}.\left(T^4 - 298^4\right) \tag{7.16}$$

Para aferir a temperatura no calcinador, utilizou-se a composição média do cru na entrada do forno de clínquer, conforme apresentado na Tabela (7.1).

Conhecendo-se a composição média do cru na entrada do forno de clínquer, e sabendo-se que a origem do CaO é o $CaCO_3$ e a origem do MgO é $MgCO_3$, obtém-se a composição média do cru na entrada da torre de ciclones, conforme apresentado na Tabela (7.2).

Tabela 7.1 - Composição Média do Cru na entrada do forno de clínquer.

Componentes	%
SiO_2	13,48
Al_2O_3	3,47
Fe_2O_3	2,19
CaO	43,07
MgO	1,01
K_2O	0,61
Na_2O	0,07
SO_3	0,26

Fonte: Belato (2013)

Tabela 7.2 - Composição Média do Cru na entrada da torre de ciclones.

Componentes	%
SiO_2	13,48
AlO_3	3,47
Fe_2O_3	2,19
$CaCO_3$	76,91
$MgCO_3$	2,12
K_2O	0,61
Na_2O	0,07
SO_3	0,26

Fonte: Elaborada pelo autor.

A composição elementar do combustível utilizado para a aferição, bem como seu poder calorífico são apresentados na Tabela (7.3).

Tabela 7.3 – Composição Química Elementar do Carvão, em % de peso

Componentes		Carvão Mineral
Carbono	C	74,61
Hidrogênio	H	4,88
Enxofre	S	0,59
Oxigênio	O	9,51
Nitrogênio	N	1,46
Água	H_2O	4,55
Cinzas	CZ	4,40
PCI (kJ/kg)	PCI	29.168

Fonte: Belato (2013)

A planta de cimento considerada é dotada de preaquecedor de ciclones e precalcinador, produção diária de 3000 toneladas de clínquer, consumo específico de calor de 3150 kJ/kg de clínquer produzido, injetando combustível no queimador principal do forno e no calcinador, sendo 40% da necessidade térmica injetada no queimador principal do forno e 60% no calcinador.

Com as informações já citadas, monta-se a equação da reação estequiométrica de combustão para o forno, e em seguida, a reação de combustão balanceada para um excesso de oxigênio livre na base seca, de 1,7%, como apresentado na Equação (7.17).

$$0{,}093258\ C + 0{,}036598\ H_2 + 0{,}000277\ S + 0{,}004458\ O_2 + 0{,}000782\ N_2 +$$
$$+ 0{,}003791\ H_2O + 0{,}107376\ O_{2est} + 0{,}403735\ N_{2est} + 0{,}010008\ O_{2exc} + 0{,}037628\ N_{2exc} \rightarrow$$

$$0{,}093258\ CO_2 + 0{,}040390\ H_2O + 0{,}000277\ SO_2 + 0{,}000782\ N_2 + 0{,}403735\ N_{2est} +$$
$$+ 0{,}010008\ O_{2exc} + 0{,}037628\ N_{2exc} + 0{,}042989\ CO_{2\ (Calcinação)} \qquad (7.17)$$

Adicionando os produtos da reação no forno aos valores referentes ao combustível inserido no pré-calcinador, monta-se a equação da reação estequiométrica de combustão, e consequentemente, a reação de combustão balanceada para um excesso de oxigênio livre na base seca, de 2,4%, que ocorre no pré-calcinador, conforme Equação (7.18).

$$0{,}139887\ C + 0{,}054897\ H_2 + 0{,}000415\ S + 0{,}006686\ O_2 + 0{,}001173\ N_2 +$$
$$+ 0{,}005687\ H_2O + (0{,}093258\ CO_2 + 0{,}040390\ H_2O + 0{,}000277\ SO_2 +$$
$$+ 0{,}442145\ N_2 + 0{,}010008\ O_2 + 0{,}042989\ CO_{2\ (Calcinação)})_{Forno} + 0{,}386903\ CO_{2\ (Calcinação)} +$$
$$+ 0{,}151057\ O_{2est} + 0{,}567974\ N_{2est} + 0{,}045385\ O_{2exc} + 0{,}170649\ N_{2exc} \rightarrow$$

$$0{,}233145\ CO_2 + 0{,}100974\ H_2O + 0{,}000692\ SO_2 + 0{,}443319\ N_2 + 0{,}567974\ N_{2est} +$$
$$+ 0{,}045385\ O_{2exc} + 0{,}170649\ N_{2exc} + 0{,}429892\ CO_{2\ (Calcinação)} \qquad (7.18)$$

Rearranjando a Equação (7.18), obtém-se a Equação (7.18a).

$$0{,}139887\ C + 0{,}054897\ H_2 + 0{,}000415\ S + 0{,}213136\ O_2 + 1{,}181941\ N_2 +$$
$$+ 0{,}046077\ H_2O + 0{,}093258\ CO_2 + 0{,}000277\ SO_2 + 0{,}429892\ CO_{2\ (Calcinação)} \rightarrow$$

$$0{,}233145\ CO_2 + 0{,}100974\ H_2O + 0{,}000692\ SO_2 + 0{,}045385\ O_2 +$$
$$+ 1{,}181942\ N_2 + 0{,}429892\ CO_{2(Calcinação)} \qquad (7.18a)$$

Considerando os valores obtidos até aqui, juntamente com os coeficientes para cálculo dos C_p's dos compostos do sistema e o calor de reação necessário à descarbonatação do $CaCO_3$, obtém-se a temperatura no calcinador utilizando-se a Equação (7.9).

As entalpias dos compostos podem ser calculadas a partir do calor específico à pressão constante (C_p), com suas equações e respectivos coeficientes conforme apresentados na Tabela (7.4).

Tabela 7.4 - Coeficientes para o Cálculo do C_p Para os Compostos

Composto	a_{cp}	b_{cp}	c_{cp}	d_{cp}
$^{(1)}Al_2O_3$	22,080	0,008971	- 522.500,00	-
$^{(1)}CO_2$	10,340	0,002740	- 195.500,00	-
$^{(1)}CaCO_3$	19,680	0,011890	- 307.600,00	-
$^{(1)}CaO$	10,000	0,004840	- 108.000,00	-
$^{(1)}Fe_2O_3$	24,720	0,016040	- 423.400,00	-
$^{(1)}H_2O$	8,220	0,000150	0,00000134	-
$^{(3)}K_2O$	13,890	0,260000	- 0,24000000	-4084,0
$^{(1)}MgCO_3$	16,900	0,000000	0,00000000	-
$^{(1)}MgO$	10,860	0,001197	- 208.700,00	-
$^{(1)}N_2$	6,500	0,001000	0,00000000	-
$^{(2)}Na_2O$	15,70	2,700000	0,00000000	-4921,0
$^{(1)}O_2$	8,270	0,000258	- 187.700,00	-
$^{(1*)}SO_2$	7,700	0,005300	- 0,00000083	-
$^{(4)}SO_3$	3,918	3,483000	- 2,67500000	7,7440
$^{(1)}SiO_2$	12,800	0,004470	- 302.000,00	-

Fonte: $^{(1,\,1*)}$Perry; Green (2008), $^{(2)}$Carvalho (1977), $^{(3)}$Santos (1977) e $^{(4)}$Sandler (1989).

$$^{(1)}C_p(T) = a + b.T + c.T^{-2}\,,\ ^{(1*)}C_p(T) = a + b.T + c.T^2\,,$$

$$^{(2,3)}(h_T - h_{298}) = a.T + b.10^{-3}\cdot T^2 + c.10^5\cdot T^{-1} + d\,,$$

$$^{(4)}C_P(T) = a + b.T + c.T^2 + d.T^3$$

A Tabela (7.5) apresenta o calor de reação e tipo de reação para os componentes de formação do clínquer.

Tabela 7.5 – Calor de Reação dos Componentes de Formação do Clínquer

Reações		Calor de reação (a 20°C)	Tipo de Reação
$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$		1766 kJ/kg	endotérmica
$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$		1188 kJ/kg	endotérmica
$2CaO + SiO_2 \rightarrow 2CaO.SiO_2$	($\beta.C_2S$)	- 717 kJ/kg	exotérmica
$3CaO + SiO_2 \rightarrow 3CaO.SiO_2$	(C_3S)	- 528 kJ/kg	exotérmica
$CaO + Al_2O_3 \rightarrow CaO.Al_2O_3$	(CA)	- 309 kJ/kg	exotérmica
$12CaO + 7Al_2O_3 \rightarrow 12CaO.7Al_2O_3$	($C_{12}A_7$)	- 169 kJ/kg	exotérmica
$3CaO + Al_2O_3 \rightarrow 3CaO.Al_2O_3$	(C_3A)	- 15 kJ/kg	exotérmica
$4CaO + Al_2O_3 + Fe_2O_3 \rightarrow 4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	(C_4AF)	- 84 kJ/kg	exotérmica

Fonte: Weber (1963) apud Silva (1994).

As reações endotérmicas são reações químicas cuja energia total (entalpia) dos seus produtos é maior que a de seus reagentes, ou seja, para ocorrer ela absorve energia na forma de calor. As reações exotérmicas são reações químicas cuja energia é transferida de um meio interior para o meio exterior, ou seja, ocorre liberação de calor. Portanto, a energia final dos produtos é menor que a energia inicial dos reagentes ocorrendo uma variação negativa de energia.

O valor obtido, com o modelo sugerido, para a temperatura no calcinador foi aproximadamente igual a 875ºC, valor este próximo às temperaturas encontradas na literatura para fornos rotativos utilizados para a fabricação de clínquer em indústrias cimenteiras dotados de pré-aquecedor de ciclones e pré-calcinador, conforme apresentado na Figura (7.2) que é da ordem de 890ºC.

Devido ao esforço matemático necessário para a aferição e aplicação do modelo, foram desenvolvidas rotinas computacionais em FORTRAN para reduzir esses esforços toda vez que se utilize o modelo.

Foram criados arquivos, considerados bancos de dados de entrada, contendo as informações necessárias à aplicação do modelo, tais como: as composições das matérias-primas, condições operacionais da planta (produção diária de clínquer, consumo específico de calor em função do tipo da planta), além das características dos combustíveis a serem utilizados (composição química, poder calorífico, porcentagem a ser queimado), bem como, as porcentagens de queima no calcinador e queimador principal do forno.

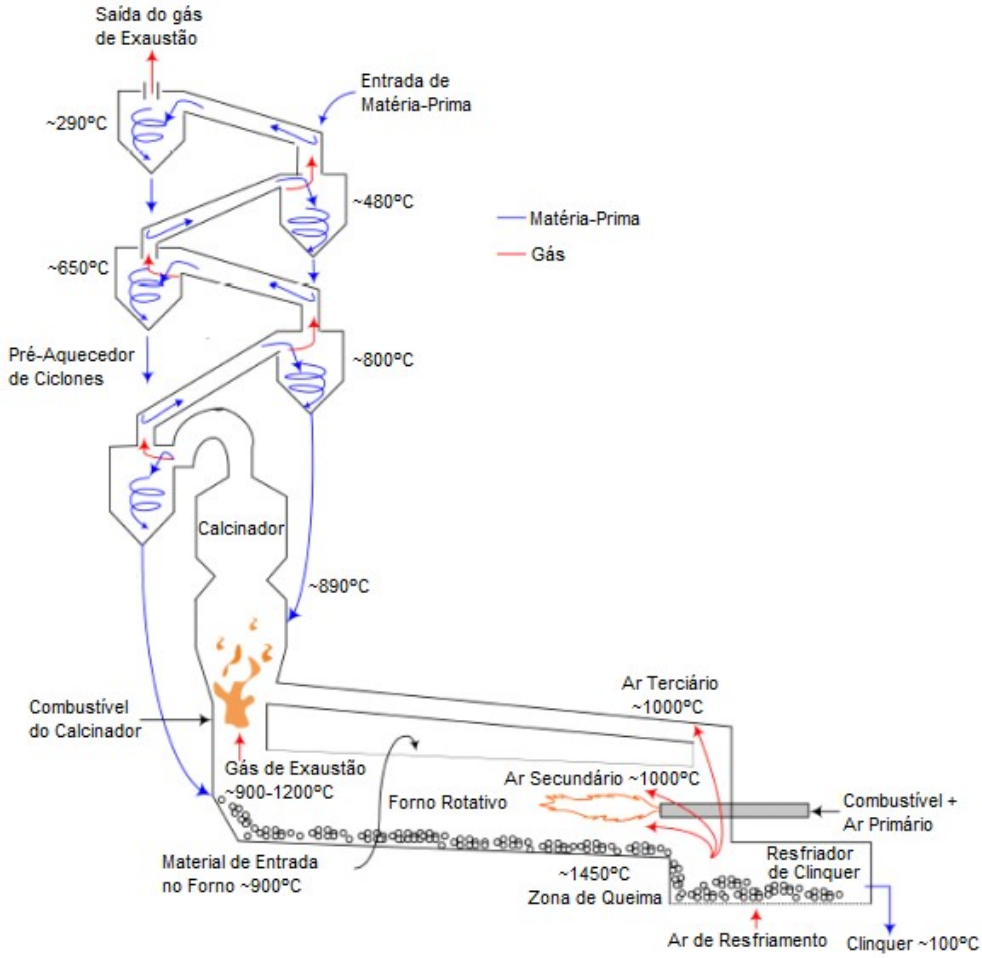

Figura 7.2 – Diagrama Esquemático de uma Planta de Cimento com Pré-aquecedor de Ciclone e **Calcinador, com sua Distribuição de Temperatura.**
Fonte: Nørskov (2012) adaptado.

Inicialmente, conhecendo-se as características da matéria-prima e a produção diária de clínquer, é possível verificar se a matéria-prima atende aos parâmetros de qualidade do clínquer (módulo de sílica, módulo de alumina e fator de saturação de cal), além do cálculo da quantidade formada de CO_2 referente à matéria-prima. Em seguida, considerando as condições operacionais da planta, bem como, as características dos combustíveis que serão coprocessados e as porcentagens de queima no calcinador e queimador principal do forno, obtêm-se as equações de reação no forno e posteriormente no calcinador, possibilitando finalmente o cálculo da quantidade de poluente emitido. Finalmente, a quantidade de poluente emitida é corrigida, para o excesso de O_2 estabelecido pela legislação, para verificação se estes valores ultrapassam ou não os limites estabelecidos pela legislação vigente.

7.3. Aplicação do Modelo – Estudo de Casos

Para o estudo de casos, considerou-se uma instalação que possui um forno rotativo com pré-aquecedor de quatro estágios e pré-calcinador, conforme diagrama esquemático apresentado na Figura (7.3), com capacidade de produção diária de 3000 toneladas de clínquer e consumo especifico de energia térmica igual a 3150 kJ/kg de clínquer.

A instalação é equipada com queimador e dispositivos para o coprocessamento de resíduos, sendo que um dos combustíveis alternativos utilizados foram pneus inservíveis.

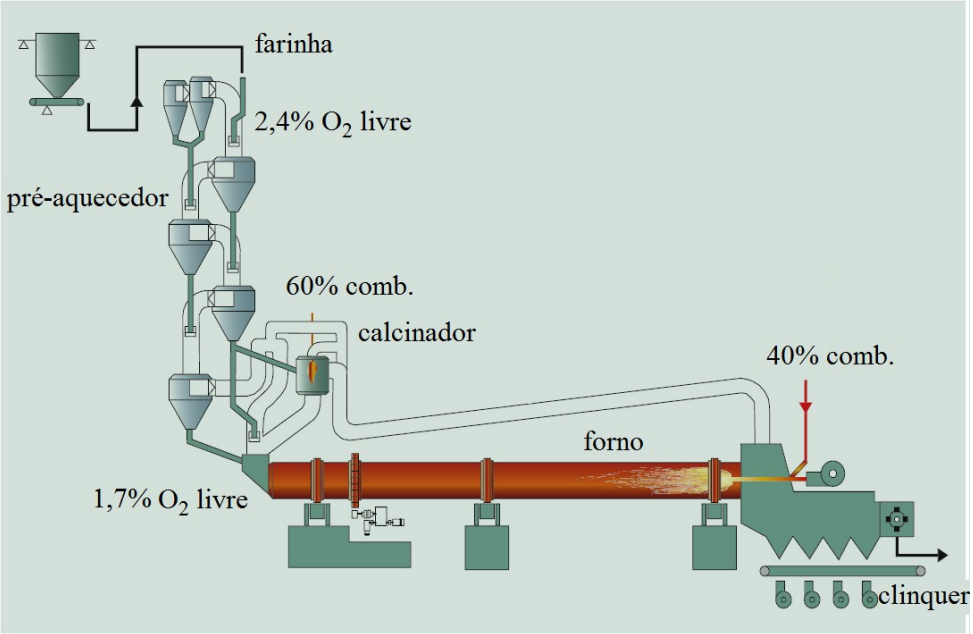

Figura 7.3 – Diagrama esquemático de um forno de clínquer via-seca com pré-aquecedor de ciclone e calcinador
Fonte: GTZ (2006) adaptado.

Para os casos estudados, foram utilizadas composições de farinha fornecidas por duas empresas da região central de Minas Gerais. Tais composições são apresentadas na Tabela (7.6). Conhecer a composição química da farinha de cru que entra na planta de clínquer é essencial, uma vez que esta é responsável por uma parcela considerável do CO_2 emitido para atmosfera devido ao processo de fabricação de clínquer.

Para garantir a qualidade do clínquer e consequentemente a do cimento, deve-se manter alguns parâmetros dentro de determinados valores. Esses parâmetros são: o Fator de

Saturação da Cal (FSC), o Módulo de Sílica (MS) e o Módulo de Alumina (MA) (Sorrentino, 2011).

Tabela 7.6 - Composição da farinha na entrada do forno (em % peso).

Componentes	Composição 1 % em peso	Composição 2 % em peso
SiO_2	13,48	14,09
Al_2O_3	3,47	4,25
Fe_2O_3	2,19	1,88
SO_3	0,27	0,08
Na_2O	0,07	0,07
K_2O	0,61	0,60
CaO	43,07	42,63
MgO	1,01	0,49

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela (7.7) apresenta os valores obtidos para os módulos de sílica e alumina, bem com o fator de saturação de cal para as composições de matérias-primas.

Tabela 7.7 – Módulos de sílica e alumina, fator de saturação de cal para as composições de farinha de cru na entrada do forno de clínquer fabricação de clínquer.

MS		MA		FSC	
Composição 1	Composição 2	Composição 1	Composição 2	Composição 1	Composição 2
2,302	2,382	2,262	1,587	93,811	99,954

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 7.8 apresenta a composição química elementar em porcentagem em peso e poder calorífico para os combustíveis utilizados nas análises.

Considerando as características da planta, bem como as informações apresentadas anteriormente, foram calculadas as emissões de CO_2 e SO_2, para algumas misturas de combustíveis considerando as composições químicas apresentadas na Tabela (7.8), sendo as porcentagens de cada combustível para as misturas apresentadas na Tabela (7.9). A utilização máxima de raspas de pneus em 15% na mistura de combustíveis está relacionada com a emissão de metais pesados, e a geração de CO no precalcinador, mantendo o controle da combustão, sistema de despoeiramento, e controle da formação de NO_x.

Tabela 7.8 - Composição Química Elementar (% peso) e PCI Individual dos Combustíveis.

Composição dos combustíveis (%)	Carvão Mineral[1]	Coque Pet[2] Importado 1	Coque Pet[3] Importado 2	Coque Pet[3] Nacional	Raspa de Pneu[1]
C	70,12	88,4	89,45	90,76	72,15
H	4,51	3,70	3,50	3,16	6,74
O	1,13	0,00	0,00	0,00	9,67
N	2,25	1,56	2,43	1,46	0,36
S	1,28	6,16	2,47	0,73	1,23
PCI (kJ/kg)	26.928	34.350	34.859	35.069	32.580

Fonte: [1]Paula (2009), [2]Commandré; Salvador (2005) e [3]Signoretti (2008).

Tabela 7.9 - Porcentagens de Combustíveis por Mistura

Mistura	Carvão Mineral (%)	Coque Pet Imp. 1 (%)	Coque Pet Imp. 2 (%)	Coque Pet Nac. (%)	Raspa de Pneu (%)	Mistura	Carvão Mineral (%)	Coque Pet Imp. 1 (%)	Coque Pet Imp. 2 (%)	Coque Pet Nac. (%)	Raspa de Pneu (%)
1	100	0	0	0	0	28	42,5	42,5	0	0	15
2	0	100	0	0	0	29	17,5	67,5	0	0	15
3	0	0	100	0	0	30	67,5	0	17,5	0	15
4	0	0	0	100	0	31	42,5	0	42,5	0	15
5	85	0	0	0	15	32	17,5	0	67,5	0	15
6	0	85	0	0	15	33	67,5	0	0	17,5	15
7	0	0	85	0	15	34	42,5	0	0	42,5	15
8	0	0	0	85	15	35	17,5	0	0	67,5	15
9	75	25	0	0	0	36	0	67,5	17,5	0	15
10	50	50	0	0	0	37	0	42,5	42,5	0	15
11	25	75	0	0	0	38	0	17,5	67,5	0	15
12	75	0	25	0	0	39	0	67,5	0	17,5	15
13	50	0	50	0	0	40	0	42,5	0	42,5	15
14	25	0	75	0	0	41	0	17,5	0	67,5	15
15	75	0	0	25	0	42	0	0	67,5	17,5	15
16	50	0	0	50	0	43	0	0	42,5	42,5	15
17	25	0	0	75	0	44	0	0	17,5	67,5	15
18	0	75	25	0	0	45	50	25	25	0	0
19	0	50	50	0	0	46	25	25	25	25	0
20	0	25	75	0	0	47	0	50	25	25	0
21	0	75	0	25	0	48	0	25	25	50	0
22	0	50	0	50	0	49	0	25	50	25	0
23	0	25	0	75	0	50	45	20	20	0	15
24	0	0	75	25	0	51	21,3	21,2	21,2	21,3	15
25	0	0	50	50	0	52	0	45	20	20	15
26	0	0	25	75	0	53	0	20	20	45	15
27	67,5	17,5	0	0	15	54	0	20	45	20	15

Fonte: Elaborada pelo autor.

As Tabelas (7.10) e (7.11) apresentam os resultados de emissões de CO_2 por tonelada de clínquer e por tonelada de cimento, para as composições 1 e 2 de farinha de cru, respectivamente, sendo que 0%, 30% e 50% representam as porcentagens de substituição de clínquer por escória de alto forno na fabricação de cimento, o que é considerado como uma das técnicas existentes na busca de redução do volume emitido na atmosfera de CO_2 pela indústria cimenteira.

Tabela 7.10 - Emissões de CO_2 por tonelada de clínquer e por tonelada de cimento para a composição 1 de farinha de cru.

Caso	kg/ton clínquer	kg CO_2/ton cimento			Caso	kg/ton clínquer	kg CO_2/ton cimento		
	CO_2	CP I (0%)	CP II-E (30%)	CP III (50%)		CO_2	CP I (0%)	CP II-E (30%)	CP III (50%)
1	845,4	820,0	524,1	376,2	28	836,9	811,8	518,9	372,4
2	841,9	816,6	522,0	374,6	29	836,0	810,9	518,3	372,0
3	841,1	815,9	521,5	374,3	30	837,8	812,7	519,4	372,8
4	843,6	818,3	523,0	375,4	31	836,9	811,8	518,9	372,4
5	838,4	813,2	519,8	373,1	32	836,0	810,9	518,3	372,0
6	835,4	810,3	517,9	371,8	33	838,0	812,9	519,6	372,9
7	834,6	809,6	517,5	371,4	34	837,6	812,5	519,3	372,7
8	836,8	811,7	518,8	372,4	35	837,1	812,0	519,0	372,5
9	844,6	819,3	523,7	375,8	36	835,2	810,1	517,8	371,7
10	843,7	818,4	523,1	375,4	37	835,0	810,0	517,7	371,6
11	842,8	817,5	522,5	375,0	38	834,8	809,8	517,6	371,5
12	844,3	819,0	523,5	375,7	39	835,7	810,6	518,1	371,9
13	843,2	817,9	522,8	375,2	40	836,1	811,0	518,4	372,1
14	842,1	816,8	522,1	374,7	41	836,5	811,4	518,6	372,2
15	845,0	819,7	523,9	376,0	42	835,1	810,0	517,8	371,6
16	844,5	819,2	523,6	375,8	43	835,7	810,6	518,1	371,9
17	844,1	818,8	523,3	375,6	44	836,4	811,3	518,6	372,2
18	841,7	816,4	521,9	374,6	45	843,5	818,2	523,0	375,4
19	841,5	816,3	521,7	374,5	46	843,0	817,7	522,7	375,1
20	841,3	816,1	521,6	374,4	47	842,1	816,8	522,1	374,7
21	842,3	817,0	522,2	374,8	48	842,5	817,2	522,4	374,9
22	842,8	817,5	522,5	375,0	49	841,9	816,6	522,0	374,6
23	843,2	817,9	522,8	375,2	50	836,8	811,7	518,8	372,4
24	841,7	816,4	521,9	374,6	51	836,3	811,2	518,5	372,2
25	842,3	817,0	522,2	374,8	52	835,5	810,4	518,0	371,8
26	843,0	817,7	522,7	375,1	53	836,0	810,9	518,3	372,0
27	837,8	812,7	519,4	372,8	54	835,3	810,2	517,9	371,7

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 7.11 - Emissões de CO_2 por tonelada de clínquer e por tonelada de cimento para a composição 2 de farinha de cru.

Caso	kg/ton clínquer	kg CO_2/ton cimento			Caso	kg/ton clínquer	kg CO_2/ton cimento		
	CO_2	CP I (0%)	CP II-E (30%)	CP III (50%)		CO_2	CP I (0%)	CP II-E (30%)	CP III (50%)
1	831,8	806,8	515,7	370,2	28	823,2	798,5	510,4	366,3
2	828,3	803,5	513,5	368,6	29	822,4	797,7	509,9	366,0
3	827,4	802,6	513,0	368,2	30	824,0	799,3	510,9	366,7
4	830,0	805,1	514,6	369,4	31	822,9	798,2	510,2	366,2
5	824,7	800,0	511,3	367,0	32	821,8	797,1	509,5	365,7
6	821,7	797,0	509,5	365,7	33	824,4	799,7	511,1	366,9
7	821,0	796,4	509,0	365,3	34	823,9	799,2	510,8	366,6
8	823,2	798,5	510,4	366,3	35	823,5	798,8	510,6	366,5
9	830,9	806,0	515,2	369,8	36	821,6	797,0	509,4	365,6
10	830,0	805,1	514,6	369,4	37	821,4	796,8	509,3	365,5
11	829,2	804,3	514,1	369,0	38	821,2	796,6	509,1	365,4
12	830,7	805,8	515,0	369,7	39	822,0	797,3	509,6	365,8
13	829,6	804,7	514,4	369,2	40	822,5	797,8	510,0	366,0
14	828,5	803,6	513,7	368,7	41	822,9	798,2	510,2	366,2
15	831,3	806,4	515,4	369,9	42	821,5	796,9	509,3	365,6
16	830,9	806,0	515,2	369,8	43	822,1	797,4	509,7	365,8
17	830,4	805,5	514,8	369,5	44	822,7	798,0	510,1	366,1

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 7.11 - Emissões de CO_2 por tonelada de clínquer e por tonelada de cimento para a composição 2 de farinha de cru (continuação).

Caso	kg/ton clínquer	kg CO_2/ton cimento			Caso	kg/ton clínquer	kg CO_2/ton cimento		
	CO_2	CP I (0%)	CP II-E (30%)	CP III (50%)		CO_2	CP I (0%)	CP II-E (30%)	CP III (50%)
18	828,1	803,3	513,4	368,5	45	829,8	804,9	514,5	369,3
19	827,8	803,0	513,2	368,4	46	829,4	804,5	514,2	369,1
20	827,6	802,8	513,1	368,3	47	828,5	803,6	513,7	368,7
21	828,7	803,8	513,8	368,8	48	828,9	804,0	513,9	368,9
22	829,1	804,2	514,0	368,9	49	828,3	803,5	513,5	368,6
23	829,5	804,6	514,3	369,1	50	823,2	798,5	510,4	366,3
24	828,0	803,2	513,4	368,5	51	822,7	798,0	510,1	366,1
25	828,7	803,8	513,8	368,8	52	821,9	797,2	509,6	365,7
26	829,3	804,4	514,2	369,0	53	822,3	797,6	509,8	365,9
27	824,1	799,4	511,0	366,7	54	821,7	797,0	509,5	365,7

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Deliberação Normativa COPAM nº 154/2010 apresenta os limites padrões de emissão de SO_x, medidos na forma de SO_2 e corrigidos a 11% de O_2 na base seca, considerando o teor de SO_3 na farinha de cru. Os limites utilizados para a análise da emissão deste contaminante são apresentados na Tabela (7.12). Esses limites servirão de referência, para limitar a porcentagem de enxofre no combustível utilizado no coprocessamento.

Tabela 7.12 - Padrões de Emissão de SOx Medido como SO_2

SO_x, medido como SO_2	280 mg/Nm^3 corrigido a 11% de O_2, exceto quando o enxofre for proveniente da matéria-prima. Nesses casos, o limite máximo se baseará no valor de SO_x, calculado da seguinte forma: Para um teor de até 0,2% de SO_3 na farinha: 400 mg/Nm^3, expresso como SO_2; Para um teor entre 0,2% e 0,4% de SO_3 na farinha: 400 mg/Nm^3 +(%SO_3-0,2) . 4000 mg/Nm^3, expresso como SO_2; Para um teor acima de 0,4% de SO_3 na farinha: 1.200 mg/Nm^3, expresso como SO_2.

Fonte: Deliberação Normativa COPAM nº 154, de 25 de agosto de 2010.

As Tabelas (7.13) e (7.14) apresentam os resultados de emissão de SO_2, corrigido a 11% de O_2 na base seca, para as composições 1 e 2 de farinha de cru, respectivamente, obtidos para os casos apresentados na Tabela 7.9, utilizando o modelo proposto.

Tabela 7.13 - Emissão de SO_2, corrigido a 11% de O_2 na base seca, para a composição 1 de farinha de cru.

Caso	SO_2 [mg/Nm^3]	Caso	SO_2 [mg/Nm^3]
1	127,2	28	280,7
2	494,0	29	374,1
3	198,4	30	137,2
4	58,6	31	154,9
5	125,1	32	173,1
6	440,3	33	113,4
7	186,0	34	96,3
8	66,2	35	78,8
9	216,9	36	388,5
10	307,9	37	314,0
11	400,3	38	238,9
12	144,4	39	364,4
13	162,0	40	255,0
14	180,0	41	144,4
15	110,7	42	161,5
16	93,8	43	126,3
17	76,5	44	91,0
18	421,0	45	235,3
19	347,4	46	219,9
20	273,2	47	313,1
21	387,0	48	204,1
22	278,8	49	238,7
23	169,3	50	212,5
24	163,6	51	204,4
25	128,7	52	293,8
26	93,7	53	183,6
27	188,7	54	218,6

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 7.14 - Emissão de SO_2, corrigido a 11% de O_2 na base seca, para a composição 2 de farinha de cru.

Caso	SO_2 [mg/Nm^3]	Caso	SO_2 [mg/Nm^3]
1	128,0	28	282,5
2	497,1	29	376,5
3	199,7	30	138,1
4	59,0	31	155,9
5	125,8	32	174,2
6	443,1	33	114,1
7	187,2	34	96,9
8	66,6	35	79,3
9	218,3	36	391,0
10	309,9	37	316,1
11	402,8	38	240,5
12	145,3	39	366,8
13	163,0	40	256,7
14	181,2	41	145,4
15	111,4	42	162,5
16	94,4	43	127,1

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 7.14 - Emissão de SO_2, corrigido a 11% de O_2 na base seca, para a composição 2 de farinha de cru (continuação).

Caso	SO_2 [mg/Nm^3]	Caso	SO_2 [mg/Nm^3]
17	77,0	44	91,6
18	423,7	45	236,8
19	349,6	46	221,3
20	275,0	47	315,2
21	389,5	48	205,4
22	280,6	49	240,2
23	170,4	50	213,9
24	164,7	51	205,7
25	129,6	52	295,7
26	94,4	53	184,8
27	189,9	54	220,0

Fonte: Elaborada pelo autor.

7.4. Discussão

Os gráficos das Figuras (7.4) e (7.5), representam as distribuições para as emissões de kg CO_2/ton de clínquer para os casos estudados considerando as composições de farinhas de cru 1 e 2, respectivamente. Analisando-se estes gráficos verifica-se que para a Composição 1 os níveis de emissões de CO_2 são superiores aos níveis de emissões para a Composição 2.

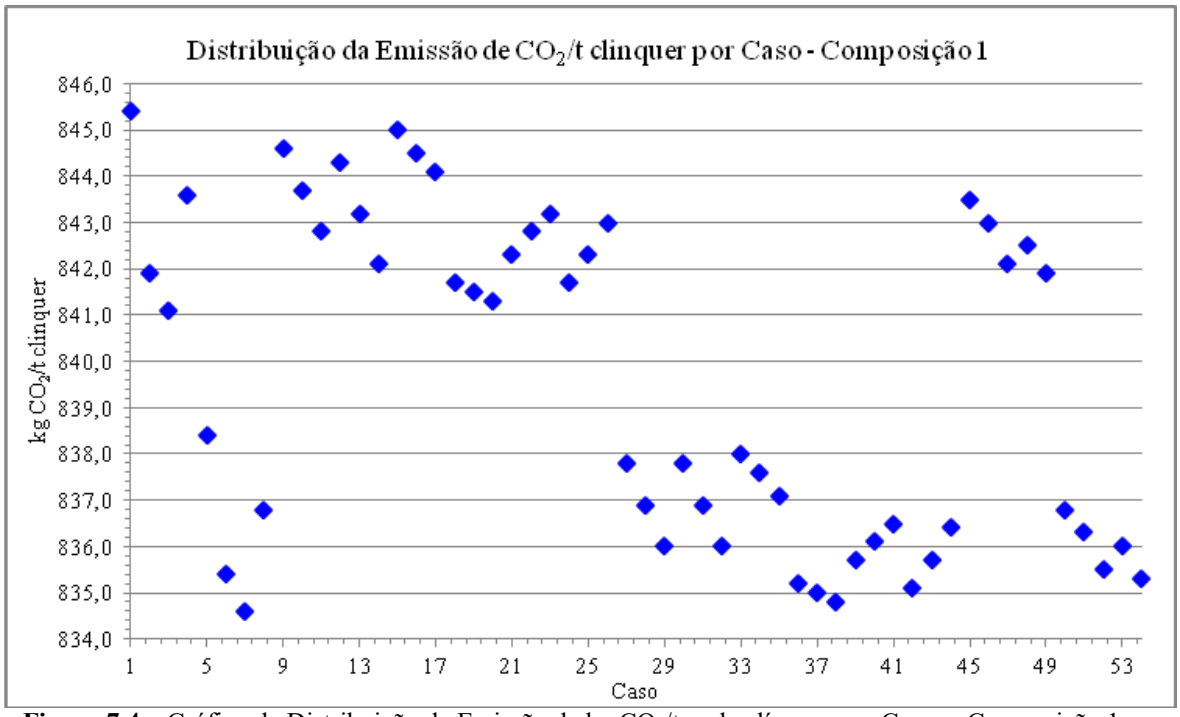

Figura 7.4 – Gráfico da Distribuição de Emissão de kg CO_2/ton de clínquer por Casos - Composição 1.
Fonte: Elaborado pelo autor.

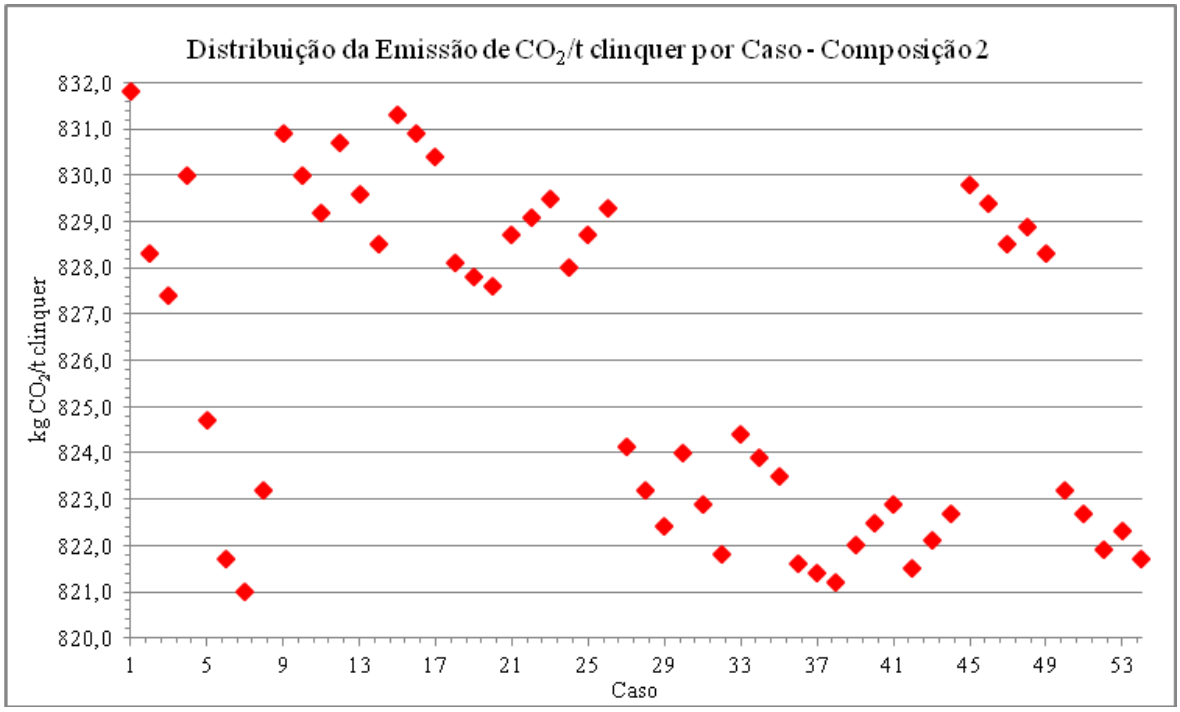

Figura 7.5 – Gráfico da Distribuição de Emissão de kg CO_2/ton de clínquer por Caso - Composição 2.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Para cada mistura dos combustíveis, carvão mineral e coque de petróleo, existe uma mistura correspondente com substituição parcial por 15% de raspas de pneus. Os gráficos das Figuras (7.6) e (7.7), representam as emissões de kg CO_2/ton de clínquer para os casos estudados para as composições de farinhas de cru 1 e 2, respectivamente, sendo plotados os pares na mesma cor para os casos de mistura e seu correspondente com substituição parcial de raspas de pneus.

Analisando-se os gráficos das Figuras (7.6) e (7.7), verifica-se que a queima de pneus reduz a emissão de CO_2. Isso se deve ao maior conteúdo de hidrogênio (H) na composição dos pneus, em relação à composição dos outros combustíveis.

Analisando a emissão de CO_2 para a Composição 1 de farinha de cru, considerando as diferentes misturas de combustíveis, obteve-se para a mistura do caso 1 (100% de Carvão Mineral) o maior nível de emissão igual a 845,4 kg de CO_2 por tonelada de clínquer e para a mistura do caso 7 (85% de Coque de Petróleo Importado 2 e 15% Raspa de Pneu) o menor nível de emissão igual a 834,6 kg de CO_2 por tonelada de clínquer, ou seja, uma redução de emissão, para uma produção de 1.095.000 toneladas de clínquer por ano, de aproximadamente 11.825 toneladas de CO_2 por ano.

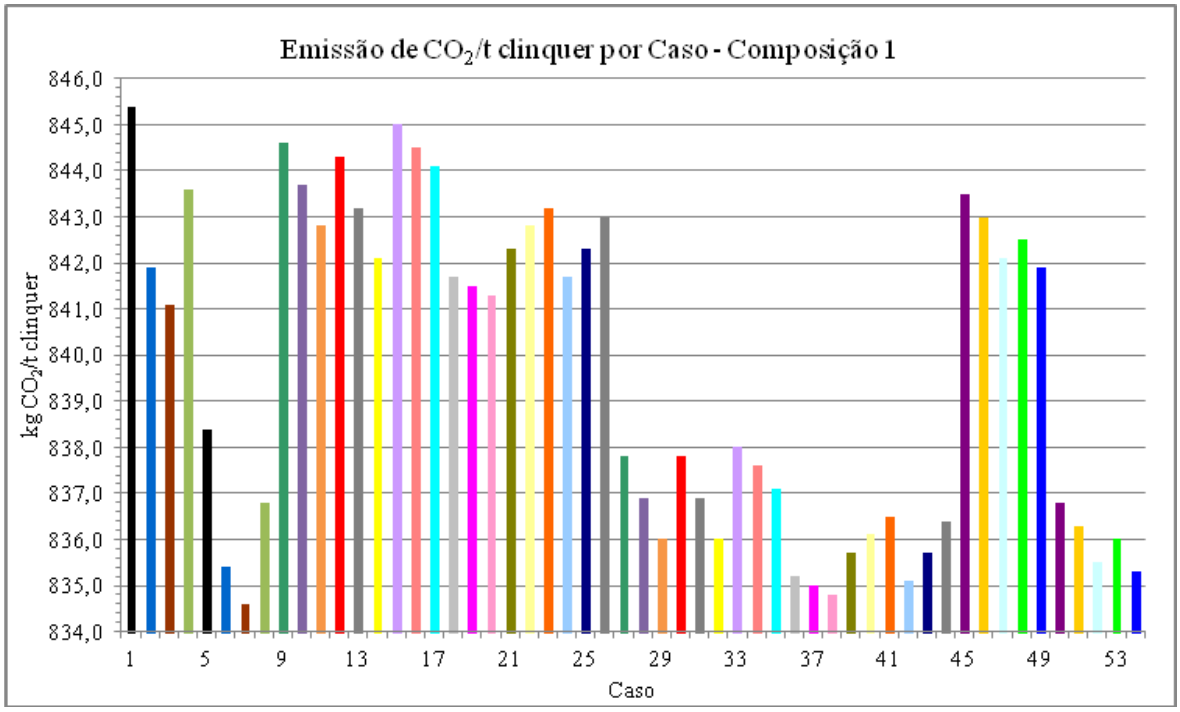

Figura 7.6 – Gráfico de Emissão de kg CO2/ton de clínquer por Casos - Composição 1.
Fonte: Elaborado pelo autor.

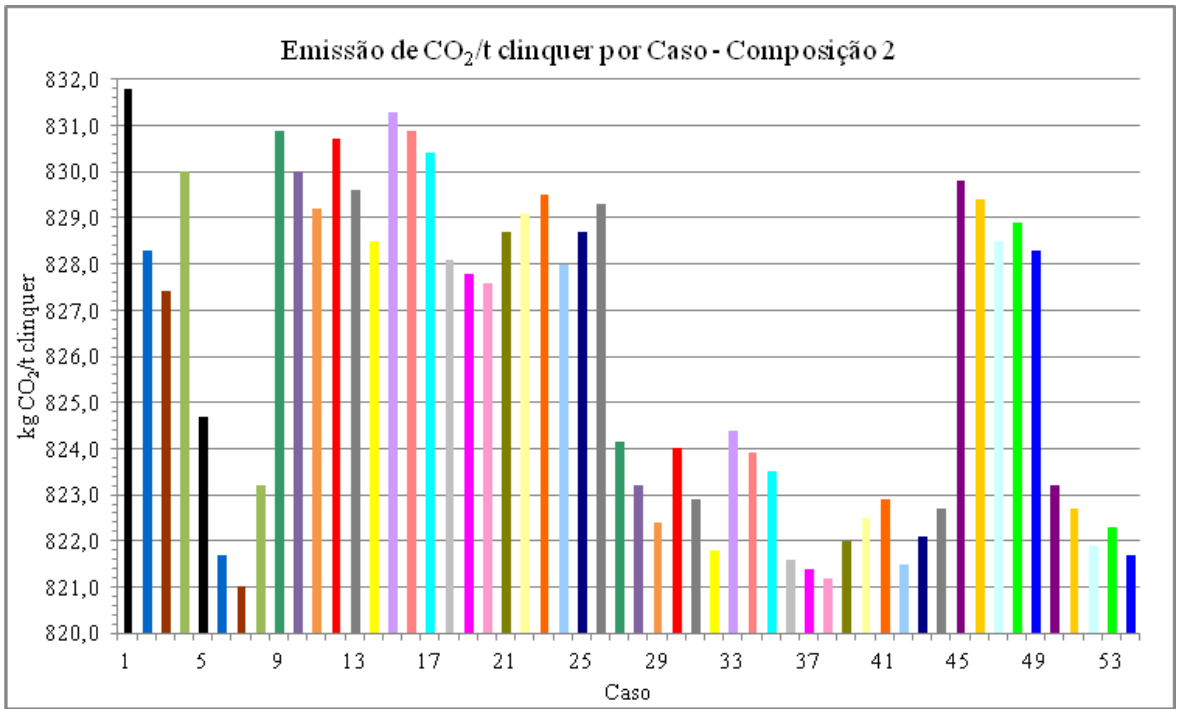

Figura 7.7 – Gráfico de Emissão de kg CO2/ton de clínquer por Casos - Composição 2.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os gráficos das Figuras (7.8) e (7.9), representam as emissões de kg CO_2/ton de cimento por tipos de cimentos para os casos 1 e 7, considerando as composições de farinhas de cru 1 e 2, respectivamente.

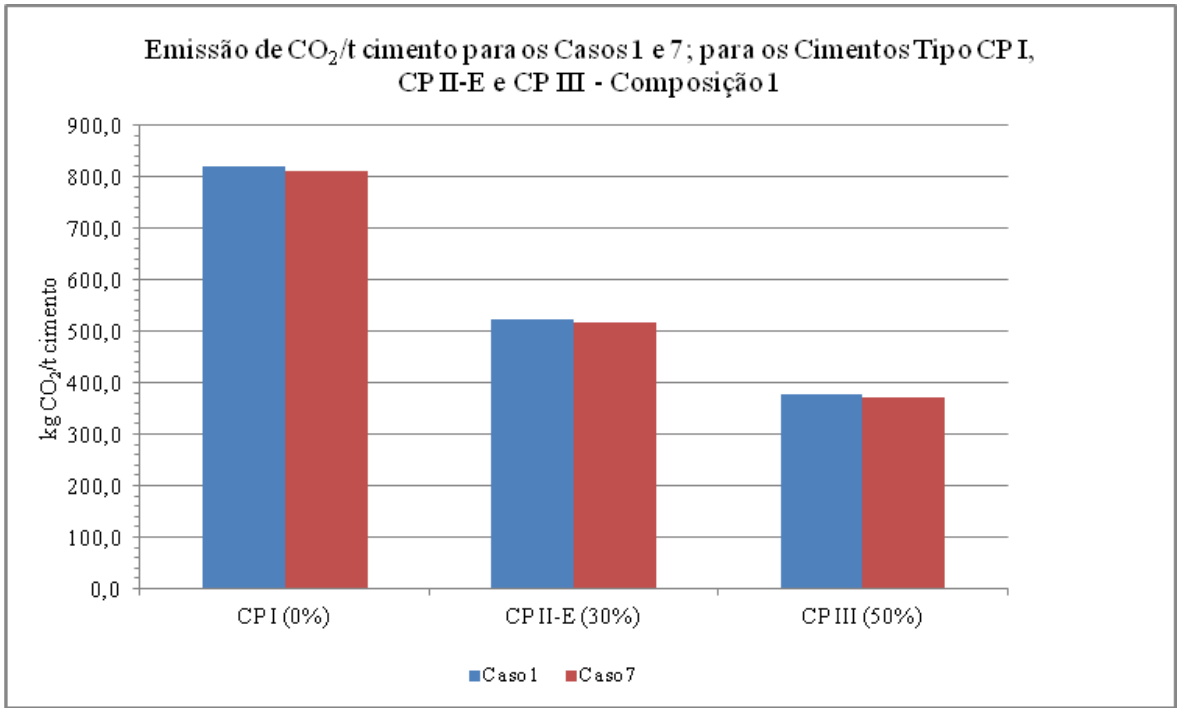

Figura 7.8 – Gráfico de Emissão de kg CO_2/ton por tipo de cimento – Casos 1 e 7 - Composição 1.
Fonte: Elaborado pelo autor.

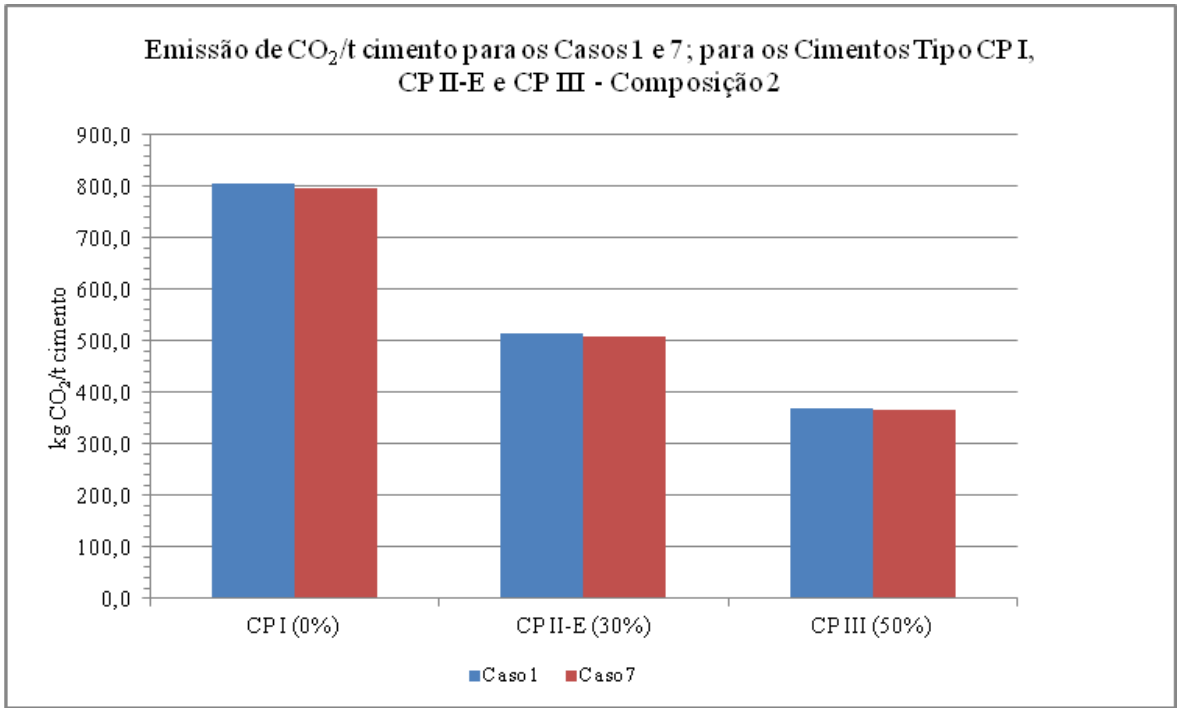

Figura 7.9 – Gráfico de Emissão de kg CO_2/ton por tipo de cimento – Casos 1 e 7 - Composição 2.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando-se a substituição parcial do clínquer por escória de alto-forno, obtêm-se redução de aproximadamente 39.240 toneladas de CO_2 por ano, para uma produção aproximada de 1.128.860 toneladas de cimento por ano (cimento tipo CP I); redução de aproximadamente 359.100 toneladas de CO_2 por ano, para uma produção aproximada de

1.128.860 toneladas de cimento por ano (cimento tipo CP II-E); e reduções de aproximadamente 519.030 toneladas de CO_2 por ano, para uma produção aproximada de 1.128.860 toneladas de cimento por ano (cimento tipo CP III).

Somente no Brasil foram fabricadas no ano de 2013, 263.000 toneladas de cimento tipo CP I, 41.249.000 toneladas de cimento tipo CP II-E e 9.405.000 toneladas de cimento tipo CP III (SNIC, 2014). Esta realidade mostra uma redução efetiva da geração de CO_2 no processo de fabricação de cimento Portland, por tonelada produzida. A produção de cimento Portland CP II-E representa uma redução de mais de 35% na geração de CO_2 por tonelada de cimento Portland do tipo CP-I.

Os gráficos das Figuras (7.10) e (7.11), representam as distribuições das emissões de SO_2 corrigido a 11% de O_2 por casos estudados considerando as composições de farinhas de cru 1 e 2, respectivamente.

Analisando do ponto de vista do poluente SO_x, o limite de emissão de SO_2, estabelecido pela Deliberação Normativa COPAM nº 154/2010 corrigido a 11% de O_2 na base seca, para as Composições 1 e 2 de farinha de farinha de cru são 400 mg/Nm^3 e 680 mg/Nm^3, respectivamente, pois as farinhas de entrada do processo têm diferentes teores de SO_3.

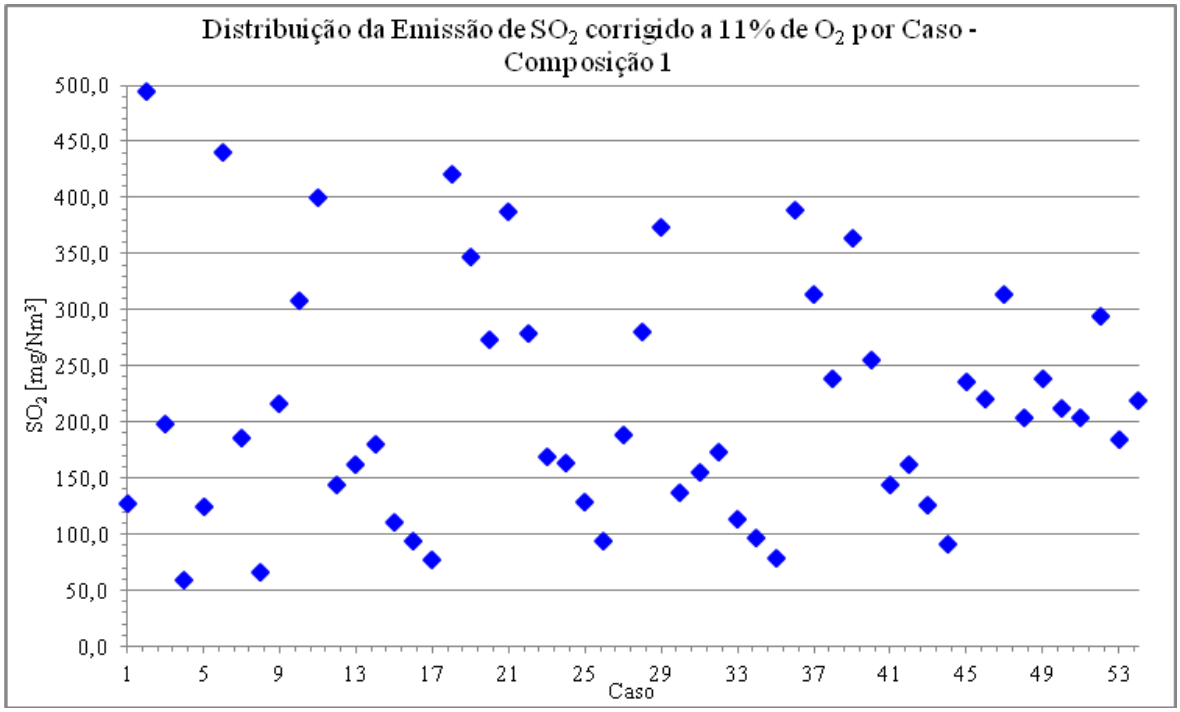

Figura 7.10 – Gráfico da Distribuição da Emissão de SO_2 por Caso – Classe A – Composição 1.
Fonte: Elaborado pelo autor.

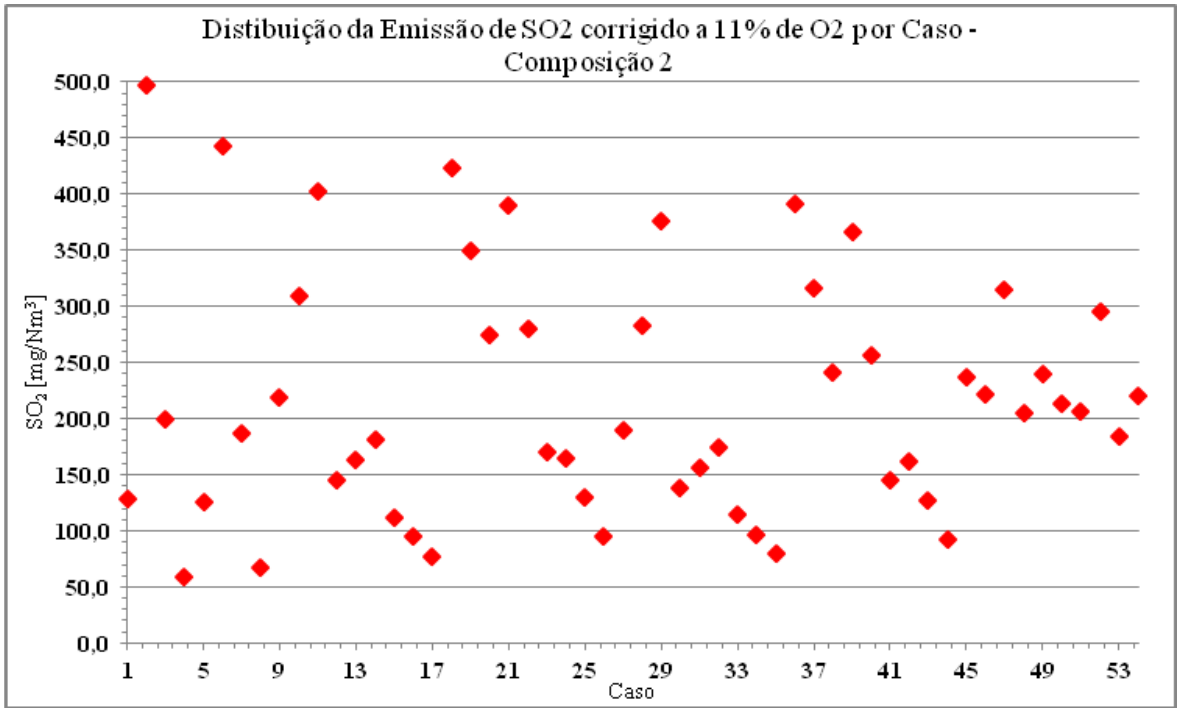

Figura 7.11 – Gráfico da Distribuição da Emissão de SO_2 por Caso – Classe A – Composição 2.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os gráficos das Figuras (7.12) e (7.13), representam as emissões de SO_2 por caso estudado para as composições 1 e 2 de farinha de cru respectivamente,

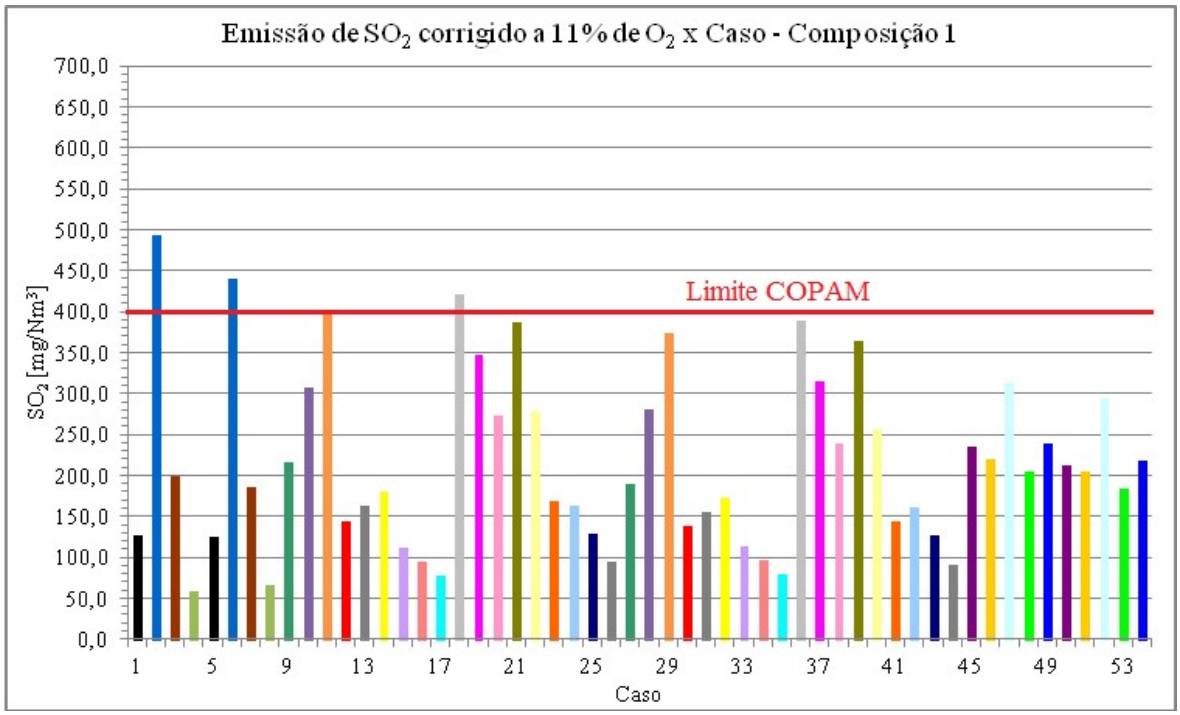

Figura 7.12 – Gráfico de Emissão de SO_2 por Caso – Classe A – Composição 1.
Fonte: Elaborado pelo autor.

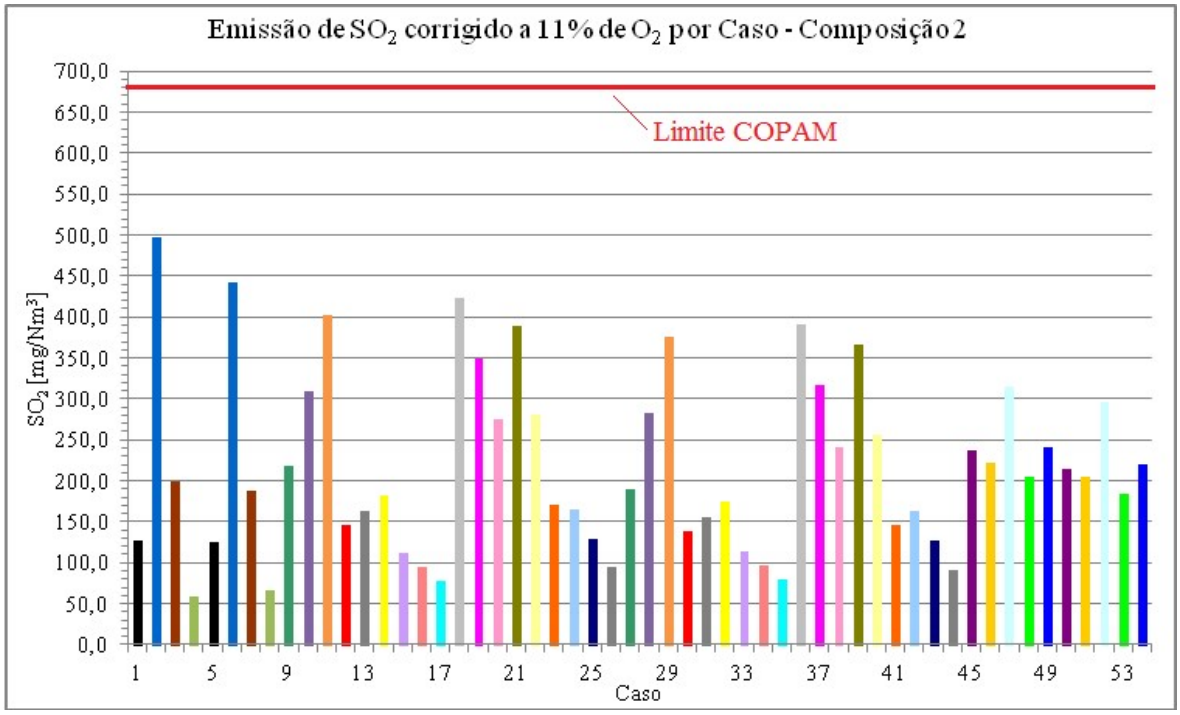

Figura 7.13 – Gráfico de Emissão de SO_2 por Caso – Classe A – Composição 2.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando-se os gráficos das Figuras (7.12) e (7.13), verifica-se que apenas as misturas de combustíveis para os caso 2 (100% de Coque de Petróleo Importado 1), caso 6 (85% de Coque de Petróleo Importado 1 e 15% de Raspa de Pneu), caso 11 (75% de Coque de Petróleo Importado 1 e 25% de Carvão Mineral) e caso 18 (75% de Coque de Petróleo Importado 1 e 25% de Coque de Petróleo Importado 2), para a Composição 1 de farinha de cru, violam os níveis da deliberação. Isto se justifica pelo elevado teor de enxofre do Coque de Petróleo Importado 1, juntamente com o limite de emissão de SO_2 mais baixo em função do teor de SO_3 da farinha de cru de entrada do processo. O uso de combustíveis com alto teor de enxofre é motivado pelo seu custo equivalente menor comparado com os outros combustíveis, pois é considerado um combustível menos nobre.

Já para a Composição 2 de farinha de cru, todas as variações de mistura atendem a Deliberação Normativa COPAM nº 154/2010 corrigido a 11% de O_2 na base seca, pois para esta situação o limite de emissão de SO_2 é maior se comparado ao limite aplicado a composição 1 de farinha de cru em função do teor de SO_3 da farinha de cru.

8. CONCLUSÕES, SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

8.1. Conclusões

Considerando-se os resultados do modelo apresentado para as diferentes misturas de combustíveis, obteve-se variações de emissão de 836,8 a 845,4 kg de CO_2 por tonelada de clínquer para a composição 1 de farinha de cru. Bem como, variações de emissão de 821,0 a 831,8 kg de CO_2 por tonelada de clínquer para a composição 2 de farinha de cru.

Destes valores emitidos, para a composição 1 de farinha de cru, 544,7 kg de CO_2 por tonelada de clínquer é relativo à matéria prima com variações de 292,1 a 300,7 kg de CO_2 por tonelada de clínquer é relativo às variações de combustíveis. Já para a composição 2 de farinha de cru, 531,0 kg de CO_2 por tonelada de clínquer é relativo à matéria prima com variações de 290,0 a 300,8 kg de CO_2 por tonelada de clínquer é relativo à variações de combustíveis.

Sendo assim, pode-se concluir que uma das maneiras de conseguir redução na emissão de CO_2 pela indústria cimenteira é o controle constante dos combustíveis utilizados, uma vez que a parcela da formação de CO_2 correspondente à matéria prima permanece estável em função da composição química das jazidas que alimentam as fábricas.

Pode se concluir também, que ao queimar pneus usados, como combustível alternativo no coprocessamento, ocorre uma redução na quantidade de CO_2 emitida pelo processo de fabricação de clínquer com consequente redução do custo do processo. Além de retirar do meio ambiente um resíduo de difícil descarte, sendo que estes, uma vez depositados de forma inadequada servem de local para a procriação de vetores de doenças.

Com os resultados obtidos, pode-se afirmar também que além de variações dos combustíveis utilizados nas plantas de cimento, o uso de adições ativas, como escórias de alto forno siderúrgico, na fabricação de cimento Portland podem resultar em significantes reduções de CO_2 para a atmosfera.

Outros poluentes formados no processo e emitidos à atmosfera, pela fábrica de cimento, também podem ser avaliados. Considerando a emissão de SO_2, utilizando-se o modelo apresentado conclui-se, que o teor de enxofre dos combustíveis não deve exceder 4,75%, caso contrário provavelmente a emissão deste contaminante será superior a 400 mg/Nm^3, limite estabelecido para a emissão de SO_x medido como SO_2 pela deliberação normativa COPAM 154/2010.

Uma maneira de viabilizar o uso de combustíveis com teor de enxofre superior a 4,75% é a mistura (blend) destes com outros combustíveis com teor menor de enxofre, de maneira que o teor médio resultante de enxofre seja no máximo 4,75%. Com o modelo apresentado é possível estimar as dosagens dos combustíveis destas misturas para que a legislação seja respeitada. Outra possibilidade é a utilização desses combustíveis em plantas que operam com matéria prima com teor de SO_3 acima de 0,2%, o que aumentam consideravelmente os limites de emissão SO_x medidos como SO_2, conforme a deliberação normativa.

Mesmo existindo legislação que estabelece limites desses contaminantes que serão descartados ao meio ambiente, há que se reavaliar seus valores e a forma como são estabelecidos, sejam seus níveis corrigidos a 7%, 10% ou 11% de O_2 na base seca. Ou até mesmo em função de quantidade de determinados compostos na matéria prima.

Utilizando-se do modelo apresentado é possível mostrar uma discrepância entre níveis de contaminantes emitidos efetivamente e seu correspondente corrigido a 11% de O_2 na base seca para adequação aos limites da Deliberação Normativa. Considerando o caso 21 de mistura de combustíveis (75% de Coque de Petróleo Importado 1 e 25% de Coque de Petróleo Nacional) para a composição 1 de farinha de cru, obtém-se uma emissão de SO_2 igual a 719,5 mg/Nm^3, que corrigido a 11% de O_2 na base seca, passa a ser 387,0 mg/Nm^3. Verifica-se que o valor obtido inicialmente, para a emissão de SO_2, viola o limite permitido pela legislação vigente, entretanto corrigindo-o a 11% de O_2 na base seca este nível passa a ser inferior ao limite permitido, ou seja, não violando a legislação vigente.

8.2. Sugestões de Trabalhos Futuros

A fim de complementar a presente tese, são propostas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Desenvolver um modelo para obter a distribuição térmica ao longo da planta de clínquer, bem os tempos de permanência dos gases nas seções internas da torre de ciclones, calcinador e forno rotativo, para analizar de forma mais precisa as formações de poluentes no processo de coprocessamento;

- Desenvolver um modelo numérico de dispersão atmosférica associado ao modelo apresentado, com o objetivo de analisar a qualidade do ar no entorno de uma planta qe realiza o coprocesamento de combustíveis alternativos;

- Estudar e analisar a formação e a emissão de dioxinas e furanos no processo de produção de cimento, propondo as melhores tecnologias de controle disponíveis;

- Desenvolver estudos dos níveis reais de formação e emissão dos poluentes por fábricas de cimento, para subsidiar uma reavaliação dos limites estabelecidos relacionados à atividade de coprocessamento em cimenteiras, deliberados pelos órgãos ambientais.

REFERÊNCIAS

ABCP, 2014 - Associação Brasileira de Cimento Portland. Disponível em http://www.abcp.org.br, acesso em 28/07/2014

ABNT (1991a). "Cimento Portland composto". Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 11578.

ABNT (1991b). "Cimento Portland de alto-forno". Associação Brasileira de Normas Técnicas - EB-208 registrada no INMETRO como NBR 5735.

ABNT (1991c). "Cimento Portland comum". Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 5732.

Ali, M.B., Saidura, R. e Hossainb, M.S. "A review on emission analysis in cement industries**".** Renewable and Sustainable Energy Reviews 15 (2011) 2252–2261, Elsevier.

Amarante, M.L., Cunha, L.M. e Silva, M.C. – "Desenvolvimento e Perspectivas da Indústria de Cimento" – BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n, 15, p, 35-62, março 2002.

Belato, M.N. (2013). "Análise da Geração de Poluentes na Produção de Cimento Portland com o Coprocessamento de Resíduos Industriais". Itajubá, 171p, Dissertação de Mestrado - Instituto de Engenharia Mecânica, Unifei.

BEN (2013) – "Balanço Energético Nacional". Empresa de Pesquisa Energética – Ministério das Minas e Energia.

BEN (2014) – "Balanço Energético Nacional". Empresa de Pesquisa Energética – Ministério das Minas e Energia.

Benhelal, E., Zahedi, G. e Hashim, H. (2012). "A novel design for green and economical cement manufacturing". Journal of Cleaner Production 22 (2012) 60-66, Elsevier.

Benoit, M.R., e Hamel, B.B. (1993). "Tratamento e Destruição de Resíduos Perigosos em Fornos de Cimento Portland". "McGraw-Hill Book Company, NY.

Benson, S.W. (1960). "The Foundations of Chemical Kinetics". Revista Brasileira de Engenharia Química, vol, XIII, No.2, Dezembro, pp. 10-16.

Carpio, R. C. (2005). "Otimização no Coprocessamento de Resíduos na Indústria do Cimento Envolvendo Custos, Qualidade e Impacto Ambiental". Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI, 194p.

Carvalho, J. L. R., Assi, P. S., Camilo, R. D., Figueira, R. N. e Campos, V. F. (1977). "Dados Termodinâmicos para Metalurgistas", Departamento de Engenharia Metalúrgica – Escola de Engenharia - UFMG.

Carvalho Jr, J.A. e Lacava, P.T. (2003). "Emissões em Processos de Combustão", Editora Unesp, São Paulo, 2003.

Castaldini, C. *et al.* (1986). "Disposal of Hazardous Wastes in Industrial Bolilers and Funaces". New Jersey USA, Noyes Publications, 429p.

Cembureau (2006) - "Additional contributions, e.g. types of cement and composition, information on chromates, information on why the cement industry has started to use AFR, contributions to the pre-draft of the revised CL BREF, composition information for grey cement", contribution for BREF review, 2006.

Cembureau (2006a). "Specific energy consumption", 2006.

Cembureau (2013) - Activity Report.

Commandré, J.M. e Salvador, S. (2005). "Lack of correlation between the properties of a petroleum coke and its behavior during combustion". Fuel Processing Technology 86 (2005) 795– 808, Elsevier.

Engin, T. e Ari, V. (2005). "Energy auditing and recovery for dry type cement rotary kiln systems-A case study". Energy Conversion and Management 46 (2005) 551–562, Elsevier.

European Commission (2013). "Best Available Techniques (BAT) - Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide", 2013.

Fang, P., Tang, Z., Huang, J., Cen, C. e Chen, X. (2015). "Using sewage sludge as a denitration agent and secondary fuel in a cement plant: A case study". Processing Technology 137 (2015) 1–7, Elsevier.

Federal Register (1999a). "National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Categories; Portland Cement Manufacturing Industry; Final Rule." Federal Register, 40 CFR Part 63, Vol 64 Nº 113, pag 31898-31962, 14 de Junho de 1999. EUA.

Federal Register (1999b). "NESHAPS: Final Standards for Hazardous Air Pollutants for Hazardous Waste Combustors; Final Rule." Federal Register, 40 CFR Part 60, *et al.*, Vol 64 Nº 189, pag 52828-53077, 30 de Setembro de 1999.

FLSmidth, (2012). "SO_2 Reduction Solutions". Link: <http://www.flsmidth.com>. Acesso em: abril de 2015.

FLSmidth, (2013). "Duoflextm". Link: <http://www.flsmidth.com>. Acesso em: junho de 2015.

FLSmidth, (2014). "Air Pollution Control". Link: <http://www.flsmidth.com>. Acesso em: Outubro de 2014.

Folha, (2015). Reportagem "Os militares ampliaram o controle do Estado sobre a economia e fizeram o país crescer em marcha acelerada para ganhar legitimidade, mas criaram desequilíbrios que só puderam ser corrigidos muito tempo depois, com a volta da democracia." Folha de São Paulo, http://arte.folha.uol.com.br/especiais/2014/03/23/o-golpe-e-a-ditadura-militar/a-economia.html, acessado em 15/07/2015.

Folta, A. (2010). "Alternative Fuels and their Effects on Portland Cement". M.S. Thesis, Auburn University, Alabama.

Galbenis, C. e Tsimas, S. (2006). "Use of Construction and Demolition Wastes as Raw Materials in Cement Clinker Production". China Particuology Vol. 4, Nº 2, 83-85, 2006.

Giannopoulos, D., Kolaitis, D. I., Togkalidou, A. e Skevis, G. "Quantification of Emissions from the Co-incineration of Cutting Oil Emulsions in Cement Plants - Part I: NOx, CO and VOC", Fuel 86 (2007) 1144-1152, Elsevier.

GTZ - Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit and Holcim Group Support Ltd, 2006. "Guidelines on coprocessing Waste Materials in Cement Production". Institute for Ecopreneurship (IEC) of the University of Applied Sciences Northwestern Switzerland, 44 p.

Hill, S. C., Smoot, D. L. (2000), "Modeling of Nitrogen Oxides Formation and Destruction in Combustion Systems" Progress in Energy and Combustion Science. v 26, pp. 417–458.

Kabir, G., Abubakar, A.I. e El-Nafaty, U.A. (2010). "Energy audit and conservation opportunities for pyroprocessing unit of a typical dry process cement plant". Energy 35 (2010) 1237–1243, Elsevier.

Kakalia, G., Tsivilisa, S., Kolovosa, K., Choupaa, K., Perrakib, T., Perrakib,M., Stamatakisc, M. e Vasilatosc, Ch. (2003). "Use of secondary mineralizing raw materials in cement production. The case study of a stibnite ore". Materials Letters 57 (2003) 3117–3123. Elsevier.

Klein/Hoenig (2006) - "Model calculation of the fuel requirement for the clinker burning process". Cement International, reprint from 3/2006, FIZ 2006, pp. 44-63, 2006.

Kleppinger, E. W. (1993). "Cement Clinker: An Environmental Sink for Residues from Hazardous Waste Treatment in Cement Kilns". Original Contribution. Waste Management, vol. 13, No.8, pp. 553-572.

Mantegazza, E. (2004). "Aspectos Ambientais do CoProcessamento de Resíduos em Fornos de Produção de Clínquer no Estado de São Paulo". Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos-SP.

Miller, F.M., Young, G.L. e von Seebach, M. (2001). "Formation and Techniques for Control of Sulfur Dioxide and Other Sulfur Compounds in Portland Cement Kiln Systems". R&D Serial No. 2460, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 2001, 56 pages.

NESCAUM (2000) – "Status Report on NO_x Controls for Gas Turbines, Cement Kilns, Industrial Boilers and Internal Combustion Engines". Technologies & Cost Effectiveness. Northeast States for Coordinated Air Use Management. December 2000.

Nørskov, L. K. (2012). "Combustion of solid alternative fuels in cement kiln burners". Ph.D. Thesis, March 2012. DTU Chemical Engineering, Department of Chemical and Biochemical Engineering – FLSmidth.

Ozawa, M. (2003). "Determinação Experimental da Resistividade Ohmica de Cinzas Volantes para Projeto de Precipitadores Eletrostáticos". Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

Paula, L.G. (2009). Análise Termoeconômica do Processo de Produção de Cimento Portland com Coprocessamento de Misturas de Resíduos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2009.

Perry, R. H. e Green, D. W. (2008). "Perry's Chemical Engineers' Handbook", Editora McGraw Hill, 8a edição.

Petrobrás (2015). "Folheto Técnico Xileno BR". Site http://www.br.com.br/, acessado em junho de 2015.

Rahman, A., Rasul, M.G., Khan, M.M.K. e Sharma, S. (2015). "Recent development on the uses of alternative fuels in cement manufacturing process". Fuel 145 (2015) 84–99, Elsevier.

Resolução CONAMA nº 264, de 26 de agosto de 1999. "Licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividades de coprocessamento de resíduos"

Roth, A. (1992). "BIF Rule Metals Stack Emissions, Removal Efficiencies and Fate in a Conditional Preheater-Type Cement Kiln" (Paper 92-41.02). Paper presented at the 85th Annual Meeting of the Air & Waste Management Association, Kansas City, MO, June.

Saheb, V. (2012) - Studies on Blast Furnace Slag Flow Characteristics - Thesis submitted to National Institute of Technology, Rourkela - For the award of the degree of Master of Technology In Metallurgical and Materials Engineering - May-2012.

Sandler, S.I. (1989). "Chemical and Engineering Thermodynamics". John Wiley & Sons Inc., 2 edition, 800p.

Santini, J. (2011). "Filtro de Mangas para o Controle de Emissões Atmosféricas de Material Particulado Gerados no Beneficiamento de Mármore e Granitos". Passo Fundo, Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade de Passo Fundo.

Santos, A. R. (2007). "A Geração de Coque de Petróleo Devido ao Processamento de Petróleos Pesados e o Seu Uso na Produção de Clínquer de Cimento Portland". Itajubá, Tese Doutorado - Instituto de Engenharia Mecânica, Unifei.

Seebach, V. M. e Tompkins, J. B., (1990). "The Behavior of Metals in Cement Kilns". Paper presented at the Rock Products 26th International Cement Seminar, New Orleans, LA, December.

Signoretti, V.T. (2008). "Controle das Emissões de NO_x, SO_x e Metais Pesados Quando se Utilizam Combustíveis Alternativos e de Alto Teor de Enxofre na Indústria de Cimento". Itajubá, 265p, Tese Doutorado - Instituto de Engenharia Mecânica, Unifei.

Silva, R. J. (1994) "Análise Energética de Plantas de Produção de Cimento Portland", Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 242p.

Smith, J. M. & Van Ness, H. C. (2007). "Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química", Editora LTC, 7ª edição.

SNIC (2000) – "Relatório Anual 2000/2001". Sindicato Nacional da Indústria do cimento. Disponível em http://www.snic.com.br, acesso em abril de 2015.

SNIC (2011) – "Relatório Anual 2010/2011". Sindicato Nacional da Indústria do cimento. Disponível em http://www.snic.com.br, acesso em abril de 2015.

SNIC (2012) – "Relatório Anual 2011/2012". Sindicato Nacional da Indústria do cimento. Disponível em http://www.snic.com.br, acesso em abril de 2015.

SNIC (2013) – "Relatório Anual 2012/2013". Sindicato Nacional da Indústria do cimento. Disponível em http://www.snic.com.br, acesso em abril de 2015.

SNIC (2014) – "Relatório Anual 2013/2014". Sindicato Nacional da Indústria do cimento. Disponível em http://www.snic.com.br, acesso em abril de 2015.

Sorrentino, F. (2011). "Chemistry and engineering of the production process: State of the art". Cement and Concrete Research 41 (2011) 616-623, Elsevier.

Souza, J.M (2009). "Estudo do Comportamento Químico urante a Formação de Anéis de Clínquer em Fábrica de Cimento". Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

Stadler, K.S., Poland, J. e Gallestey, E. "Model Predictive Control of a Rotary Cement Kiln", Control Enginnering Practice 19 (2011) 1-9, Elsevier.

USEPA (1999). "Final Technical Support Document For HWC MACT Standards - Volume III - Selection of MACT Standards and Technologies". US Environment Protection Agency

USEPA (1999a). "Final Technical Support Document For HWC MACT Standards- Volume I - Description of Source Categories". US Environment Protection Agency

USEPA (2000). "NOx Control Technologies For The Cement Industry Final Report". US Environment Protection Agency.

USEPA (2007). "Alternative Control Techniques Document Update – NOX Emissions from New Cement Kilns" US Environment Protection Agency.

USEPA (2015). "EPA History". US Environment Protection Agency, Disponível em www1.epa.gov/aboutepa/epa-history, acessado em 24/06/2015.

Vijgen, J. e McDocwall, R. (2005). "Cement Kiln Coprocessing (High Temperature Treatment)". Pesticides Treatment Technology Fact Sheet. Basel Convention, UNEP – United Nations Environments Programme.

WBCSD (2009). "Cement Technology Roadmap 2009: Carbon emissions reductions up to 2050". World Business Council for Sustainable Development. 36 p.

http://bernauer.com.br/site/index.php?pagina=cimento, acessado em 24/06/2015.

http://www.flsmidth.com, link acessado em 29/07/2014.

http://pt.slideshare.net/OMonitor/processo-de-produo-do-cimento?from_action=save&from=fblanding, link acessado em 24/06/2015.

http://www.sinoftm.com/, link acessado em 28/07/2014.

http://www.thermbond.com/, link acessado em 29/07/2014.

APÊNDICE A

A.1. Análise de Resíduos

Como forma de exemplificar análises do equilíbrio das reações químicas e da cinética química de resíduos, visando verificar a viabilidade da utilização de resíduos como combustível alternativo, foram analisadas a destruição térmica de dois resíduos sendo um composto por orto-Xileno e outro composto por clorobenzeno.

A.1.1. Resíduo Composto com orto-Xileno

A seguir são apresentados cálculos para reação de oxidação do xileno a dióxido de carbono e água, conforme a Equação (A.1):

$$C_6H_4(CH_3)_2 + 10{,}5\,O_2 \rightarrow 8\,CO_2 + 5\,H_2O \tag{A.1}$$

Com base na Equação (6.2), obtém-se:

$$\frac{dn_{C_6H_4(CH_3)_2}}{\nu_{C_6H_4(CH_3)_2}} = -1.\,d\varepsilon \tag{A.2}$$

$$\int_{n_{C_6H_4(CH_3)_2.o}}^{n_{C_6H_4(CH_3)_2}} dn_{C_6H_4(CH_3)_2} = -1.\int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=\varepsilon} d\varepsilon \tag{A.3}$$

$$n_{C_6H_4(CH_3)_2} = n_{C_6H_4(CH_3)_2.o} - \varepsilon \tag{A.4}$$

sendo, nas Equações (A.3) e (A.4), o índice "o" refere-se à condição inicial do composto no sistema reacional. De maneira análoga, para os demais componentes da reação, pode-se escrever:

$$\frac{dn_{O_2}}{\nu_{O_2}} = -1.\,d\varepsilon \tag{A.5}$$

$$\int_{n_{O_2.o}}^{n_{O_2}} dn_{O_2} = -10{,}5 . \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=\varepsilon} d\varepsilon \tag{A.6}$$

$$n_{O_2} = n_{O_2.o} - 10{,}5 . \varepsilon \tag{A.7}$$

$$\frac{dn_{CO_2}}{\nu_{CO_2}} = 1 . d\varepsilon \tag{A.8}$$

$$\int_{n_{CO_2.o}}^{n_{CO_2}} dn_{CO_2} = 8 . \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=\varepsilon} d\varepsilon \tag{A.9}$$

$$n_{CO_2} = n_{CO_2.o} + 8 . \varepsilon \tag{A.10}$$

$$\frac{dn_{H_2O}}{\nu_{H_2O}} = 1 . d\varepsilon \tag{A.11}$$

$$\int_{n_{H_2O.o}}^{n_{H_2O}} dn_{H_2O} = 5 . \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=\varepsilon} d\varepsilon \tag{A.12}$$

$$n_{H_2O} = n_{H_2O.o} + 5 . \varepsilon \tag{A.13}$$

Considerando a Equação (6.5), obtém-se:

$$y_{C_6H_4(CH_3)_2} = \frac{n_{C_6H_4(CH_3)_2.o} - \varepsilon}{n_T} \tag{A.14}$$

$$y_{O_2} = \frac{n_{O_2.o} - 10{,}5 . \varepsilon}{n_T} \tag{A.15}$$

$$y_{CO_2} = \frac{n_{CO_2.o} + 8.\varepsilon}{n_T} \tag{A.16}$$

$$y_{H_2O} = \frac{n_{H_2O.o} + 5.\varepsilon}{n_T} \tag{A.17}$$

A Tabela (A.1) apresenta o balanço de massa para uma reação de combustão do Xileno com oxigênio como reagentes e dióxido de carbono e água como produtos. São indicados os números de moles iniciais e finais dos componentes da reação, bem como, suas respectivas frações molares, na forma de coeficientes a serem determinados conforme parâmetros termodinâmicos.

Tabela A.1 - Balanço de Massa para a Reação de Combustão do Xileno

Composto	Nº de moles Inicial	Nº de moles Final	y (fração molar)
$C_6H_4(CH_3)_2$	1	$1-\varepsilon$	$(1-\varepsilon)/(11{,}5+1{,}5\varepsilon)$
O_2	10,5	$10{,}5-10{,}5\,\varepsilon$	$(10{,}5-10{,}5\,\varepsilon)/(11{,}5+1{,}5\varepsilon)$
CO_2	0	$8\,\varepsilon$	$(8\,\varepsilon)/(11{,}5+1{,}5\varepsilon)$
H_2O	0	$5\,\varepsilon$	$(5\,\varepsilon)/(11{,}5+1{,}5\varepsilon)$
Total		$11{,}5+1{,}5\varepsilon$	

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a análise da variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G°$) e do grau de avanço das reações (ε), utilizou-se informações da literatura, ou seja, os coeficientes a_{cp}, b_{cp}, c_{cp} e d_{cp}, bem como, as entalpias e entropias de formação para os compostos da reação, necessários para o cálculo de $\Delta G°$, são apresentados na Tabela (A.2).

Calculando-se utilizando as Equações (6.22), (6.23), (6.24) e (6.25), baseados nos dados apresentados na Tabela (A.2), obtém-se:

Tabela A.2 - Coeficientes para o Cálculo do $\Delta G°$ e os Valores das Entalpias e Entropias de Formação da Reação para o orto-Xileno

Composto	a_{cp} (1)	b_{cp} ($x10^2$)(1)	c_{cp} ($x10^5$)(1)	d_{cp} ($x10^9$)(1)	$h_f°$ [kJ/kmol](2)	$s_f°$ [kJ/kmol.K](2)
$C_6H_4(CH_3)_2$	-3,789	14,291	-8,354	18,8	19.008,1	352,989
O_2	6,732	0,1505	-0,01791	0	0	205,166
CO_2	5,316	1,4285	-0,8362	1,784	-393.768,5	213,820
H_2O	7,7	0,04594	0,2521	-0,8587	-241.980,3	188,841

Fonte: (1)Sandler (1989); (2)Carvalho *et al.* (1977).

$$\Delta a_{cp} = 14{,}131 \tag{A.18}$$

$$\Delta b_{cp} = -\,0{,}0421355 \tag{A.19}$$

$$\Delta c_{cp} = 3{,}11296E-05 \tag{A.20}$$

$$\Delta d_{cp} = -\,8{,}8215E-09 \tag{A.21}$$

Sendo,

$$\Delta h_f^0 = \left(\sum_i \nu_i \,.\, h_{f_i}^0\right)_{Produtos} - \left(\sum_i \nu_i \,.\, h_{f_i}^0\right)_{Reagentes} \tag{A.22}$$

$$\Delta s_f^0 = \left(\sum_i \nu_i \,.\, s_{f_i}^0\right)_{Produtos} - \left(\sum_i \nu_i \,.\, s_{f_i}^0\right)_{Reagentes} \tag{A.23}$$

tem-se:

$$\Delta h_f^0 = -\,4.379.057{,}60\,[kJ/kmol] \tag{A.24}$$

$$\Delta s_f^0 = 147{,}533\,[kJ/kmol.K] \tag{A.25}$$

Substituindo nas Equações (A.12) e (A.13), e em seguida na Equação (A.3), obtém-se uma equação da variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura ($\Delta G^0(T)$) para a reação analisada.

Utilizando as frações molares da Tabela (A.1), a equação de $\Delta G^0(T)$ obtida e considerando a pressão P igual a 1 atm, por meio da Equação (A.2), obtém-se uma expressão de ε em função da temperatura T, conforme apresentado na Equação (A.26).

$$\frac{\left(\frac{8\,\varepsilon}{11{,}5+1{,}5\varepsilon}\right)^{8}\cdot\left(\frac{5\,\varepsilon}{11{,}5+1{,}5\varepsilon}\right)^{5}}{\left(\frac{1-\varepsilon}{11{,}5+1{,}5\varepsilon}\right)\cdot\left(\frac{10{,}5-10{,}5\,\varepsilon}{11{,}5+1{,}5\varepsilon}\right)^{10{,}5}}=\frac{-\Delta G^{0}(T)}{R\,.\,T} \qquad \text{(A.26)}$$

Utilizando-se para resolução da Equação (A.26) o programa computacional *Mathcad*, obtém-se o grau de avanço da reação em uma dada temperatura, ou seja, o valor de ε na temperatura desejada. Retornando os valores de ε na Tabela (A.1) encontram-se os valores das frações molares dos elementos da reação no equilíbrio.

A Tabela (A.3) apresenta os valores da variação da energia livre de Gibbs e do grau de avanço da reação do orto-Xileno em várias temperaturas. O gráfico da Figura (A.1) representa os valores apresentados na Tabela (A.3).

Tabela A.3 - Variação da energia livre de Gibbs e do grau de avanço da reação do orto-Xileno em várias temperaturas

T (K)	ΔG^{o} (10^{6} kJ/kmol.K)	ε
973,15	-4,52	1,00
1073,15	-4,54	1,00
1173,15	-4,55	1,00
1273,15	-4,57	1,00
1373,15	-4,58	1,00
1473,15	-4,59	1,00
1573,15	-4,61	1,00
1673,15	-4,62	1,00
1773,15	-4,63	1,00
1873,15	-4,64	1,00
1973,15	-4,65	1,00
2073,15	-4,67	1,00
2173,15	-4,68	1,00
2273,15	-4,69	1,00
2373,15	-4,70	1,00

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com isso, conclui-se que a destruição do orto-Xileno ocorrerá para essa faixa de temperatura. Agora é necessário identificar quanto tempo o resíduo deverá permanecer nestas temperaturas, de maneira a garantir a destruição com alta eficiência.

Sendo assim, considerando a energia de ativação e o fator de Arrhenius da reação do orto-xileno como sendo, E_A = 314,0 x 10^6 [J/kg.mol], A = 4,8 x 10^{12} [1/s] (Castaldini *et al.*,

1986), obtêm-se os valores de tempo de permanência e temperatura da reação, necessários para garantir destruição de 99,9% e 99,99% a substância, cujos tempos são apresentados na Tabela (A.4) e representados de forma gráfica na Figura (A.2).

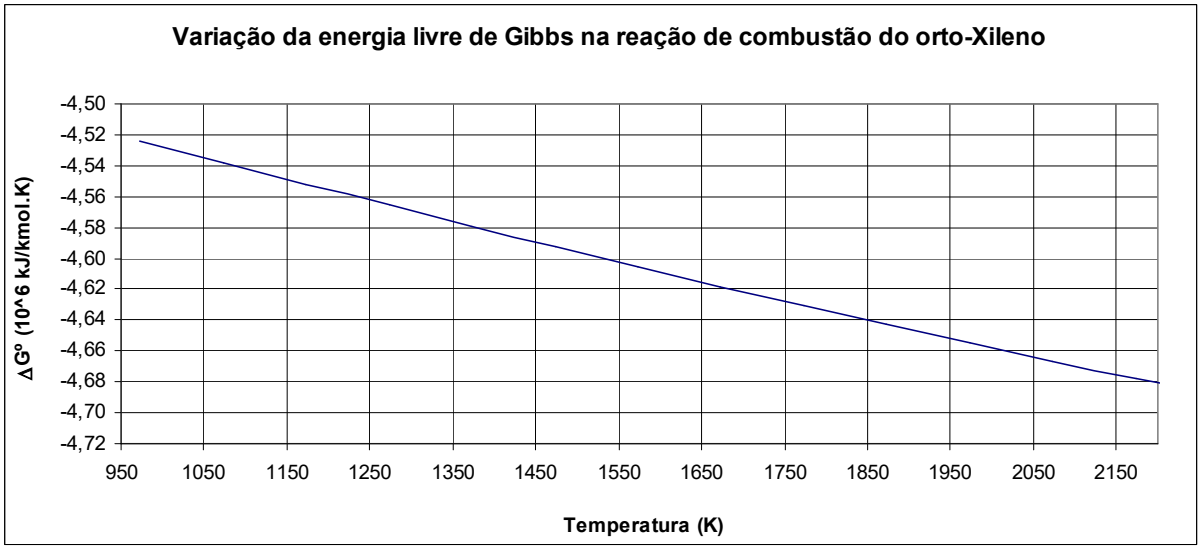

Figura A.1 - Variação da Energia Livre de Gibbs na Reação de Combustão do orto-Xileno.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela A.4 - Tempo de permanência e temperatura da reação para destruição de 99,9% e 99,99% do orto-Xileno

T (K)	t (s) - C_A = 0,1%	t (s) - C_A = 0,01%
973,15	1,03 E+05	1,37 E+05
1073,15	2,77 E+03	3,69 E+03
1173,15	1,38 E+02	1,84 E+02
1273,15	1,11 E+01	1,47 E+01
1373,15	1,27 E+00	1,69 E+00
1473,15	1,96 E-01	2,61 E-01
1573,15	3,84 E-02	5,12 E-02
1673,15	9,15 E-03	1,22 E-02
1773,15	2,56 E-03	3,42 E-03
1873,15	8,22 E-04	1,10 E-03
1973,15	2,96 E-04	3,94 E-04
2073,15	1,17 E-04	1,57 E-04
2173,15	5,08 E-05	6,77 E-05
2273,15	2,36 E-05	3,15 E-05
2373,15	1,17 E-05	1,57 E-05

Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando a Figura (A.2), verifica-se que para obter uma destruição do resíduo composto de orto-Xileno com alta eficiência, é necessário que este permaneça por um tempo na ordem de 1 segundos à uma temperatura por volta de 1130°C, sendo que para temperaturas

inferiores o tempo necessário cresce exponencialmente. Com isso, resíduos contendo Xileno, devem ser inseridos para destruição no queimador principal do forno,

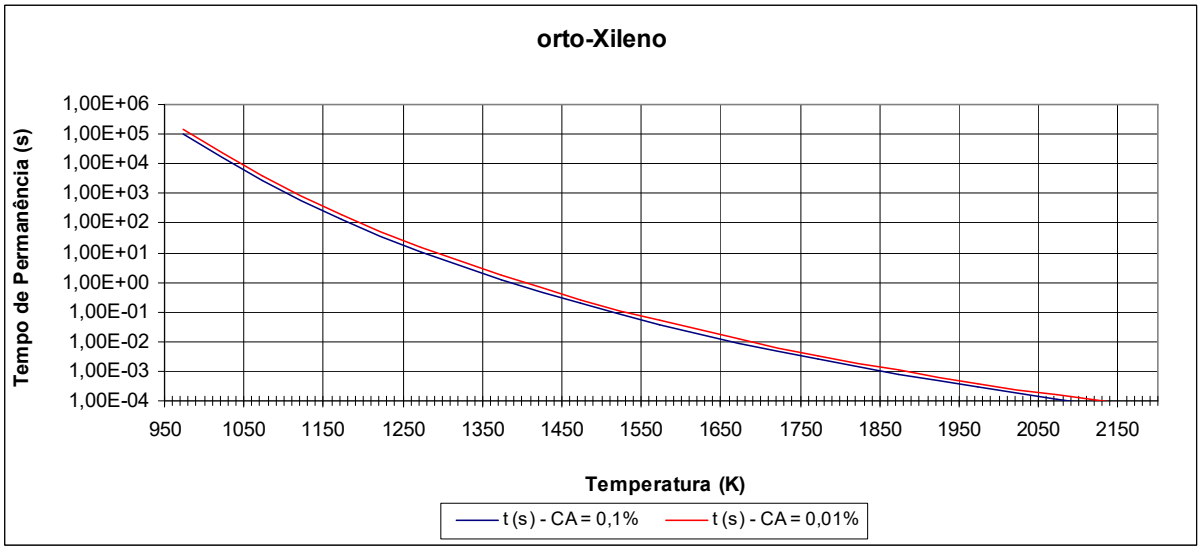

Figura A.2 – Tempo de permanência e temperatura da reação para destruição de 99,9% e 99,99% do orto-Xileno
Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando os tempos de residência e temperaturas obtidos, necessários para a destruição do resíduo contendo Xileno, juntamente com o perfil térmico e tempos de permanência dos gases nas seções da planta de cimento apresentadas na seção 4.1, pode-se dizer que só é possível injetar este resíduo no queimador principal do forno de clínquer, região onde se consegue a atmosfera necessária.

A.1.2. Resíduo Composto com Clorobenzeno

De maneira similar ao apresentado para o orto-Xileno, considerando a energia de ativação e o fator de Arrhenius da reação do clorobenzeno como sendo, $E_A = 303{,}9 \times 10^6$ [J/kg.mol], $A = 1{,}9 \times 10^{16}$ [1/s] (Castaldini *et al.*, 1986), obtém-se os valores de tempo de permanência e temperatura da reação, necessários para garantir destruição de 99,9% e 99,99% a substância, cujos tempos são apresentados na Tabela (A.5) e representados de forma gráfica na Figura (A.3).

Tabela A.5 - Tempo de permanência e temperatura da reação para destruição de 99,9% e 99,99% do Clorobenzeno.

T (K)	t (s) - C_A = 0,1%	t (s) - C_A = 0,01%
973,15	7,47E+00	9,96E+00
1073,15	2,26E-01	3,01E-01
1173,15	1,24E-02	1,65E-02
1273,15	1,07E-03	1,43E-03
1373,15	1,32E-04	1,76E-04
1473,15	2,17E-05	2,89E-05
1573,15	4,48E-06	5,98E-06
1673,15	1,12E-06	1,49E-06
1773,15	3,26E-07	4,35E-07
1873,15	1,09E-07	1,45E-07
1973,15	4,04E-08	5,38E-08
2073,15	1,65E-08	2,20E-08
2173,15	7,34E-09	9,78E-09
2273,15	3,50E-09	4,67E-09
2373,15	1,78E-09	2,37E-09

Fonte: Elaborada pelo autor.

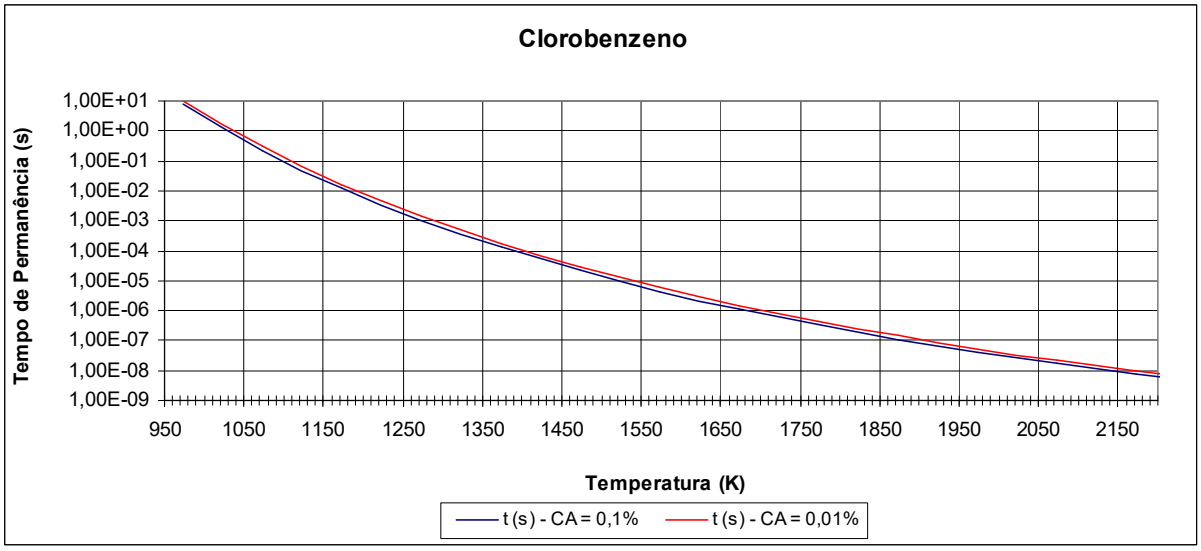

Figura A.3 – Tempo de permanência e temperatura da reação para destruição de 99,9% e 99,99% do Clorobenzeno.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando os tempos de residência e temperaturas obtidos, necessários para a destruição do resíduo contendo Clorobenzeno, juntamente com o perfil térmico e tempos de permanência dos gases nas seções da planta de cimento apresentadas na seção 4.1, pode-se dizer que é possível injetar este resíduo em dois pontos da planta, no calcinador e no queimador principal do forno rotativo, pois nos dois locais consegue-se a atmosfera necessária.