

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA PRESENÇA DE METAIS PESADOS NOS
RESÍDUOS CO-PROCESSADOS QUANDO UTILIZADOS COMO
COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS E MATÉRIA-PRIMA NA INDÚSTRIA
CIMENTEIRA**

VIRGÍNIA GOUVEIA SALOMON

ORIENTADOR: PROFESSOR DR. ROGÉRIO JOSÉ DA SILVA

ITAJUBÁ, DEZEMBRO DE 2002

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA PRESENÇA DE METAIS PESADOS NOS
RESÍDUOS CO-PROCESSADOS QUANDO UTILIZADOS COMO
COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS E MATÉRIA-PRIMA NA INDÚSTRIA
CIMENTEIRA**

VIRGÍNIA GOUVEIA SALOMON

Membros da Banca Examinadora

Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri

Prof. Dr. Paulo Shigame Ide

Prof. Dr. Sebastião Varella

Prof. Dr. Rogério José da Silva - Orientador

ITAJUBÁ, DEZEMBRO DE 2002

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá –
Bibliotecária Margareth Ribeiro- CRB_6/1700

S174a

Salomon, Virgínia Gouveia

Avaliação dos efeitos da presença de metais pesados nos resíduos co-processados quando utilizados como combustíveis alternativos e matéria-prima na Indústria Cimenteira / por Virgínia Gouveia Salomon ; orientada por Rogério José da Silva. -- Itajubá (MG) : UNIFEI, 2002.

145 p. il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Resíduos industriais. 2. Combustíveis alternativos. 3. Clínquer.
4. Fábrica de cimento. 5. Fornos alternativos. 6. Metais pesados. I. Silva,
Rogério José, orient. II. Universidade Federal de Itajubá. III. Título.

CDU 62-665.9(043)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por minha vida. Pela oportunidade de aprender a cada dia. Pela possibilidade de contribuir para um mundo melhor.

Agradeço aos meus pais, pela formação que me deram. Pela força, que tem impulsionado minha vida.

Agradeço ao meu companheiro de todos os dias, Jonas, por me ensinar a reconhecer minhas capacidades.

Agradeço aos colegas da UNIFEI, pela união em prol de um objetivo comum. Pela ajuda ao longo dessa batalha. Pelo sorriso amigo, nas horas mais difíceis.

Agradeço aos funcionários e professores da UNIFEI, pelo apoio técnico. Pela amizade e pelo calor humano com que me receberam.

Agradeço ao Professor Rogério, pela confiança. Pelo reconhecimento do meu trabalho. Pela amizade. Pela força com que me orientou e me guiou a este resultado.

Obrigada!

*Feliz o homem que acha sabedoria,
e o homem que adquire conhecimento;
porque melhor é o lucro que ela dá do que o da prata,
e melhor a sua renda do que o ouro mais fino.*

Pv 3.13-14

É árvore de vida para os que a alcançam, e felizes são todos os que a retêm.

Pv 3.18

RESUMO

Este trabalho apresenta um panorama geral sobre a utilização de resíduos como combustíveis alternativos em fornos rotativos de fábricas de cimento, no que se refere aos tipos de combustíveis e suas características. A indústria cimenteira tem se utilizado da tecnologia de co-processamento de resíduos como uma das formas de diminuir seus custos de produção e atender à política de conservação de energéticos. Além disso, esta tecnologia proporciona às indústrias geradoras de resíduos perigosos uma alternativa para solucionarem seus problemas de disposição final, atendendo à legislação ambiental vigente. A tecnologia de co-processamento de resíduos em fornos de clínquer não se restringe apenas à destruição térmica dos resíduos, pois nestes fornos, o combustível e as matérias-primas se fundem no processo, sendo muito importante determinar as características do combustível e seus constituintes para se ter controle sobre as características de chama, poder calorífico do combustível e também sobre a incorporação de cinzas ao clínquer. Para que esse controle ocorra, é preciso analisar a composição química dos combustíveis alternativos, bem como a presença de componentes menores, incluindo metais pesados, e a porcentagem de substituição. Assim, poderá se controlar e manter os limites de emissões de poluentes de acordo com a legislação ambiental vigente, evitando ou diminuindo problemas operacionais, tais como a formação de colagens, deterioração do revestimento de refratários e instabilidade de operação do forno, e também, avaliar os efeitos da presença de tais constituintes na qualidade do clínquer e do cimento resultante. O objetivo deste trabalho será relacionar os tipos de resíduos atualmente utilizados no co-processamento, seus constituintes e alguns dos principais efeitos causados pelo seu uso no processo térmico de fabricação do clínquer.

Palavras-chave: resíduos industriais, combustíveis alternativos, fábrica de cimento, clínquer, fornos rotativos, elementos menores, metais pesados.

ABSTRACT

This work presents an overview about the use of waste as alternative fuels in rotary kilns of the cement industry concerning the types of fuels and their characteristics. The cement industry has been using the technology of co-processing of residues as one of the ways to decrease its production costs and to assist the conservation policies of energy. Besides, this technology provides to the generating industries of hazardous waste to solve their problems of final disposition of these wastes, assisting to the effective environmental legislation. The technology of co-processing of residues in clinker kilns does not restrict only the thermal destruction of the residues, therefore in these kilns, the fuel and the raw materials are founded in the process, turn very important to determine the characteristics of the fuel and its components to have control on the flame characteristics, heat capacity of the fuel and also about the incorporation of ashes to the clinker. To this control it is necessary to analyze the chemical composition of the alternative fuels, as well as the presence of minor components, including heavy metals. The substitution percentage of these alternative fuels in process have also to be analyzed. Thus, will can be controlled and maintained the limits of pollutants emissions in agreement with the effective environmental legislation, avoiding or decreasing operational problems, such as the formation of clagages, deterioration of the refractory revetment and unstable operation of the kiln, and also, to evaluate the effects of the presence of such constituent in the quality of the clinker and of the resulting cement. The objective of this work will be to relate the types of residues currently used in co-processing, their components and some of the main effects caused by their use in the thermal process of clinker production.

Keywords: industrial wastes, alternative fuels, cement industry, clíiquer, rotary kilns, minor elements, heavy metals.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| SIMBOLOGIA..... | ix |
| LISTA DE FIGURAS | x |
| LISTA DE TABELAS | xi |
| 1- Capítulo 1 | 13 |
| 1.1- Introdução..... | 13 |
| 1.2- Objetivos do trabalho..... | 16 |
| 1.3- Motivação do trabalho | 17 |
| 1.4- Divisão do trabalho..... | 17 |
| 2- Capítulo 2 | 19 |
| A Evolução da Técnica de Fabricação de Cimento..... | 19 |
| 2.1- História do cimento | 19 |
| 2.2- A evolução do cimento e a humanidade..... | 19 |
| 2.3- Forno rotativo | 20 |
| 2.4- O forno rotativo destinado a produzir clínquer de cimento Portland | 20 |
| 2.5- Combustão em forno rotativo | 22 |
| 2.6- Etapas da fabricação do cimento | 24 |
| 2.6.1- Extração..... | 25 |
| 2.6.2- Preparo das matérias-primas para fabricação de cimento | 26 |
| 2.6.3- Preparo do combustível | 27 |
| 2.6.4- Queima do clínquer | 27 |
| 2.6.5- Moagem do cimento | 27 |
| 2.6.6- Despacho do cimento..... | 27 |
| 2.7- Processos de fabricação do cimento | 28 |
| 2.7.1- Processo via úmida | 28 |
| 2.7.2- Processo semi-úmido | 29 |

| | | |
|----------|--|----|
| 2.7.3- | Processo semi-seco | 29 |
| 2.7.4- | Processo de via seca | 30 |
| 2.8- | Constituintes do cimento Portland..... | 31 |
| 2.9- | Tipos de cimento e a norma brasileira..... | 32 |
| 2.10- | Produção nacional de cimento | 35 |
| 3- | Capítulo 3 | 38 |
| | Os combustíveis na indústria de Cimento | 38 |
| 3.1- | Combustíveis tradicionais..... | 38 |
| 3.1.1- | Carvão mineral | 38 |
| 3.1.2- | Gás natural | 39 |
| 3.1.3- | Óleo combustível..... | 43 |
| 3.2- | Uso de combustíveis alternativos | 45 |
| 3.2.1- | Os combustíveis alternativos | 46 |
| 3.2.1.1- | Coque de petróleo | 49 |
| 3.2.1.2- | Pneus..... | 51 |
| 3.3- | Co-processamento de resíduos | 54 |
| 3.3.1- | Classificação dos resíduos segundo a norma brasileira..... | 56 |
| 3.3.2- | Classificação dos resíduos segundo a norma americana | 56 |
| 3.4- | Resíduos industriais que podem ser co-processados | 58 |
| 3.4.1- | Borra oleosa | 62 |
| 4- | Capítulo 4 | 65 |
| | Queima dos combustíveis alternativos..... | 65 |
| 4.1- | Pneus em fornos de cimento..... | 65 |
| 4.1.1- | Destruição do combustível derivado de pneus | 65 |
| 4.2- | Coque de petróleo em fornos de cimento | 68 |

| | | |
|---------|--|----|
| 5- | Capítulo 5 | 73 |
| | Efeitos das adições de alguns elementos na qualidade do clínquer e do cimento produzidos | 73 |
| 5.1- | Definições gerais | 75 |
| 5.1.1- | Elementos principais..... | 75 |
| 5.1.2- | Elementos menores..... | 76 |
| 5.1.3- | Elementos secundários | 76 |
| 5.1.4- | Elementos traços..... | 76 |
| 5.2- | Fontes de elementos secundários e elementos traços | 77 |
| 5.3- | Limites para a incorporação de elementos secundários no clínquer | 78 |
| 5.4- | Efeitos dos elementos na estrutura do clínquer e no cimento..... | 83 |
| 5.4.1- | Lítio | 83 |
| 5.4.2- | Magnésio | 83 |
| 5.4.3- | Bário | 83 |
| 5.4.4- | Boro | 84 |
| 5.4.5- | Tálio..... | 84 |
| 5.4.6- | Chumbo | 85 |
| 5.4.7- | Fósforo..... | 86 |
| 5.4.8- | Enxofre | 86 |
| 5.4.9- | Titânio..... | 87 |
| 5.4.10- | Zircônio | 87 |
| 5.4.11- | Vanádio..... | 88 |
| 5.4.12- | Cromo | 88 |
| 5.4.13- | Zinco | 89 |
| 5.4.14- | Cádmio..... | 89 |
| 5.5- | Considerações sobre os efeitos dos elementos na estrutura do clínquer e no cimento..... | 90 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 6- | Capítulo 6 | 92 |
| | Balanco de Massa dos Componentes dos Combustíveis Alternativos | 92 |
| 6.1- | Cálculo para mistura de combustíveis alternativos derivados de resíduos com óleo combustível..... | 92 |
| 6.1.1- | Cálculo para a mistura de 20% de combustível derivado de pneus usados com 80% de óleo combustível..... | 94 |
| 6.1.2- | Cálculo para a mistura de 75% de coque de petróleo como combustível alternativo com 25% de óleo combustível..... | 101 |
| 6.1.3- | Cálculo para a mistura de 20% de borra oleosa oriunda do processo de re-refino de óleos lubrificantes com 80% de óleo combustível..... | 105 |
| 7- | Capítulo 7 | 110 |
| | Discussão dos Resultados..... | 110 |
| 7.1- | A influência dos parâmetros de operação na qualidade e na retenção de metais no clínquer | 110 |
| 7.2- | Conseqüências das adições de elementos secundários nas características do clínquer e do cimento | 112 |
| 7.3- | Proposições para trabalho futuro | 116 |
| 8- | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 117 |
| 9- | ANEXO 1 | 122 |
| | Portaria nº 264/99 – CONAMA | 122 |
| 10- | ANEXO 2 | 137 |
| | Resolução nº 258/99 – CONAMA | 137 |
| 11- | ANEXO 3 | 141 |
| | Portaria Interministerial nº 1/99 – MME/MMA..... | 141 |

SIMBOLOGIA

| Símbolo | Descrição | Página |
|-------------------------------|---|--------|
| BIF | Boilers and Industrial Furnaces | 14 |
| PCDD | Dioxinas | 15 |
| PCDF | Furanos | 15 |
| kJ | Quilojoule | 28 |
| kg | Quilograma | 28 |
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas | 33 |
| MPa | Megapascal | 34 |
| J/g | Joule por grama | 35 |
| MJ | Megajoule | 38 |
| PCS | Poder Calorífico Superior | 39 |
| kJ/kg | Quilojoule por quilograma | 39 |
| UPNG | Unidade de Processamento de Gás Natural | 41 |
| °C | Grau centígrado ou Celsius | 41 |
| atm | Atmosfera | 41 |
| kcal/m ³ | Quilocaloria por metro cúbico | 41 |
| mg/m ³ | Miligramma por metro cúbico | 41 |
| ppm | Parte por milhão | 44 |
| m ³ | Metro cúbico | 45 |
| HWF | Hazardous Waste Fuel | 46 |
| TDF | Tyre Derived Fuel | 48 |
| ANP | Agência Nacional do Petróleo | 49 |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente | 51 |
| ANIP | Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos | 51 |
| SINPEC | Sindicato Nacional da Indústria de Pneumáticos, Câmaras de Ar e Camelback | 51 |
| MJ/kg | Megajoule por quilograma | 53 |
| EPA | Environmental Protection Agency | 56 |
| CFR | Code of Federal Regulations | 56 |
| mg/l | Miligramma por litro | 58 |
| ETE | Estação de Tratamento de Efluentes | 60 |
| Art. | Artigo | 63 |
| n° | Número | 63 |
| cm ² | Centímetro quadrado | 65 |
| PCIs | Produtos de Combustão Incompleta | 65 |
| MMBtu | | 67 |
| GJ | Gigajoule | 67 |
| t/dia | Tonelada por dia | 67 |
| mbar | milibar | 72 |
| m ² /kg | Metro quadrado por quilograma | 76 |
| kg/t-clínquer | Quilograma por tonelada de clínquer | 78 |
| Å | Ângstrom | 79 |
| µg/l | Microgramma por litro | 80 |
| CKD | Cement Kiln Dust | 81 |
| mg/kg | Miligramma por quilograma | 82 |
| t/h | Tonelada por hora | 83 |
| Cr ⁺³ | Cromo trivalente | 88 |
| Cr ⁺⁶ | Cromo hexavalente | 88 |
| C _{combustível} | Consumo de combustível em kg/kg de clínquer | 95 |
| C _c | Consumo específico de calor em kJ/kg de clínquer | 95 |
| PCI | Poder Calorífico Inferior | 95 |
| C _{pneu} | Consumo de pneu em kg/kg de clínquer | 95 |
| C _{óleo} | Consumo de óleo em kg/kg de clínquer | 97 |
| kmol | Quilomol | 99 |
| Q | Quantidade dos componentes dos insumos em kg/kg de clínquer | 99 |
| C _{insumo} | Consumo dos insumos em kg/kg de clínquer | 99 |
| q _{kmol} | Quantidade em kmol de cada componente introduzido no processo | 100 |
| MM | Massa molecular | 100 |
| C _{coque} | Consumo de coque de petróleo em kg/kg de clínquer | 103 |
| C _{óleo combustível} | Consumo de óleo combustível em kg/kg de clínquer | 103 |
| C _{borra oleosa} | Consumo de borra oleosa em kg/kg de clínquer | 106 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|------------|---|----|
| Figura 2.1 | Forno de cimento via-úmida | 19 |
| Figura 2.2 | Esquema de corte transversal no forno de clínquer | 21 |
| Figura 2.3 | Interior de um forno rotativo | 21 |
| Figura 2.4 | Esquema de uma mina de extração de calcário | 25 |
| Figura 2.5 | Esquema de britagem e armazenamento de matéria-prima | 25 |
| Figura 2.6 | Etapas do processo de produção de Cimento Portland | 27 |
| Figura 2.7 | Despacho por região de janeiro a junho de 2001 | 36 |
| Figura 3.1 | Reservatório produtor de óleo e gás associado | 39 |
| Figura 3.2 | Reservatório produtor de gás não-associado | 39 |
| Figura 3.3 | Amostra de coque de petróleo | 49 |
| Figura 3.4 | Pilha de pneus no pátio de uma fábrica de cimento | 51 |
| Figura 3.5 | Óleo lubrificante usado e após o re-refino | 63 |
| Figura 4.1 | Sistema de introdução no meio do forno | 66 |
| Figura 4.2 | Instalação de válvula pêndulo no meio do forno | 66 |
| Figura 4.3 | Sistema de alimentação de pneus no forno | 67 |
| Figura 4.4 | Produção Mensal de coque (m ³) nas refinarias nacionais | 68 |
| Figura 4.5 | Mercado de coque de petróleo nas Estados Unidos em 1980 | 69 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|--------------|---|----|
| Tabela 2.1- | Composição média do cru _____ | 31 |
| Tabela 2.2- | Concentrações médias (%) de alguns compostos menores no cru usado em plantas de cimento européias _____ | 31 |
| Tabela 2.3- | Despacho mensal de cimento no Brasil (t) _____ | 35 |
| Tabela 3.1- | Análise Típica do Carvão Mineral (Importado) _____ | 38 |
| Tabela 3.2- | Análise Típica do Carvão Mineral (Nacional) _____ | 38 |
| Tabela 3.3- | Composições Típicas do gás natural, em % volumétrico _____ | 40 |
| Tabela 3.4- | Produção Nacional de Gás Natural – Terra e Mar (103 m ³) _____ | 41 |
| Tabela 3.5- | Composição típica do óleo 7 A _____ | 43 |
| Tabela 3.6- | Elementos secundários presentes no óleo combustível e nas cinzas dos mesmos _____ | 43 |
| Tabela 3.7- | Produção Mensal de Óleo Combustível (m ³) _____ | 44 |
| Tabela 3.8- | Combustíveis alternativos mais comumente usados _____ | 46 |
| Tabela 3.9- | Poder calorífico de alguns combustíveis e resíduos _____ | 47 |
| Tabela 3.10- | Características Típicas do Coque de Petróleo _____ | 49 |
| Tabela 3.11- | Produção de coque no Brasil (m ³) _____ | 50 |
| Tabela 3.12- | Produção na Indústria Brasileira de Pneumáticos – 1999 _____ | 51 |
| Tabela 3.13- | Análise de vários pneus, TDF, e carvão _____ | 52 |
| Tabela 3.14- | Principais elementos químicos nas cinzas do carvão e três amostras de borracha _____ | 53 |
| Tabela 3.15- | Máxima Concentração de Contaminantes para a Toxicidade Características _____ | 57 |
| Tabela 3.16- | Produção de lubrificantes no Brasil (m ³) _____ | 62 |
| Tabela 3.17- | Metais pesados presentes na Borra Oleosa _____ | 63 |
| Tabela 4.1- | Combustível derivado de pneus (Waste Recovery, 1986) e sub-produtos da combustão (Radian Corp., 1985) Analisados por fontes do <i>Scrap Tire Management Council</i> . _____ | 65 |
| Tabela 5.1- | Tipos e quantidades de resíduos usados como matéria-prima e combustível alternativos na fabricação de cimento _____ | 77 |
| Tabela 5.2- | Quantidade de elementos menores em clínqueres de Cimento Portland e após teste de lixiviação _____ | 79 |
| Tabela 5.3- | Eficiência de retenção para o Cimento Portland (CP) e Cimento Cálcio-aluminato (CA) _____ | 80 |
| Tabela 5.4- | Composição mineralógica e propriedades do Cimento Portland e do Cimento Cálcio-aluminato contendo Cd, Pb, Cr e Zn _____ | 80 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| Tabela 5.5- | Padrões de emissões de metais segundo a Legislação Francesa _____ | 81 |
| Tabela 5.6- | Temperaturas (°C) das Reações de Sinterização e Resfriamento, medidas por Calorímetro por Escaneamento Diferencial (DSC) em amostras contendo CuO ____ | 90 |
| Tabela 6.1- | Consumo específico de energia térmica para cada combustível – simulação com pneus e óleo combustível _____ | 92 |
| Tabela 6.2- | Poderes caloríficos dos combustíveis utilizados no processo _____ | 93 |
| Tabela 6.3- | Características típicas dos pneus, para o cálculo do balanço de massa. _____ | 93 |
| Tabela 6.4- | Características típicas do óleo combustível, para o cálculo do balanço de massa ____ | 95 |
| Tabela 6.5- | Consumo de combustíveis no processo, referente à simulação teórica _____ | 96 |
| Tabela 6.6- | Características típicas do cru de cimento, para o cálculo do balanço de massa ____ | 97 |
| Tabela 6.7- | Insumos para a produção de 1 kg de clínquer, considerando-se os dados da simulação _____ | 98 |
| Tabela 6.8- | Quantidade de elementos inseridos no processo – simulação teórica 20% pneus e 80% óleo combustível _____ | 99 |
| Tabela 6.9- | Consumo de energia térmica para cada combustível – simulação com coque de petróleo e óleo combustível _____ | 100 |
| Tabela 6.10- | Características típicas do coque de petróleo, para o cálculo do balanço de massa ____ | 101 |
| Tabela 6.11- | Insumos para a produção de 1 kg de clínquer, considerando-se os dados da simulação _____ | 102 |
| Tabela 6.12- | Quantidade de elementos inseridos no processo – simulação teórica 75% de coque de petróleo e 25% de óleo combustível _____ | 103 |
| Tabela 6.13- | Consumo de energia térmica para cada combustível – simulação com borra oleosa e óleo combustível _____ | 104 |
| Tabela 6.14- | Características típicas da borra oleosa, para o cálculo do balanço de massa ____ | 105 |
| Tabela 6.15- | Insumos para a produção de 1 kg de clínquer, considerando-se os dados da simulação _____ | 106 |
| Tabela 6.16- | Quantidade de elementos inseridos no processo – simulação teórica 20% de borra oleosa e 80% de óleo combustível _____ | 107 |

Capítulo 1

1.1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável é hoje mais do que uma realidade, sendo um comprometimento sério com relação ao futuro. Deve-se buscar, em qualquer atividade humana, o maior resultado sócio-econômico, com o menor impacto ambiental. As indústrias, juntamente com os órgãos governamentais e a sociedade, estão conscientes da necessidade de uma compatibilidade entre produção, consumo, comércio nacional e internacional e as questões ambientais. A necessidade que a sociedade tem para se adequar à política de proteção ambiental está sendo amplamente influenciada pelo crescimento da demanda pelo bem-estar social, pela economia de energia, pelo uso consciente de recursos não-renováveis, pelo desenvolvimento tecnológico, pela infra-estrutura existente, pelo nível educacional, pela densidade da população (com relação ao tamanho do país), pelos níveis de urbanização, pelo padrão de vida, entre outros.

O desenvolvimento de um país está sujeito a uma série de limitações, o que torna necessário encontrar novas formas de utilização dos elementos que constituem o meio ambiente, sem lhe causar dano. É impossível estacionar o processo de industrialização. Os avanços tecnológicos atualmente têm promovido a redução do desperdício, propiciando um melhor aproveitamento dos insumos, até mesmo eliminando o uso de algumas matérias-primas mais escassas ou poluidoras, que vão sendo substituídas por outras de melhor rendimento. Mas, como usar os elementos do meio ambiente sem destruí-lo? Alguns recursos são finitos e outros renováveis. O petróleo, por exemplo, cujas reservas são limitadas, deverá ser consumido até a completa exaustão de suas reservas. No entanto, deve-se encontrar meios para evitar o desperdício desses recursos não renováveis, a fim de conservá-los ao máximo, até que sejam encontrados substitutos definitivos. Além disso, há o problema da disposição dos resíduos gerados em toda a atividade humana.

Primeiramente deve-se minimizar a geração desses resíduos, reutilizando-os ao máximo, no processo de reciclagem ou no co-processamento de resíduos. O resíduo inservível deve ser processado de forma a reduzir seu volume, para então ser depositado em aterros.

As indústrias de cimento, para se adequarem a essa política de desenvolvimento sustentável, e também com o intuito de reduzir seus custos de produção, têm feito uso de matérias-primas secundárias na mistura do cru de cimento, assim como de resíduos industriais como combustíveis

secundários alternativos, mostrando ser esse um caminho viável para se atingir tal objetivo. As restrições impostas para o descarte de resíduos tornam-se cada vez mais severas, exigindo soluções tecnológicas factíveis economicamente, para a destinação de milhares de toneladas geradas anualmente.

O co-processamento de resíduos industriais tem permitido reduzir parte do problema de disposição dos mesmos, nos casos em que estes se adaptem bem à destruição em fornos rotativos de clínquer. Pode-se obter com o co-processamento muitas vantagens de ordem técnica e econômica sem sacrificar a qualidade do cimento.

A quantidade de resíduos perigosos que é incinerada nos Estados Unidos tem aumentado substancialmente desde meados de 1980, quando regulamentos federais passaram a exigir que resíduos perigosos fossem tratados antes de serem dispostos em aterros ou depósitos. Sob condições ideais, a combustão destrói a maioria dos componentes orgânicos tóxicos, não metálicos, encontrados nos resíduos perigosos, transformando-os em cinzas residuais, fáceis para serem dispostos com o resíduo não tratado.

No entanto, em 1995, apenas 40% das 5 milhões de toneladas de resíduos perigosos queimados nos EUA foi incinerada em incineradores de resíduos perigosos licenciados. Os outros 60% foram queimados em caldeiras e fornos industriais (*Boilers and Industrial Furnaces – BIF*), que utilizam resíduos como combustíveis auxiliares. Geralmente, todos os fornos industriais que queimam resíduos perigosos comercialmente, são fornos de cimento ou fornos para agregados leves. Neste mesmo ano, os fornos de cimento e agregados autorizados a queimar resíduos perigosos consumiram cerca de 90% de todo resíduo perigoso líquido incinerado comercialmente, e grande parte de resíduos sólidos, nos EUA (*Richardson, 1995*).

A idéia do co-processamento de resíduos em fornos rotativos de fábricas de cimento como uma alternativa para imobilizar os compostos metálicos destes resíduos está baseada sobretudo nos seguintes fatos:

- a) os metais passariam a fazer parte do clínquer na forma de compostos muito pouco solúveis e muito pouco voláteis, simultaneamente;
- b) a matéria-prima que alimenta o forno e o combustível utilizado já contém metais tóxicos como componentes minoritários.

O calcário, a argila, a areia e o minério de ferro são as principais matérias-primas utilizadas na composição do cru de cimento. Após passar por uma alta temperatura (em torno de 1450 °C), o cru dá origem ao principal constituinte do Cimento Portland, o clínquer. Entretanto, dependendo das

porcentagens encontradas em seus constituintes, outros materiais podem ser utilizados para a fabricação do Cimento Portland.

Quando se utilizam resíduos industriais como combustíveis secundários nos fornos rotativos para a fabricação do clínquer, as cinzas geradas a partir da queima destes fornecem muitos dos constituintes presentes nessas matérias-primas, de modo que se torna necessário compatibilizá-las com a mistura de cru, a fim de que sejam absorvidas em alta porcentagem pelo clínquer.

Diferentes tipos de resíduos industriais têm sido utilizados na fabricação de cimento, seja como substitutos das matérias-primas, seja como substitutos dos combustíveis tradicionais. Podem ser citados como exemplos o uso de alcatrão, borra de re-refino de óleo lubrificante, cinzas volantes, moinha de carbono, pneus, raspas de pneus, resíduos de alto-forno, rejeito carbonoso, solventes, borras de tintas, dentre outros (*Santi, 1997*). Sólidos e líquidos provenientes da limpeza dos locais onde, no passado, foram armazenados resíduos perigosos, também podem ser misturados com combustível de resíduos perigosos.

A combustão de resíduos contendo cloro, incluindo solventes clorados e compostos químicos orgânicos e inorgânicos contendo cloro, pode causar a formação de compostos orgânicos tóxicos, conhecidos como Dioxinas (PCDD) e Furanos (PCDF). Este é um dos motivos que leva à necessidade de estudos mais aprofundados sobre que tipo de resíduo utilizar, bem como a de analisar a capacidade de retenção de cada elemento no clínquer, a fim de se controlar as emissões. (*Silva, 1994*)

Além disso, outra preocupação com o uso de matérias-primas secundárias e de combustíveis derivados de resíduos industriais é a incorporação de traços de elementos no clínquer e seus efeitos nas características e propriedades do cimento. Tais efeitos dependem do tipo de elementos contidos no cru e no combustível, do nível de concentração e das condições de operação do forno.

O potencial de substituição de materiais secundários em lugar dos naturais deve ser limitado. O desenvolvimento nos últimos anos mostrou que, em um livre mercado, o consumidor será cada vez mais exigente quanto aos requerimentos sobre as propriedades do cimento, levando em conta sua compatibilidade e sua uniformidade, e quanto à sua qualidade e o seu desempenho no concreto.

No Brasil, já é considerável a quantidade de solventes, óleos e graxas de origem industrial disponíveis para o co-processamento. Outras fontes são as lamas de tratamento de esgotos industriais e urbanos. *Oliveira et al. (1996)* mostraram que o tempo de residência no forno é suficientemente grande para destruir os resíduos orgânicos e organo-clorados. Algumas refinarias brasileiras estão processando os óleos mais pesados e ofertando ao mercado coque de petróleo

gerado nesse processo. Deve-se considerar que tal produto é um resíduo de refino de petróleo e possui alguns elementos potencialmente poluidores.

O nível de aplicação e o grau de sucesso dependem, em grande parte, da composição do resíduo, no que se refere ao tipo e concentração de elementos. Em suma, sob condições práticas favoráveis, os resíduos podem ter as seguintes combinações benéficas (*Bhatty, 1995*):

- a) responder à pressão comercial e ambiental para o uso de matérias-primas alternativas e subprodutos de resíduos;
- b) recuperar valores do potencial energético dos resíduos;
- c) conservar matérias-primas não renováveis e combustíveis fósseis;
- d) aumentar a eficiência do processo;
- e) produzir misturas de cru mais reativas;
- f) produzir cimentos de melhor qualidade;
- g) reduzir as emissões de CO₂.

1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho destina-se a desenvolver um estudo detalhado sobre os elementos encontrados em três resíduos comumente usados como combustível e matéria-prima secundários em fornos de clínquer. São eles: os pneus inservíveis, o coque de petróleo e a borra oleosa de re-refino de óleos lubrificantes usados.

A partir do levantamento dos elementos constituintes de cada resíduo, far-se-á o balanço de massa desses elementos com a finalidade de se conhecer a quantidade que cada resíduo adiciona ao processo. Parte desses elementos adicionados será incorporada ao clínquer, parte será transformada em cinzas e outra parte será emitida pela chaminé e retida nos filtros do sistema.

Através de dados coletados em pesquisa bibliográfica, tem-se a porcentagem retida no clínquer para alguns elementos encontrados nos resíduos, e que foram adicionados ao processo.

Para completar o trabalho, com base nesses dados de retenção de alguns elementos nas fases do clínquer, apresentar-se-ão os efeitos que tais adições possam causar às reações de clinquerização, bem como às propriedades do cimento produzido.

1.3. MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

O co-processamento de resíduos em fornos de clínquer vem sendo estudado há cerca de 20 anos. Fala-se muito em destino final ambientalmente correto para resíduos em geral, desde resíduos urbanos e da agricultura até resíduos industriais perigosos.

A grande maioria dos trabalhos enfoca o aspecto da destruição dos resíduos e das emissões de poluentes. Poucos estudos, no entanto, estão voltados para o problema do comprometimento com a qualidade do produto final.

A viabilidade do co-processamento engloba todos os fatores: a destruição dos resíduos, o cuidado com a poluição ambiental, as alterações necessárias no sistema para a adequação do processo, entre outros. Mas, nada disso seria viável se a resposta no produto não fosse adequada às exigências do mercado.

É para destacar este aspecto do co-processamento que pensou-se em analisar alguns resíduos, bem como estudar a incorporação de determinados elementos, e sua influência nas propriedades do cimento. Este é o enfoque principal do trabalho.

1.4. DIVISÃO DO TRABALHO

Este trabalho apresenta-se dividido em 7 capítulos, descritos a seguir:

Capítulo 1 – Apresenta a introdução do trabalho, os objetivos e a motivação relevantes ao assunto abordado. É neste capítulo que o assunto do trabalho é situado no contexto social e ambiental, enfocando a importância do co-processamento de resíduos em âmbito mundial.

Capítulo 2 – Este capítulo trata de situar o assunto do trabalho no contexto histórico. Apresenta, principalmente, o desenvolvimento da tecnologia de fabricação do cimento no plano temporal, iniciando com a descoberta desse material, até o seu desenvolvimento nos dias de hoje, enfocando sua importância no desenvolvimento da humanidade.

Capítulo 3 – No capítulo 3 são apresentados os principais combustíveis tradicionais envolvidos no processo de fabricação do cimento, bem como os combustíveis alternativos. É neste capítulo que se introduz o conceito de co-processamento de resíduos, relacionado com o uso dos combustíveis alternativos em fornos de clínquer.

Capítulo 4 – Este capítulo trata da queima de resíduos em fornos de cimento e as características principais destes resíduos no processo, bem como as modificações necessárias ao processo para viabilizar o uso de combustíveis alternativos.

Capítulo 5 – É o capítulo referente à incorporação de elementos no clínquer, introduzidos no processo através dos combustíveis alternativos. Este capítulo apresenta um levantamento dos estudos de vários autores sobre os efeitos de elementos menores nas características do clínquer e nas propriedades do cimento.

Capítulo 6 – Neste capítulo são apresentados os cálculos para a simulação teórica da introdução de determinadas proporções de combustíveis alternativos no processo de produção de clínquer. Faz-se também a análise da presença de elementos menores no clínquer e compara-se com o exposto no Capítulo 5.

Capítulo 7 – É o capítulo de conclusão do trabalho, no qual mostra-se a viabilidade do uso de combustíveis alternativos no processo de produção de clínquer, e avaliam-se as possíveis desvantagens de ordem técnica em comparação com os benefícios da tecnologia de co-processamento de resíduos.

Capítulo 2

A Evolução da Técnica de Fabricação de Cimento

2.1. HISTÓRIA DO CIMENTO

A tecnologia de fabricação de cimento é o enfoque principal deste capítulo. Portanto, não se pode deixar de apresentar a história da evolução deste material. Nas pesquisas bibliográficas realizadas foram encontradas várias citações sobre a origem do cimento. A seguir será apresentado um resumo da evolução deste material com relação ao seu uso pela humanidade.

2.2. A EVOLUÇÃO DO CIMENTO E A HUMANIDADE

Conforme apresentado em *Votorantim Cimentos*, tecnicamente podemos definir o cimento como sendo um pó fino, com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob a ação de água. A arquitetura monumental do Egito Antigo já usava uma liga constituída por uma mistura de gesso calcinado que, de certa forma, é a origem do cimento. As grandes obras gregas ou romanas, como o Panteão e o Coliseu, foram construídas com o uso de certas terras de origem vulcânicas, com propriedades de endurecimento sob a ação da água. O passo seguinte aconteceu em 1758, quando o inglês Smeaton conseguiu um produto de alta resistência, por meio da calcinação de calcários moles e argilosos. Em 1918, o francês Vicat obteve resultados semelhantes aos de Smeaton pela mistura de componentes argilosos e calcários. Ele foi considerado o inventor do cimento artificial. Seis anos depois, outro inglês, Joseph Aspdin patenteou o "Cimento Portland", que recebeu este nome por apresentar cor e propriedades de durabilidade e solidez semelhantes às das rochas da ilha britânica de Portland.

Em 1924 foi inaugurada a construção da primeira fábrica de cimento no Brasil, a Companhia Brasileira de Cimento Portland, que iniciou suas atividades em 1926.

Hoje, o Cimento Portland é um material rigorosamente definido, e sua fabricação segue princípios bem estabelecidos. A grande versatilidade de emprego e notáveis qualidades de adaptação a novos produtos e métodos construtivos aumentam, a cada dia, sua ampla gama de aplicações.

2.3. FORNO ROTATIVO

Os fornos rotativos são empregados pela indústria para realizar uma ampla variedade de processamento de materiais, como por exemplo: calcinação de calcário, redução de minério, clínquerização de materiais cimentosos, calcinação de coque de petróleo, etc. Esse extenso uso pode ser atribuído a muitos fatores, tais como, a habilidade oferecida pelos mesmos no manuseio de pastas e materiais granulares com grandes variações no tamanho da partícula, ou ainda a habilidade para manter meios distintos, como por exemplo as condições de redução dentro do leito coexistindo com uma oxidação dos gases. As operações dos fornos rotativos não estão, porém, livres de problemas, por exemplo: geração de poeira, baixa eficiência térmica e baixa qualidade do produto são alguns dos problemas típicos que atrapalham as operações do forno rotativo. Apesar do longo tempo de permanência do material dentro do forno ajudar na produção de um produto uniforme aceitável, existe um esforço considerável para o melhoramento do desempenho do forno (*Silva, 1994*).

2.4. O FORNO ROTATIVO DESTINADO A PRODUZIR CLÍNQUER DE CIMENTO PORTLAND

O forno usado para clínquerização consiste basicamente de um cilindro com comprimento e diâmetro variáveis de acordo com o tipo de processo utilizado, via úmida ou via seca. O comprimento do forno depende principalmente do tempo necessário para se elevar os materiais do cru à temperatura de "clínquerização" (≈ 1370 °C). A Figura 2.1 mostra um forno de cimento via úmida.



Fonte: www.irwinindustries.com

Figura 2.1 – Forno de cimento via-úmida

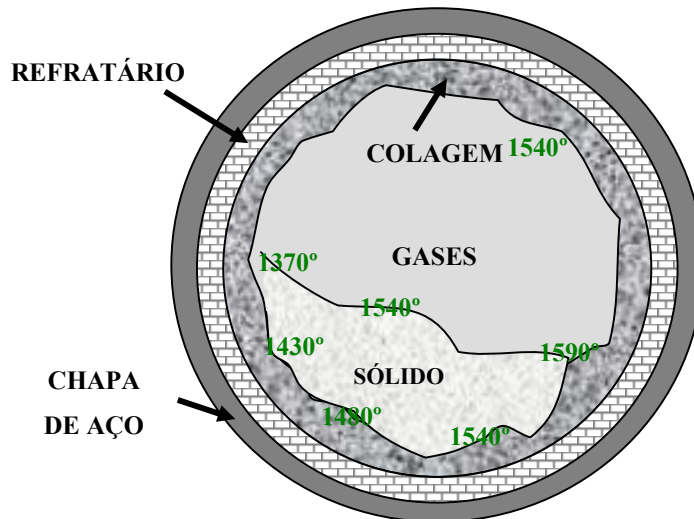
Segundo *Fusaro (1990)*, a parte externa do forno, a qual fica em contato com o ambiente externo, é composta por uma chapa de aço cuja espessura varia ao longo do comprimento do forno. Devido às altas temperaturas existentes dentro do forno durante o processo de fabricação do clínquer, é necessário proteger a chapa de aço do forno com uma camada de refratários formando dois cilindros concêntricos e em contato (justapostos). Sem tal proteção a chapa de aço se desintegraria em poucas horas. Além disso, os refratários têm a função de diminuir as perdas de calor por radiação e convecção da chapa de aço do forno, bem como absorver a energia térmica dos gases quentes do forno e cedê-la ao material. Num forno rotativo, o refratário consiste de tijolos de composição e tamanho especiais. A Figura 2.2 ilustra um forno em corte transversal, mostrando o refratário.

A falha no refratário é o problema mais crítico na operação do forno. Pode-se perceber que há falhas no refratário quando a chapa externa torna-se avermelhada e quente, o que significa que a camada de refratários foi inteiramente perdida ou se tornou tão fina em uma área que a chapa de aço se torna superaquecida.

O desgaste do refratário pode ser causado por fatores de origem química, térmica ou mecânica, ou ainda é produzido pela ação do cru, da chama ou da carcaça do forno (*Duarte, 1999*).

Ao longo do comprimento do forno, na sua superfície interna, existe a formação de uma colagem (crosta) aderida ao refratário. Esta colagem é a própria matéria-prima que, no decorrer do processo, forma uma superfície sólida justaposta ao refratário, sendo composta principalmente por silicatos.

A colagem é uma massa de clínquer ou de partículas em pó que se adere à parede do forno, tendo partido de um estado líquido ou semilíquido para um estado solidificado. As partículas sólidas aderem à superfície da colagem ou na superfície do refratário, quando não existe colagem, enquanto a temperatura da superfície da colagem é menor que a temperatura de solidificação das partículas. A colagem continua a se formar até sua superfície atingir a temperatura de solidificação. Quando o forno é operado sob condição de equilíbrio, a colagem se manterá por si mesma. Isto significa que, teoricamente, nenhuma nova colagem é formada. Porém, quando esta temperatura é excedida, as partículas da superfície da colagem mudam novamente do estado sólido para o estado líquido, e a colagem começará a desprender (*Duarte, 1999*).

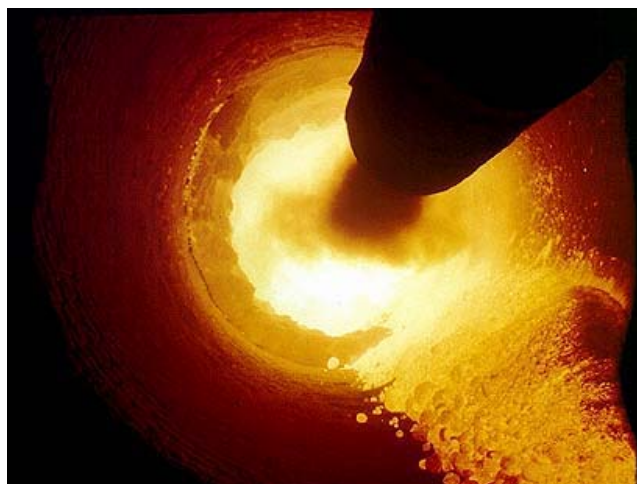


Fonte: Duarte (1999)

Figura 2.2 – Esquema de corte transversal no forno de clínquer

2.5. COMBUSTÃO EM FORNO ROTATIVO

Industrialmente, são processados muitos minerais sob alta temperatura em fornos rotativos. Exemplos típicos são: a produção de cimento, cal, alumínio e uma gama de metais ferrosos e não-ferrosos e óxidos. Estes processos baseiam-se no contato com a chama exposta, enquanto o material é processado. A forma dominante de transferência de calor é através de radiação. Os níveis de pré-aquecimento do ar são altos, em torno de 500 a 1000°C e, por conseguinte, conduzem à alta temperatura de chama, o que resulta na efetiva transferência de calor por radiação exigida.



Fonte: www.temarry.com

Figura 2.3 – Interior de um forno rotativo

Dependendo do processo, os fornos variam no comprimento entre 25 e 150 m, giram entre 1-5 rpm, têm grandes variações de ar, ar secundário preaquecido e porcentagens de ar primárias usadas, e queimam uma variação extremamente grande de combustíveis.

O cimento é hoje o produto fabricado em maior escala em fornos rotativos no mundo. Em todo o mundo, (excluindo a China) em torno de 1.209 milhões de toneladas de clínquer de cimento foram produzidas em 1997, principalmente em fornos de cimento rotativos. Na China, dados de produção oficiais apontaram mais de 500 milhões de toneladas em 1996 para pequenas, médias e grandes fábricas de cimento (*Smart and Jenkins, 2000*).

A estratégia por trás do sistema de queima dos fornos rotativos é reduzir o consumo de energia, assegurar a operação estável do forno, assegurar a qualidade do clínquer produzido e assegurar que não haja redução nas condições dentro da zona de queima onde acontecem as principais reações de clínquerização. Também é importante assegurar a vida-útil dos refratários e, para fornos que utilizam carvão pulverizado, assegurar que um padrão de geração de cinzas ótimo é alcançado para incrementar a incorporação homogênea das cinzas no clínquer e prevenir a formação de colagens.

Gás natural, óleo, coque de petróleo e uma vasta gama de materiais residuais também é queimada regularmente. Mundialmente, porém, o carvão é combustível mais normalmente usado e vários sistemas existem para a secagem e moagem de carvão antes de queimá-lo no forno. As técnicas de queima primária são descritas abaixo.

O sistema de queima mais simples, e historicamente o mais usado é o sistema de chama direta. O carvão é seco, pulverizado e classificado em um sistema contínuo. O ar primário quente de um aquecedor de ar ou do resfriador de clínquer é usado para secar o carvão e a quantidade ou porcentagem é ditada pela capacidade de secar o combustível e pelo tipo de moinho usado. Isto pode conduzir a níveis altos de ar primário (até 40%). Os níveis elevados de ar primário limitam a quantidade de ar secundário introduzida no forno através do resfriador de clínquer. Os queimadores para sistemas de chama direta são tubos normalmente abertos conhecidos como queimadores mono-canal.

A indústria de cimento tem procurado variar as porcentagens de ar primário e o fluxo de ar no interior do forno em um esforço por aperfeiçoar e compatibilizar a aerodinâmica do queimador com a do forno. Se não houver esta compatibilidade pode haver problemas operacionais com respeito a criar condições de redução na parede de forno e no clínquer, no uso do refratário e

redução da eficiência devido ao elevado nível de excesso de ar para assegurar a queima efetiva do combustível dentro do forno

Para superar alguns dos problemas operacionais de sistemas de chama direta e promover um controle de combustão mais efetivo, foram desenvolvidos sistemas de chama semi-direta. Tais sistemas são essencialmente variantes do sistema de chama direta. Aqui todo o ar do moinho passa ao queimador, mas o carvão pulverizado é separado do ar primário por um ciclone ou sistema de *bag-house* e reintroduzido e medido separadamente a jusante do ventilador do moinho. Queimadores usados nestes sistemas também são normalmente do tipo mono-canal.

Em fábricas de cimento mais modernas são usados sistemas de queima indireta. Nesses sistemas, nem o ar primário nem o carvão é alimentado diretamente no forno. Toda a umidade do carvão é evaporada para a atmosfera e o carvão pulverizado é transportado e armazenado via ciclone ou filtros de manga. O carvão pulverizado é então carregado densamente no queimador com uma quantidade pequena de ar primário de transporte.

Queimadores usados nesses sistemas normalmente são do tipo multi-canal com ar primário limpo adicional que entra no queimador através de dois círculos concêntricos com o canal de carvão. Um dos canais é girado para criar convencionalmente uma zona de recirculação interna e ajudar na estabilidade de chama.

Como a provisão de ar primário é desvinculada do moinho de carvão e é do tipo multi-canal, baixa porcentagem de ar primário é usada, normalmente entre 5 e 10%. O arranjo de multi-canal também permite um grau de variação no fluxo de massa e nas velocidades para os vários fluxos que compreendem o multi-canal e permite um grau de otimização de chama. Isto é uma característica importante quando vários tipos de combustíveis são queimados.

Semelhante ao tipo mono-canal, devem ser introduzidas condições de otimização para o queimador de multi-canal para o ar secundário e a aerodinâmica do forno para se alcançar operação ótima.

2.6. ETAPAS DA FABRICAÇÃO DO CIMENTO

O processo de fabricação do cimento envolve várias etapas:

- a) extração e britagem das matérias-primas;
- b) dosificação e pré-homogeneização dos materiais;
- c) moagem;

- d) homogeneização do material moído;
- e) fabricação do clínquer com a queima da mistura obtida (cru ou pasta) no interior de um forno em alta temperatura;
- f) britagem e armazenamento do clínquer;
- g) obtenção do cimento a partir da moagem do clínquer em moinhos com adição de gesso, resultando num pó muito fino;
- h) expedição.

2.6.1. EXTRAÇÃO

O clínquer é produzido a partir 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 ferro, enxofre, etc.

As matérias-primas naturais (primárias) tais como calcário/cal, argila, são extraídos de pedreiras que, na maioria dos casos, são localizadas em torno da fábrica de cimento. Após a extração, essas matérias-primas são britadas na própria pedreira e transportadas para a fábrica de cimento, para estocagem intermediária, homogeneização e posterior preparação.

Materiais “corretivos”, tais como bauxita, minério de ferro ou sílica, podem ser necessários para adequar a composição química da mistura, de acordo com as necessidades do processo e com as especificações do produto. A quantidade desses materiais corretivos é pequena, comparada com o enorme fluxo de massa das matérias-primas principais.

Matérias-primas secundárias (ou alternativas) originadas de fontes industriais são usadas como substitutos das matérias-primas principais e corretivas, em uma quantidade limitada. Da mesma maneira que as matérias-primas tradicionais, elas podem ser adicionadas ao britador da pedreira ou, mais comumente, diretamente no sistema de preparo das matérias-primas, na fábrica de cimento (*CEMBUREAU, 1999*)

O esquema representativo está apresentado na Figura 2.4.

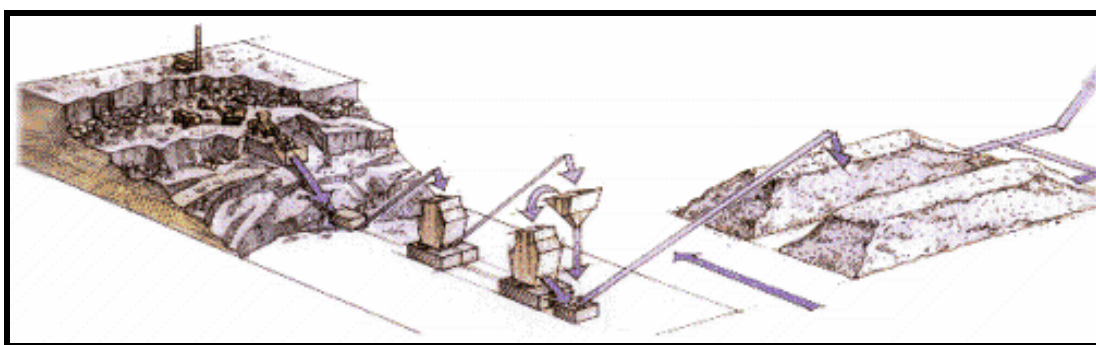


Figura 2. 4– Esquema de uma mina de extração de calcário

A Figura 2.5 apresenta o esquema de britagem e armazenamento da matéria-prima.

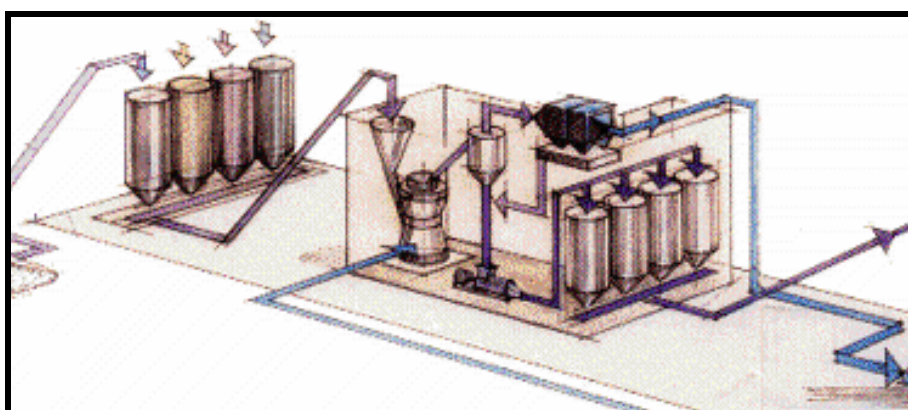


Figura 2. 5– Esquema de britagem e armazenamento de matéria-prima

2.6.2. PREPARO DAS MATÉRIAS-PRIMAS PARA FABRICAÇÃO DE CIMENTO

Depois da estocagem intermediária e da pré-homogeneização, as matérias-primas são secas e depositadas juntas em proporções definidas e bem controladas em um moinho para produzir uma farinha para os processos via seca e semi-seca. Nos processos úmido e semi-úmido, as matérias-primas são misturadas com água suficiente para produzir uma pasta. O produto resultante, a farinha ou a pasta, é estocado e posteriormente homogeneizado em silos, para alcançar e manter a composição química necessária antes de entrar no sistema do forno. Aproximadamente 1,5 a 1,6 toneladas de matéria-prima seca são necessárias para produzir uma tonelada de clínquer.

2.6.3. PREPARO DO COMBUSTÍVEL

Os combustíveis convencionais (fósseis) usados no processo de fabricação do clínquer são, principalmente, o carvão, o coque de petróleo, e óleos pesados. O gás natural é pouco usado devido a seu alto custo. Também são usados alguns combustíveis alternativos como, por exemplo, resíduos industriais. Em algumas indústrias, o uso de coque de petróleo como combustível é ainda considerado como uma alternativa para o uso de combustíveis tradicionais, assim como o uso de pneus inservíveis.

2.6.4. QUEIMA DO CLÍNQUER

A matéria-prima preparada é introduzida no forno e fica sujeita a um processo de tratamento térmico que consiste de etapas consecutivas de secagem/preaquecimento, calcinação (liberação de CO₂ do calcário) e sinterização (ou clinquerização, formação dos minerais do clínquer com temperaturas em torno de 1450 °C). O clínquer é resfriado com ar para 100 a 200 °C e é transportado para uma estocagem intermediária.

2.6.5. MOAGEM DO CIMENTO

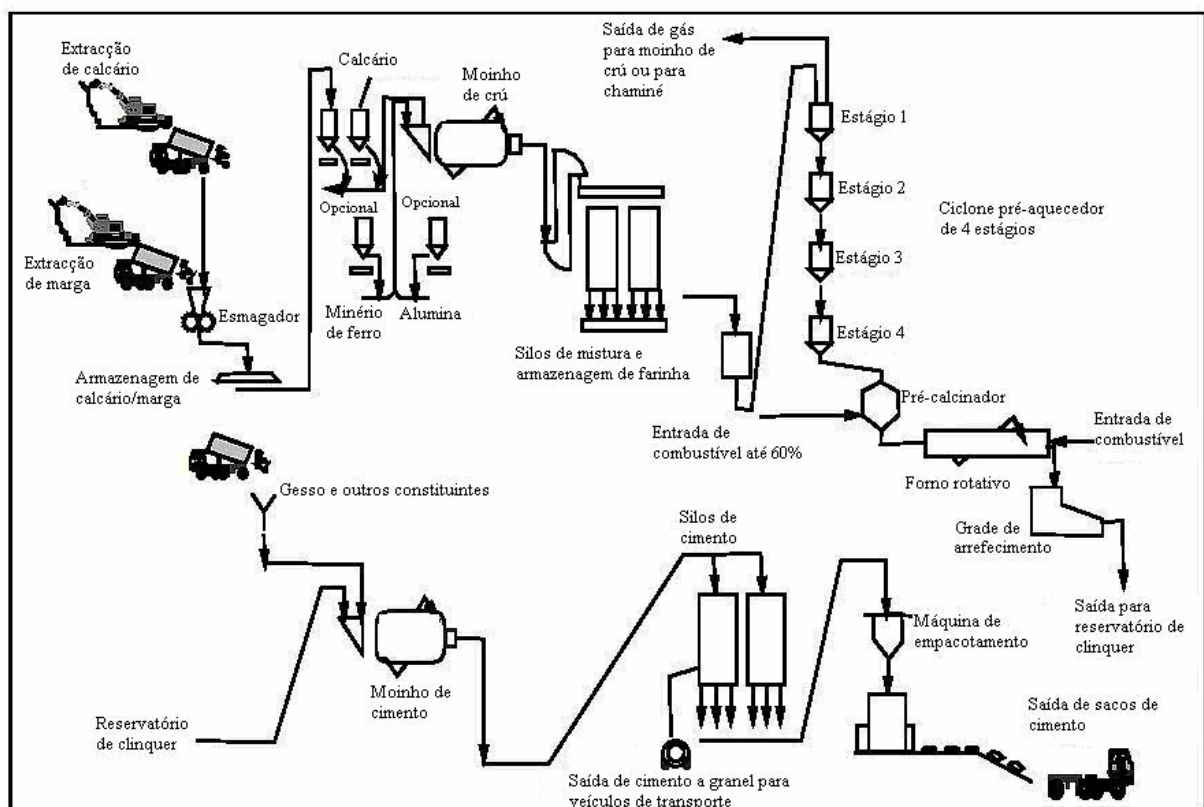
O Cimento Portland é produzido pela moagem entre o clínquer e uma pequena porcentagem de gesso, natural ou industrial, no moinho de cimento. Os cimentos compostos contêm outros constituintes adicionados, tais como: escória de alto-forno, pozolana natural ou industrial (cinzas vulcânicas ou cinzas volantes de usinas termelétricas), ou *filler*. Os diferentes tipos de cimentos devem ser estocados separadamente em silos, antes da etapa de embalagem e despacho.

2.6.6. DESPACHO DO CIMENTO

O cimento deve ser transportado em silos, normalmente a curtas distâncias, ou empacotado em sacos e empilhado para despacho. O método usado para o transporte (rodovia, ferrovia ou hidrovia), depende das necessidades e condições locais. Um esquema do processo é apresentado na Figura 2.6.

2.7. PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DO CIMENTO

Os processos básicos de produção de cimento são denominados: via úmida e via seca. Exceto na preparação das matérias-primas, na moagem e homogeneização, ambos os processos são fundamentalmente idênticos. No primeiro processo, a moagem e a homogeneização são executadas em presença de água, enquanto que no segundo, a moagem e a homogeneização são efetuadas com os materiais apresentando umidade muito reduzida (menos de 1%). Além destes dois processos, há ainda os processos intermediários: semi-úmido e semi-seco.



Fonte: Centro Científico Independente Para a Reflexão Ambiental, 2002

Figura 2.6 - Etapas do Processo de Produção do Cimento Portland.

2.7.1. – PROCESSO VIA ÚMIDA

A tecnologia de forno rotativo de via úmida é a mais antiga para fabricação de clínquer. Tal tecnologia raramente é usada hoje no Brasil, por causa da alta exigência de calor (6300-7800 kJ/kg clínquer). Há porém, muitos fornos de via úmida ainda em uso no mundo. O processo de via úmida,

como o próprio nome diz, ocorre quando na moagem das matérias-primas adiciona-se água, formando assim uma pasta com umidade entre 30 e 40% em peso. Os fornos via úmida são adaptados com trocadores de calor para a pasta crua. Os trocadores de calor são correntes suspensas que são aquecidas pelos gases da chaminé do forno. Devido à grande área de superfície, as correntes fazem evaporar a água e quebrar o bolo resultante, formando um material seco nodular. A calcinação subsequente e as reações de clínquerização acontecem na zona de calcinação e zona de queima do forno. O clínquer começa a esfriar no fim do queimador do forno e entra no resfriador, onde é esfriado por ar secundário ambiente. O ar que sai do resfriador é preaquecido através de contato direto com o clínquer.

Esse processo consome maior quantidade de energia, pois a umidade da pasta deverá ser evaporada no interior do forno, em uma zona adicional, o que faz com que esses fornos sejam muito grandes. Os fornos de via úmida podem ter até 130 m de comprimento. Neste processo, as perdas de pó são pequenas, os gases de exaustão do forno rotativo possuem temperaturas relativamente baixas, não é necessário consumo adicional de calor na moagem de cru e os crus com alta porcentagem de álcalis não apresentam problemas (*CEMBUREAU, 1999*).

2.7.2. – PROCESSO SEMI-ÚMIDO

O processo semi-úmido foi introduzido para satisfazer as exigências do processo úmido, com uma forma mais eficiente de consumo de energia. No processo semi-úmido, como no processo de via úmida, também há a adição de água para a moagem do cru, entretanto a umidade da pasta é menor podendo chegar a um máximo de 20%. A pasta é filtrada e granulada por extrusão e seca sobre um pré-aquecedor de grelha, onde é parcialmente calcinado através de contato direto com os gases quentes da saída do forno. As principais reações de calcinação e clínquerização acontecem no forno.

Neste processo não ocorrem problemas com o cru com alto teor de álcalis, não há a necessidade de calor na moagem do cru, os gases abandonam o forno em temperaturas baixas, e há boa dosificação na alimentação do forno (*CEMBUREAU, 1999*).

2.7.3. - PROCESSO SEMI-SECO

Uma variante adicional é o processo semi-seco. Aqui, são homogeneizadas matérias-primas secas peletizadas pela adição de quantidades pequenas de água (aproximadamente 12%). Esse

processo permite que os nódulos sofram descarbonatação parcial na grelha de preaquecimento, não sendo por isso necessários grandes fornos (Lepol). O forno libera gases que atravessam a grelha e assim secam a mistura, e em alguns casos, chegam a calcinar parcialmente o material antes da introdução no forno. Os fornos de via semi-seca e semi-úmida são de comprimentos semelhantes aos fornos de via úmida, já que quase todo o processo ocorre dentro do próprio forno. O consumo específico de combustível nos fornos de via semi-seca gira em torno de 4000 kJ/kg.

Os inconvenientes do processo são o seu alto custo de manutenção e seu consumo energético, maior do que o conseguido em fornos com preaquecedores de ciclones, requerendo ainda um fornecimento adicional de calor para a secagem do cru, antes de proceder a sua moagem (*Centro Científico Independente Para a Reflexão Ambiental, 2002*).

2.7.4. – PROCESSO DE VIA SECA

Um desenvolvimento adicional em tipos de fornos são os que operam em processo de via seca. Este representa a maior parte dos fornos em uso atualmente. No processo seco as matérias-primas são secas e homogeneizadas em um alimentador primário seco. Os gases de exaustão do forno geralmente são utilizados na secagem e preaquecimento do cru, recuperando-se assim parte do calor residual contido nestes, em pré-aquecedores de correntes no caso de fornos longos; de grelhas no caso de fornos do tipo Lepol; de ciclones em série de dois estágios, ou de quatro ou mais estágios, na forma de torre de ciclones.

Inicialmente, foram desenvolvidos sistemas de pré-aquecedores que consistiam em uma série de ciclones. Dentro dos ciclones do pré-aquecedor, a matéria-prima é pré-aquecida e uma parte da calcinação do carbonato de cálcio ($\text{CaCO}_3 \Rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$), ocorre através de transferência de calor com os gases de exaustão do forno, por volta de 800 °C. Em um sistema de pré-calcinador grande parte da calcinação ocorre no pré-calcinador onde são queimados de 50 a 60% do combustível introduzido. O material parcialmente processado entra no forno rotativo relativamente curto, onde acontecem a calcinação final e as reações de formação do clínquer. O consumo específico de combustível em fornos de via seca está em torno de 3500-3800 kJ/kg para fornos equipados com pré-aquecedores de suspensão e 3100-3400 kJ/kg para aqueles equipados com pré-calcinadores.

No processo de via seca, a umidade do cru deve ser inferior a 1%. Isto proporciona um uso mais eficiente de energia, já que não há necessidade de calor adicional para evaporar o cru. Como resultado desse aproveitamento do calor nos fornos de via seca, estes são mais curtos do que os de

via úmida, sendo suas perdas de calor menores e sua produção maior, para fornos com mesmo diâmetro e rotação.

Os inconvenientes principais deste sistema residem no fato de trabalharem com crus de baixo conteúdo de álcalis, os problemas relativos a sua eliminação do circuito e a produção de excessivo volume de pó no forno. As principais vantagens deste processo estão na possibilidade de se utilizar qualquer tipo de combustível sólido, ou uma mistura dos mesmos, para se conseguir o poder calorífico necessário ao processo e, o baixo consumo específico de calor (*CEMBUREAU, 1999*).

Para evitar fugas de material e produtos de combustão ao longo do sistema, toda a linha funciona com depressão, sendo o movimento dos fluidos gasosos efetuado pelo vácuo gerado por ventiladores de indução colocados na parte inicial da linha, imediatamente antes da chaminé (*Centro Científico Independente Para a Reflexão Ambiental, 2002*).

2.8. CONSTITUINTES DO CIMENTO PORTLAND

Os constituintes fundamentais do Cimento Portland são a cal (CaO), a sílica (SiO₂), a alumina (Al₂O₃) e o óxido de ferro (Fe₂O₃). Uma pequena porcentagem de magnésio (MgO) e anidrido sulfúrico (SO₃) e ainda, impurezas como óxido de sódio (Na₂O), óxido de potássio (K₂O), óxido de titânio (TiO₂) e outras substâncias de menor importância ainda podem estar presentes. Os óxidos de potássio e sódio constituem os denominados álcalis do cimento.

A mistura de matérias-primas que contenha, em proporções convenientes, os constituintes anteriormente relacionados, finamente pulverizada e homogeneizada, é submetida à ação do calor no forno produtor de cimento, até a temperatura de fusão incipiente, que resulta na obtenção de clínquer. Nesse processo ocorrem combinações químicas, principalmente no estado sólido, que conduzem à formação dos seguintes compostos: silicato tricálcio ou alita ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$); silicato bicálcico ou belita ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}$); aluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_3\text{A}$); ferro aluminato tetracálcio ou ferrita ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{AF}$).

As propriedades do cimento são relacionadas diretamente às proporções dos silicatos e aluminatos. A importância do conhecimento das proporções dos compostos constituintes do cimento reside na correlação existente entre estes e as propriedades finais do cimento e também do concreto.

Mais à frente, no capítulo referente à qualidade do cimento, serão descritas as propriedades físicas e químicas do cimento e o papel de cada constituinte para a qualidade do cimento. As Tabelas 2.1 e 2.2 mostram os principais constituintes do cru, bem como alguns elementos menores encontrados em sua composição.

Tabela 2. 1– Composição média do cru

| Componentes | % em peso |
|--------------------------------|-----------|
| SiO ₂ | 13,86 |
| Al ₂ O ₃ | 3,65 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,04 |
| CaCO ₃ | 72,41 |
| MgCO ₃ | 4,87 |
| K ₂ O | 0,79 |
| Na ₂ O | 0,06 |
| SO ₃ | 0,11 |

Ramos, 1997

Tabela 2. 2 – Concentrações médias (%) de alguns compostos menores no cru usado em plantas de cimento européias

| Compostos menores | Cru |
|--------------------------------|--------|
| MgO | 1,05 |
| K ₂ O | 0,57 |
| SO ₃ | 0,31 |
| Na ₂ O | 0,17 |
| TiO ₂ | 0,16 |
| Mn ₂ O ₃ | 0,12 |
| P ₂ O ₅ | 0,09 |
| SrO | 0,07 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,01 |
| As ₂ O ₃ | 0,002 |
| BeO | 0,0005 |
| NiO | 0,003 |
| V ₂ O ₅ | 0,024 |
| Cl | 0,02 |
| F | 0,06 |

Bhatty, 1995

2.9. TIPOS DE CIMENTO E A NORMA BRASILEIRA

De acordo com a ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland), existem no Brasil vários tipos de Cimento Portland, diferentes entre si, principalmente em função de sua composição.

Os principais tipos oferecidos no mercado, ou seja, os mais empregados nas diversas obras de construção civil são:

- Cimento Portland comum;

- Cimento Portland composto;
- Cimento Portland de alto-forno;
- Cimento Portland pozolânico.

Em menor escala são consumidos, seja pela menor oferta, seja pelas características especiais de aplicação, os seguintes tipos de cimento:

- Cimento Portland de alta resistência inicial;
- Cimento Portland resistente aos sulfatos;
- Cimento Portland branco;
- Cimento Portland de baixo calor de hidratação;
- Cimento Portland para poços petrolíferos.

Todos os tipos de cimento mencionados são regidos por normas da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), que dispõe de escritórios ou representações espalhadas pelo país, nos quais poderão ser adquiridas essas normas.

O primeiro Cimento Portland lançado no mercado brasileiro foi o cimento comum, que corresponde, atualmente, ao CP I - CIMENTO PORTLAND COMUM (*ABNT -EB 1/ NBR 5732*), um tipo de Cimento Portland sem quaisquer adições além do gesso (utilizado como retardador da pega). Ele acabou sendo considerado, na maioria das aplicações usuais, como termo de referência para comparação com as características e propriedades dos tipos de cimento que surgiram posteriormente. Foi a partir do amplo domínio científico e tecnológico sobre o Cimento Portland comum que se desenvolveram outros tipos de cimento, com o objetivo inicial de atender a casos especiais. Com o tempo verificou-se que alguns desses cimentos, inicialmente tidos como especiais, tinham desempenho equivalente ao do Cimento Portland comum original, atendendo plenamente às necessidades da maioria das aplicações usuais e apresentando, em muitos casos, certas vantagens adicionais. A partir dos resultados dessas conquistas e a exemplo de países tecnologicamente mais avançados, como os da União Européia, surgiu no mercado brasileiro em 1991 um novo tipo de Cimento Portland composto, cuja composição é intermediária entre os Cimentos Portland comuns e os Cimentos Portland com adições (alto-forno e pozolânico), estes últimos já disponíveis há algumas décadas.

Os Cimentos Portland normalizados são designados pela sigla e pela classe de resistência. A sigla corresponde ao prefixo CP acrescido do algarismo romano I ou II, sendo as classes de resistências indicadas pelos números 25, 32 e 40. As classes de resistência apontam os valores

mínimos de resistência à compressão (expressos em megapascal – MPa), garantidas pelos fabricantes, após 28 dias de cura.

O consumo apreciável de energia durante o processo de fabricação de cimento motivou mundialmente a busca de medidas para reduzir o consumo energético. Uma das alternativas de sucesso foi o uso de escórias granuladas de alto-forno e materiais pozolânicos na composição dos chamados CP III - CIMENTO PORTLAND DE ALTO-FORNO e CP IV - CIMENTO PORTLAND POZOLÂNICO respectivamente.

O Cimento Portland de alta resistência inicial (CP V - ARI) tem a peculiaridade de atingir altas resistências já nos primeiros dias da aplicação. O desenvolvimento da alta resistência inicial é conseguido pela utilização de uma dosagem diferente de calcário e argila na produção do clínquer, bem como pela moagem mais fina do cimento, de modo que, ao reagir com a água, ele adquira elevadas resistências, com maior velocidade.

Os Cimentos Portland resistentes aos sulfatos são aqueles - como o próprio nome diz - que têm a propriedade de oferecer resistência aos meios agressivos sulfatados, tais como os encontrados nas redes de esgotos de águas servidas ou industriais, na água do mar e em alguns tipos de solos. De acordo com a norma NBR 5737, qualquer um dos cinco tipos básicos (CP I, CP II, CP III, CP IV e CP V-ARI) pode ser considerado resistente aos sulfatos, desde que obedçam a, pelo menos, uma das seguintes condições:

1. teor de aluminato tricálcico (C_3A) do clínquer e teor de adições carbonáticas de, no máximo, 8% e 5% em massa, respectivamente;
2. cimentos do tipo alto-forno que contiverem entre 60% e 70% de escória granulada de alto-forno, em massa;
3. cimentos do tipo pozolânico que contiverem entre 25% e 40% de material pozolânico, em massa;
4. cimentos que tiverem antecedentes de resultados de ensaios de longa duração ou de obras que comprovem resistência aos sulfatos.

No primeiro e no último caso, o cimento deve atender ainda a uma das normas NBR 5732, NBR 5733, NBR 5735, NBR 5736 e NBR 11578. Se o cimento original for o Portland de alta resistência inicial (NBR 5733), admite-se a adição de escória granulada de alto-forno ou materiais pozolânicos, para os fins específicos da NBR 5737.

O aumento da temperatura no interior de grandes massas de concreto devido ao calor desenvolvido durante a hidratação do cimento pode levar ao aparecimento de fissuras de origem

térmica, que podem ser evitadas se forem usados cimentos com taxas lentas de evolução de calor, os chamados Cimentos Portland de baixo calor de hidratação.

Os Cimentos Portland de baixo calor de hidratação, de acordo com a NBR 13116, são aqueles que despendem até 260 J/g e até 300 J/g aos 3 dias e 7 dias de hidratação respectivamente, e podem ser qualquer um dos tipos básicos. O ensaio é executado de acordo com a norma NBR 12006 - Determinação do Calor de Hidratação pelo Método da Garrafa de Langavant.

O Cimento Portland branco é um tipo de cimento que se diferencia dos demais pela coloração. A cor branca é conseguida a partir de matérias-primas com baixos teores de óxido de ferro e manganês e por condições especiais durante a fabricação, especialmente com relação ao resfriamento e à moagem do produto. No Brasil o Cimento Portland branco é regulamentado pela Norma NBR 12989, sendo classificado em dois subtipos: Cimento Portland branco estrutural e Cimento Portland branco não estrutural.

O Cimento Portland branco estrutural é aplicado em concretos brancos para fins arquitetônicos, possuindo as classes de resistência 25, 32 e 40, similares às dos demais tipos de cimento. Já o Cimento Portland branco não estrutural não tem indicações de classe e é aplicado, por exemplo, no rejuntamento de azulejos e na fabricação de ladrilhos hidráulicos, isto é, em aplicações não estruturais, sendo esse aspecto ressaltado na sacaria para evitar uso indevido por parte do consumidor.

O CPP constitui um tipo de Cimento Portland de aplicação bastante específica, qual seja a cimentação de poços petrolíferos. O consumo desse tipo de cimento é pouco expressivo quando comparado ao de outros tipos de cimentos normalizados no País. O cimento para poços petrolíferos (CPP) é regulamentado pela NBR 9831 e na sua composição não se observam outros componentes além do clínquer e do gesso para retardar o tempo de pega. No processo de fabricação do cimento para poços petrolífero são tomadas precauções para garantir que o produto conserve as propriedades reológicas (plasticidade) necessárias nas condições de pressão e temperatura elevadas presentes a grandes profundidades, durante a aplicação nos poços petrolíferos. O CPP pode ser identificado como sendo um cimento classe G (CPP-G).

2.10. PRODUÇÃO NACIONAL DE CIMENTO

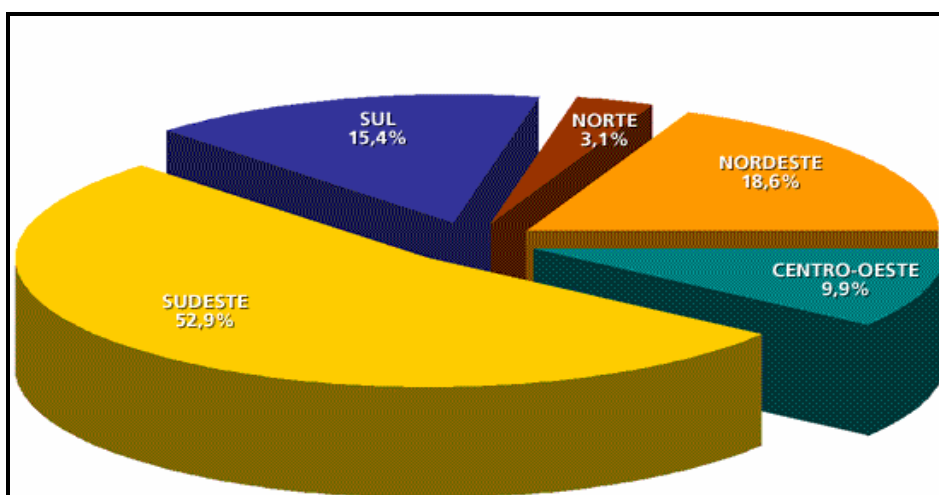
No Brasil, segundo o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento, no período de janeiro a junho de 2001, a produção nacional chegou a quase 18 milhões e oitocentas mil toneladas de cimento. Em 2000 a produção total foi de 39.558.727 toneladas de cimento. A Tabela 2.3 mostra o

despacho mensal de cimento no Brasil nos últimos 4 anos, e a Figura 2.7 mostra o gráfico do despacho por região de janeiro a junho de 2001.

Tabela 2. 3- Despacho mensal de cimento no Brasil (t)

| Mês | Ano | | | |
|-----------|------------|------------|------------|------------|
| | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 |
| Janeiro | 3.162.365 | 3.022.637 | 3.240.872 | 3.064.802 |
| Fevereiro | 2.908.057 | 3.115.264 | 2.899.780 | 2.740.236 |
| Março | 3.482.843 | 3.278.422 | 3.325.675 | 2.968.610 |
| Abril | 3.167.402 | 3.081.511 | 2.953.451 | 3.262.273 |
| Mai | 3.339.148 | 3.398.132 | 3.363.896 | 3.117.461 |
| Junho | 3.241.073 | 3.265.047 | 3.076.701 | 2.862.786 |
| Julho | 3.402.925 | 3.315.203 | 3.277.765 | 3.243.809 |
| Agosto | 3.625.590 | 3.606.760 | 3.554.247 | 3.456.084 |
| Setembro | 3.521.507 | 3.269.934 | 3.110.365 | |
| Outubro | 3.519.683 | 3.456.237 | 3.388.199 | |
| Novembro | 3.483.571 | 3.465.031 | 3.323.443 | |
| Dezembro | 3.312.197 | 3.119.789 | 2.875.752 | |
| Total | 40.166.361 | 39.393.967 | 38.392.147 | 24.718.063 |

Fonte: Sindicato Nacional da Indústria do Cimento - SNIC



Fonte: SNIC

Figura 2. 7 – Despacho por Região de janeiro a junho de 2001.

Capítulo 3

Os Combustíveis na Indústria de Cimento

3.1. COMBUSTÍVEIS TRADICIONAIS

Um aspecto muito importante na indústria de cimento é o consumo de combustíveis. Dependendo da localização da fábrica, do local de reservas de combustível e da forma como esse combustível será transportado (caminhão, trem, navio ou oleoduto), os tipos de combustíveis podem variar amplamente.

Os primeiros fornos queimavam gás para a geração de calor necessário ao processo. Mais tarde utilizou-se a queima de petróleo, até que finalmente, predominou a queima de carvão mineral nesses fornos.

A energia necessária à secagem, calcinação e sinterização do clínquer é obtida pela queima de uma variedade de combustíveis, dos quais os mais comuns são o carvão mineral e o óleo combustível. Outros combustíveis também usados são: o gás natural e combustíveis alternativos como pneus usados, coque de petróleo, resíduos de madeira etc. Uma fração importante da energia térmica libertada na combustão é utilizada para a descarbonatação do calcário, que é uma reação endotérmica. Assim, uma tonelada de clínquer necessita de um mínimo de 1700-1800 MJ.

Tradicionalmente, utiliza-se carvão mineral, óleo combustível e gás natural. Os combustíveis utilizados pela indústria de cimento devem apresentar características específicas de chama e de constituintes, que não afetem a qualidade do clínquer e conseqüentemente, do cimento. Pelo seu alto consumo, estes devem ser cuidadosamente selecionados, em função de sua composição química elementar, seu poder calorífico e custo (*Silva, 1994*).

3.1.1. CARVÃO MINERAL

O carvão mineral, ou hulha, é resultante da carbonização e fossilização de imensas florestas que existiram há milênios, durante a consolidação da crosta terrestre.

No Brasil existem jazidas de carvão mineral no sul do país e talvez em outras zonas ainda inexploradas. No entanto, o carvão mineral nacional contém muitas impurezas e elevado teor de

cinzas que prejudicam a sua qualidade. A Tabela 3.1 apresenta as características típicas do carvão mineral importado e a Tabela 3.2, as características do carvão mineral nacional.

Tabela 3. 1- Análise Típica do Carvão Mineral (Importado)

| | |
|------------|-------|
| Carbono | 79,8% |
| Hidrogênio | 5,08% |
| Oxigênio | 4,25% |
| Nitrogênio | 1,88% |
| Enxofre | 1,20% |
| Cinzas | 7,80% |
| Umidade | 3,00% |

(IBP, 1977)

Tabela 3. 2- Análise Típica do Carvão Mineral (Nacional)

| | Beneficiado | Não beneficiado |
|-------------------|-------------|-----------------|
| Carbono fixo | 47,4% | 47,9% |
| Matérias voláteis | 35,8% | 23,9% |
| Enxofre | 1,2% | 3,9% |
| Cinzas | 12,6% | 25,5% |
| Umidade | 3,0% | 1,8% |

(IBP,1977)

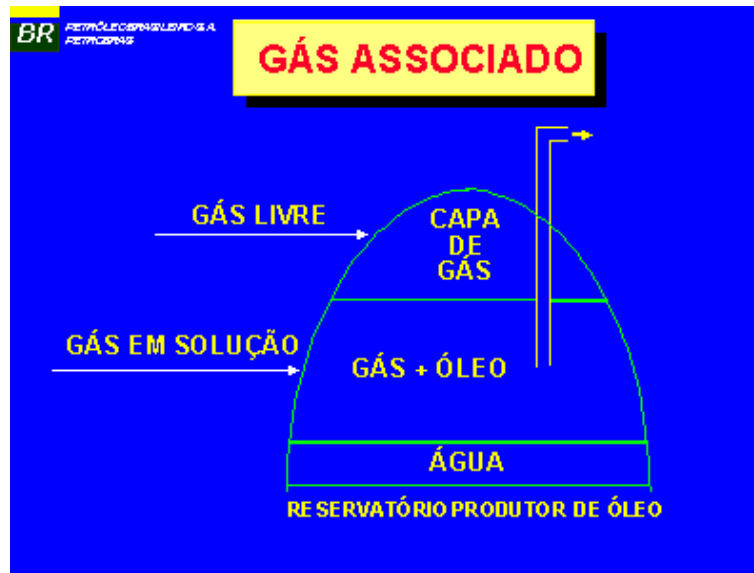
O poder calorífico superior (PCS) do carvão mineral importado é, aproximadamente, 31.380 kJ/kg, e o do nacional varia entre 20.900 e 29.300 kJ/kg.

3.1.2. GÁS NATURAL

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves que, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, permanece no estado gasoso. Na natureza, ele é encontrado acumulado em rochas porosas no subsolo, freqüentemente acompanhado por petróleo, constituindo um reservatório. O gás natural é dividido em duas categorias: associado e não-associado. Gás associado é aquele que, no

reservatório, está dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás. Neste caso, a produção de gás é determinada basicamente pela produção de óleo. Gás não-associado é aquele que, no reservatório, está livre ou em presença de quantidades muito pequenas de óleo (PETROBRÁS/CONPET, 2001).

As Figuras 3.1 e 3.2 ilustram essa questão.



(PETROBRÁS/CONPET, 2001)

Figura 3. 1 – Reservatório produtor de óleo e gás associado.



(PETROBRÁS/CONPET, 2001)

Figura 3. 2 – Reservatório produtor de gás não-associado.

O gás natural é composto predominantemente de metano, etano, propano e, em menores proporções, de outros hidrocarbonetos de maior peso molecular. Normalmente, apresenta baixos teores de contaminantes, como nitrogênio, dióxido de carbono, água e compostos de enxofre. A Tabela 3.3 apresenta composições típicas para o gás na forma como é produzido (associado e não-associado) e após processamento numa UPGN (Unidade de Processamento de Gás Natural).

Tabela 3. 3- Composições Típicas do gás natural, em % volumétrico

| Elementos | Associado (1) | N. Associado (2) | Processado (3) |
|--|---------------|------------------|----------------|
| Metano | 81,57 | 87,12 | 88,56 |
| Etano | 9,17 | 6,35 | 9,17 |
| Propano | 5,13 | 2,91 | 0,42 |
| I-Butano | 0,94 | 0,52 | - |
| N-Butano | 1,45 | 0,87 | - |
| I-Pentano | 0,26 | 0,25 | - |
| N-Pentano | 0,30 | 0,23 | - |
| Hexano | 0,15 | 0,18 | - |
| Heptano e Superiores | 0,12 | 0,20 | - |
| Nitrogênio | 0,52 | 1,13 | 1,20 |
| Dióxido de Carbono | 0,39 | 0,24 | 0,65 |
| Total | 100 | 100 | 100 |
| Densidade | 0,71 | 0,66 | 0,61 |
| Riqueza (% Mol C ³⁺) | 8,35 | 5,16 | 0,42 |
| Poder Cal. Inf. [kcal/m ³] | 9.916 | 9.249 | 8.621 |
| Poder Cal. Sup. [kcal/m ³] | 10.941 | 10.223 | 9.549 |

1- Gás do campo de Garoupa, Bacia de Campos

2- Gás do campo de Miranga, na Bahia

3- Saída da UPGN _ Candeias, na Bahia

Fonte: (PETROBRÁS/CONPET, 2001)

As especificações do gás para consumo são ditadas pela Portaria N° 41 de 15 de abril de 1998, emitida pela Agência Nacional do Petróleo, a qual agrupou o gás natural em 3 famílias, segundo a faixa de poder calorífico. O gás comercializado no Brasil enquadra-se predominantemente no grupo M (médio), cujas especificações são:

- Poder calorífico superior (PCS) a 20 °C e 1 atm: 8.800 a 10.200 kcal/m³

- Densidade relativa ao ar a 20 °C: 0,55 a 0,69
- Enxofre total: 80 mg/m³ máximo
- H₂S: 20 mg/m³ máximo
- CO₂: 2 % em volume máximo
- Inertes: 4 % em volume máximo
- O₂: 0,5 % em volume máximo
- Ponto de orvalho da água a 1 atm: -45 °C máximo
- Isento de poeira, água condensada, odores objetáveis, gomas, elementos formadores de goma, hidrocarbonetos condensáveis, compostos aromáticos, metanol ou outros elementos sólidos ou líquidos.

Hoje, o gás natural consumido no País provém de jazidas nacionais e de importação da Bolívia, estando em estudo a importação de gás da Argentina e da África. Um sistema de suprimento de gás natural pode ser dividido nas seguintes atividades interligadas: Exploração, Produção, Processamento, Transporte e Distribuição. A Tabela 3.4 mostra o gráfico da produção de gás natural no Brasil:

Tabela 3. 4– Produção Nacional de Gás Natural – Terra e Mar (10³ m³)

| Meses | Ano | | |
|---------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| | 1999 | 2000 | 2001 |
| Janeiro | 1.001.364 | 1.072.614 | 1.173.442 |
| Fevereiro | 891.486 | 983.864 | 1.092.816 |
| Março | 1.000.384 | 1.091.976 | 1.184.630 |
| Abril | 971.222 | 1.063.685 | 1.120.005 |
| Maio | 1.001.548 | 1.112.609 | 1.158.197 |
| Junho | 988.763 | 1.110.790 | 1.138.188 |
| Julho | 996.668 | 1.139.153 | 1.184.754 |
| Agosto | 1.008.869 | 1.106.692 | 1.173.002 |
| Setembro | 996.359 | 1.123.438 | 1.151.818 |
| Outubro | 1.014.003 | 1.152.626 | |
| Novembro | 986.201 | 1.151.114 | |
| Dezembro | 1.041.311 | 1.219.000 | |
| Total do ano | 11.898.179 | 13.327.561 | 10.376853 |

(ANP – Boletim Mensal de Produção Submetido à ANP)

O gás natural, depois de tratado e processado, é utilizado largamente em residências, no comércio, em indústrias e em veículos. Nos países de clima frio, seu uso residencial e comercial é predominantemente para aquecimento ambiental. Já no Brasil, esse uso é quase exclusivo em cocção de alimentos e aquecimento de água. Na indústria, o gás natural é utilizado como combustível para fornecimento de calor, geração de eletricidade e de força motriz, como matéria-prima nos setores químico, petroquímico e de fertilizantes, e como redutor siderúrgico na fabricação de aço. Na área de transportes, é utilizado em ônibus e automóveis, substituindo o óleo diesel, a gasolina e o álcool.

3.1.3. ÓLEO COMBUSTÍVEL

O termo “óleo combustível” designa de um modo geral, frações pesadas, residuais do petróleo, obtidas em vários processos de refinação. A composição dos óleos combustíveis é bastante complexa. Os hidrocarbonetos presentes são de elevado peso molecular e estão representados pelas famílias de parafinas, naftênicos e aromáticos, podendo ainda aparecer as olefinas quando houver materiais originados de craqueamento ou viscoredução. Além disso, aparecem derivados contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio e ainda, quantidades muito pequenas de alguns metais como o vanádio, níquel, sódio, ferro, etc. Os vários processos de refinação tendem a concentrar os compostos de enxofre e os metais nos resíduos pesados. A composição dos óleos combustíveis depende não só do petróleo que os originou, como também do tipo de processamento e misturas que sofreram nas refinarias.

O teor de enxofre dos óleos combustíveis pode variar desde alguns décimos por cento até 4 ou 5% em peso. Na combustão o enxofre se converte nos óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3) que são poluentes quando emitidos para a atmosfera. (IBP,1977)

Silva (1994), em seu trabalho, determina o óleo combustível tipo 7A como sendo combustível tradicional utilizado na indústria de cimento no Brasil. Atualmente, poucas refinarias produzem este tipo de óleo. A classificação dos tipos de óleo combustível está ligada à característica do mesmo. O óleo 7A é considerado um óleo muito pesado. A Tabela 3.5 apresenta a composição típica de óleo combustível tipo 7A.

Tabela 3. 5– Composição típica do óleo 7A

| Componente | Quantidade (% em peso) |
|-------------------|-------------------------------|
| S | 3,7 |
| C | 86,0 |
| H | 10,3 |

Fonte: Silva (1994).

O óleo 7A, como foi citado, é um combustível pesado, oriundo das últimas camadas da torre de refino, nas refinarias. Portanto, é um óleo que contém quantidades significativas de metais pesados e elementos poluentes, como mostra a Tabela 3.6.

Tabela 3. 6-Elementos secundários presentes no óleo combustível e nas cinzas dos mesmos

| Componente | Óleo Combustível [ppm] | Óleo Cru [ppm] |
|---|-------------------------------|-----------------------|
| Cinza | 100 - 1000 | 10 – 500 |
| Álcalis (K ₂ O + Na ₂ O) | 25 -153 | 3 – 55 |
| Cloro | < 10 – (1100) | - |
| Flúor | 10 – 20 | - |
| Iodo | - | 0,05 – 0,8 |
| Zinco | 5 – 85 | - |
| Cromo | 2 – 4 | - |
| Níquel | 5 – 43 | < 0,01 – 8 |
| Chumbo | 1 – 34 | - |
| Arsênio | < 0,01 – 0,1 | 0,005 – 0,14 |
| Cádmio | 0,02 – 0,4 | - |
| Tálio | < 0,02 – 0,12 | - |
| Vanádio | 2 - 117 | < 0,01 - 240 |
| SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ +CaCO ₃ (nas cinzas) | 556,62 | - |

Fonte: Silva (1994).

A Tabela 3.7 apresenta a quantidade de óleo combustível produzida mensalmente no Brasil, de acordo com a Agência Nacional do Petróleo.

Tabela 3. 7– Produção Mensal de Óleo Combustível (m³)

| Meses/anos | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 |
|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Janeiro | 1.576.580 | 1.273.826 | 1.571.570 | 1.597.016 |
| Fevereiro | 1.369.695 | 1.240.945 | 1.479.117 | 1.390.252 |
| Março | 1.483.179 | 1.500.208 | 1.680.311 | 1.574.547 |
| Abril | 1.288.315 | 1.341.691 | 1.644.885 | 1.389.609 |
| Maiο | 1.385.407 | 1.364.143 | 1.527.990 | 1.310.879 |
| Junho | 1.197.190 | 1.429.895 | 1.340.692 | 1.397.297 |
| Julho | 1.167.310 | 1.226.432 | 1.575.798 | 1.592.298 |
| Agosto | 1.273.999 | 1.323.266 | 1.758.232 | |
| Setembro | 1.355.325 | 1.189.276 | 1.615.846 | |
| Outubro | 1.481.270 | 1.623.793 | 1.407.631 | |
| Novembro | 1.429.830 | 1.490.481 | 1.222.081 | |
| Dezembro | 1.317.139 | 1.694.479 | 1.323.676 | |
| Total do Ano | 16.325.238 | 16.698.436 | 18.147.828 | 10.251.899 |

(ANP – Boletim Mensal de Produção Submetido à ANP)

3.2. USO DE COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS

O processo industrial de fabricação de Cimento Portland é um processo que demanda energia intensiva e que usa grandes fornos industriais para converter calcário e argila em Cimento Portland. Tal processo requer que os materiais sejam aquecidos gradualmente a uma temperatura máxima de aproximadamente 1.500 °C sob condições oxidantes. São exigidas quantidades muito grandes de combustível, tradicionalmente óleo combustível, carvão e gás natural para produzir essas temperaturas e as reações químicas associadas necessárias ao processo.

Durante os últimos vinte anos, a indústria de cimento americana, sob fortes pressões competitivas de indústrias estrangeiras, testou e utilizou uma variedade de combustíveis alternativos, inclusive combustível derivado de resíduos, pneus, revestimento de bateria de automóveis, lascas de

madeira, casca de arroz, e combustível de resíduo perigoso (Hazardous Waste Fuel - HWF). Em 1980 havia duas fábricas de cimento nos EUA que usavam menos de 40.000 m³ de HWF por ano. Em 1992, existia nos EUA mais de cem indústrias de cimento das quais vinte e quatro usavam HWF e vinte e sete planejavam iniciar o uso de HWF. O uso total calculado em 1992 foi de aproximadamente um milhão de m³ por ano. As temperaturas extremamente altas e condições de oxidação necessárias para produção de cimento foram comprovadas como ideais na destruição de orgânicos em HWF, muito melhor que incineradores comerciais. Os fornos de cimento têm o benefício somado de incorporar a cinza do tanto de combustíveis tradicionais como de HWF no produto final, o cimento (*Gossman Consulting Incorporation, 1992*).

3.2.1. OS COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS

A consciência ambiental mundialmente desenvolvida nos últimos anos tem exigido providências dos órgãos governamentais dos diversos países com relação à proteção ao meio ambiente e ao uso indiscriminado de recursos naturais não renováveis. A partir dessa necessidade, os órgãos reguladores, influenciados também pela pressão social por uma melhor qualidade de vida, estão criando leis e regulamentos que exigem soluções para disposição final dos diferentes tipos de resíduos gerados. O uso de alguns resíduos industriais como combustíveis secundários alternativos tem sido um caminho viável para que as indústrias diminuam seus custos de produção e reduzam o consumo de combustíveis fósseis. Além disso, para as indústrias geradoras de resíduos essa é a solução esperada para a disposição exigida pela legislação ambiental.

O uso de combustíveis alternativos em fábricas de cimento como substitutos parciais dos combustíveis tradicionais também tem permitido reduzir parte do problema de disposição dos resíduos, bem como otimizar os custos de produção de clínquer.

Diferentes tipos de combustíveis alternativos têm sido utilizados na fabricação de cimento. Podem ser citados como exemplos o uso de coque de petróleo, borra de refino de óleos lubrificantes, moinha de carbono, pneus, raspas de pneus, rejeito carbonoso, solventes, borras de tintas (*Santi, 1997*). Na Tabela 3.8 estão descritos os combustíveis alternativos mais comumente usados:

Tabela 3. 8- Combustíveis alternativos mais comumente usados.

| COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS SÓLIDOS | | | COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS LÍQUIDOS | |
|-----------------------------------|---------------------------|------------------------------|--|---|
| Produtos sintéticos | Produtos naturais | Outros produtos | Baixa toxicidade fácil decomposição | Alta toxicidade difícil decomposição |
| papel e papelão | xisto oleoso | resíduo de tapeçaria | breu | Hidrocarbonetos poliaromáticos |
| coque de petróleo | resíduos de madeira | resíduos urbanos | lama ácida | Bifenila policlorada |
| pó de grafite | palha de arroz | resíduos de material fibroso | resíduos oleosos | Comp. aromáticos contendo cloro |
| pasta de carvão | casca de coco | refugo de biogás | resíduos petroquímicos | Comp. cíclicos contendo cloro |
| resíduo plástico | semente de oliva | lama de esgoto | resíduos da indústria de tinta | |
| resíduo de borracha | casca de amendoim | | resíduos químicos | |
| pneus velhos | resíduo de cana-de-açúcar | | lama asfáltica | |
| resíduo de bateria | | | borra oleosa | |
| bentonita ativada | | | | |

Fonte: Terry (1999).

Os combustíveis utilizados pela indústria de cimento devem apresentar características específicas de chama e de constituintes que não afetem a qualidade do clínquer e, conseqüentemente, do cimento. Pelo seu alto consumo, estes devem ser cuidadosamente selecionados, em função de sua composição química elementar, seu poder calorífico e custo. Nos últimos anos, com a crescente utilização de combustíveis menos nobres nos fornos rotativos e mesmo o co-processamento de resíduos perigosos, tem havido uma maior preocupação com os problemas operacionais e ambientais decorrentes de tal técnica. Isto tem levado os pesquisadores a se preocuparem com os componentes menores presentes, tanto nos combustíveis tradicionais quanto nos combustíveis alternativos residuais. Os limites de emissões impostos pela legislação ambiental de vários países exigem um cuidadoso estudo dos efeitos decorrentes da utilização desses combustíveis. Ao mesmo tempo, problemas operacionais podem surgir, tais como: formação de colagens, deterioração de revestimento, instabilidade de operação do forno, dentre outros. As cinzas oriundas da queima de combustíveis são normalmente incorporadas ao clínquer, devendo-se prever, no momento da moagem do cru, ou da pasta, o balanceamento da mistura, a fim de se evitarem problemas de qualidade.

Os combustíveis com condições de serem utilizados nos fornos rotativos, além de serem economicamente viáveis, devem ainda possuir características físico-químicas compatíveis com as exigências de combustão do processo. Seus componentes químicos devem ter pouca ou nenhuma influência negativa na composição final do clínquer e na sua qualidade, a partir dos produtos formados durante a combustão.

A Tabela 3.9 apresenta o poder calorífico de alguns combustíveis e de resíduos utilizados como combustíveis alternativos.

Tabela 3. 9- Poder calorífico de alguns combustíveis e resíduos.

| Componente | Poder Calorífico (kJ/kg) | Componente | Poder Calorífico (kJ/kg) |
|----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| Carvão (antracito) | 31.401 | Resíduos de alimentos | 5.513 |
| Carvão (betuminoso) | 32.564 | Polietileno | 43.466 |
| Turfa | 8.374 | Poliestireno | 38.191 |
| Óleo combustível | 41.868 | Plásticos diversos | 32.797 |
| Gás Natural [kJ/m ³] | 41.581 | Pneus | 32.098 |
| Resíduo de Serviço de Saúde | 11.165 | Folhas (50% umidade) | 8.222 |
| Papel | 15.817 | Folhas (10% umidade) | 18.571 |
| Jornal | 18.492 | Madeira verde | 4.885 |
| Papelão corrugado | 16.382 | Madeira seca | 16.979 |

Fonte: Maganha e Komatsu (1999)

Segundo Terry (1999), os combustíveis alternativos mais utilizados hoje são o coque de petróleo e os pneus usados (Tire Derived Fuels - TDF), pois além do preço atrativo, da viabilidade econômica e da aceitação ambiental, estão disponíveis, atualmente, em grande parte do mercado mundial.

A utilização de resíduos na indústria de cimento, principalmente como combustível alternativo, mas também como matéria-prima complementar, é compatível com os princípios gerais da gestão de resíduos bem como com as políticas existentes com relação à eficiência energética e mudança climática. Há duas razões para que o uso de tais materiais seja considerado pela indústria como compatível com o desenvolvimento sustentável:

- 1) Considerando o processo de fabricação de cimento, o uso de combustíveis alternativos contribui para a diminuição de emissões para o meio ambiente comparado com o uso de combustíveis fósseis e ainda contribui para a conservação de recursos não renováveis.
- 2) Em termos de sistema de gestão de resíduos, os fornos de cimento oferecem uma alternativa segura para a disposição convencional de resíduos em incineradores dedicados ou em aterros, resultando assim em benefícios globais pela redução do passivo ambiental e redução da necessidade de capacitação de tratamentos dedicados.

3.2.1.1. COQUE DE PETRÓLEO

Atualmente, grandes quantidades de coque de petróleo e óleos residuais pesados têm sido produzidos como subprodutos dos processos de refino do petróleo. Enquanto uma parte do coque de petróleo produzido é utilizada em indústrias de alumínio e aço, outra parte significativa deste subproduto está à venda no mercado mundial de combustíveis. Porém, o alto conteúdo de enxofre destes combustíveis tende a manter os preços baixos devido ao custo que os usuários terão para controlar emissões atmosféricas prejudiciais. Quando o óleo cru é refinado, as frações mais leves são retiradas, restando um óleo residual de menor valor. Em algumas refinarias, este óleo residual é processado novamente, a fim de se produzir maior quantidade de produtos leves, gerando o coque de petróleo como resíduo. A geração de coque vem aumentando substancialmente no mundo inteiro. Isto ocorre devido ao suprimento limitado de óleos crus (matéria-prima) “leves”, com baixo teor de enxofre, o que tem forçado o uso de matéria-prima “pesada”, com alto teor de enxofre, rendendo quantidades significativas de coque juntamente com os produtos da destilação. No Brasil, a produção de coque vem aumentando continuamente. No ano de 1999, a produção mensal de coque nas refinarias nacionais, segundo a ANP, foi de 1.359.308 m³, em 2000, chegou a 1.957.649 m³, e em 2001 foi de 1.749.337 m³. Em 2002, até julho, a produção de coque atingiu a marca de 1.058.035 m³ (ANP/Superintendência de Assuntos Estratégicos).

A metade, aproximadamente, do coque produzido não é apropriada para o uso em indústrias de alumínio e aço devido aos altos níveis de enxofre e metais pesados. Este coque de baixo grau de qualidade está agora competindo com combustíveis tradicionais, tais como o carvão, com o preço do coque geralmente melhor que o do carvão por duas razões. A primeira razão é a grande quantidade de enxofre e metais no coque disponível para o uso como combustível, o que torna difícil a queima limpa em alguns processos. A outra razão é o suprimento. A quantidade de coque no mercado continuará aumentando já que as refinarias têm que processar óleos crus mais pesados para satisfazer a demanda crescente por produtos destilados. Conseqüentemente a indústria de cimento poderá utilizar o coque de petróleo como combustível alternativo economicamente viável.

Existem três tipos de processos de coqueamento – *delayed coking*, *fluid coking* e *flexicoking*. Quando a matéria-prima contém maior quantidade de resíduos pesados, é utilizada no processo denominado *delayed coking*, que é responsável pela produção de aproximadamente 90% de todo coque de petróleo produzido (Meyers, 1996). Para o uso como combustível em fornos de cimento o coque é utilizado não calcinado, ou o chamado *coque verde*.

O uso de coque de petróleo como combustível geralmente tende a duas principais categorias, combustível para a geração de vapor e combustível para indústrias cimenteiras. Em indústrias de cimento o coque pode ser usado juntamente com o carvão, gás natural, gás combustível de refinarias ou óleo, como combustível complementar no forno rotativo. O coque não possui material volátil bastante para produzir uma chama auto-sustentável e, como resultado, não pode ser queimado sozinho em um forno de cimento. Combinações usuais de combustíveis para indústrias de cimento são 25% de óleo ou gás e 75% de coque ou 70% de carvão betuminoso e 30% de coque. Na Tabela 3.10 são apresentados os componentes do coque de petróleo, e a Figura 3.3 apresenta uma amostra de coque de petróleo.

Tabela 3. 10- Características Típicas do Coque de Petróleo.

| Componente | Quantidade |
|------------------|------------------------|
| C | 75 – 86% |
| H | 3,0 – 3,6% |
| N | 1,3 – 1,9% |
| S | 3,4 – 5,3% |
| Cinzas | 0,0 – 0,6% |
| O | 0,0 – 0,1% |
| Umidade | 5,5 – 15,0% |
| V | 500 – 2800 ppm |
| Ni | 250 – 450 ppm |
| Fe | 50 – 250 ppm |
| Poder Calorífico | 12.600 – 14.500 Btu/lb |

Fonte: Abdulally and Darling - Heat Engineering (1998)



Fonte: BHP Billiton Hillside Aluminium

Figura 3.3 – Amostra de coque de petróleo

Tabela 3. 11– Produção de coque no Brasil (m³)

| Meses/anos | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 |
|---------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Janeiro | 83.416 | 153.202 | 162.473 | 162.307 |
| Fevereiro | 108.466 | 143.090 | 135.499 | 142.263 |
| Março | 99.698 | 150.073 | 154.717 | 164.290 |
| Abril | 95.430 | 157.751 | 115.787 | 159.752 |
| Mai | 112.731 | 157.239 | 162.349 | 151.224 |
| Junho | 119.049 | 187.297 | 155.217 | 126.874 |
| Julho | 118.301 | 204.487 | 152.090 | 151.325 |
| Agosto | 131.790 | 185.526 | 126.202 | |
| Setembro | 118.407 | 159.194 | 118.599 | |
| Outubro | 99.433 | 145.073 | 160.044 | |
| Novembro | 138.855 | 147.834 | 141.536 | |
| Dezembro | 133.732 | 166.881 | 164.824 | |
| Total do Ano | 1.359.308 | 1.957.649 | 1.749.337 | 1.058.035 |

(ANP – Boletim Mensal de Produção Submetido à ANP)

3.2.1.2. PNEUS

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, aprovou em 26 de agosto de 1999, a Resolução nº 258, que regulamenta a exigência por parte do Governo Brasileiro às indústrias fabricantes e importadoras de pneus no Brasil, as quais deverão coletar e dar destinação final ambientalmente adequada aos pneus usados inservíveis. O artigo 3º da Resolução estabelece que a partir de janeiro de 2002 as empresas fabricantes de pneus ficarão responsáveis por dar destinação final a um pneu inservível para cada quatro pneus novos fabricados, e anualmente esse número vai aumentando até que, em 2005, para cada quatro pneus novos fabricados no país ou pneus novos importados, as empresas fabricantes e as importadoras deverão dar destinação final a cinco pneus inservíveis. (MMA/CONAMA)

Segundo a Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos (ANIP) e o Sindicato Nacional da Indústria de Pneumáticos, Câmaras de Ar e Camelback (SINPEC), a produção nacional de pneus em 1999 foi de aproximadamente 39.970.000 pneus, como mostra a Tabela 3.12, e a previsão para 2002 é de um aumento de 10%. Sendo assim, com base na Resolução nº 258 do CONAMA, em 2002, a indústria brasileira de pneus deverá dar destinação final para aproximadamente 11 milhões

de pneus inservíveis (Tommasini, 2000). A Figura 3.4 mostra uma pilha de pneus em uma fábrica de cimento.

Tabela 3. 12 - Produção na Indústria Brasileira de Pneumáticos – 1999

| Categorias | Produção (x 1000) | Exportação (x 1000) | Mercado Interno (x 1000) |
|-------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| Caminhão/ônibus | 4.650 | 1.540 | 3.110 |
| Caminhonetas | 3.520 | 1.140 | 2.380 |
| Automóveis | 26.200 | 10.150 | 16.050 |
| Moto | 3.600 | 1.100 | 2.500 |
| Outros | 2.000 | 200 | 1.800 |
| Em Toneladas | 534 | 196 | 338 |

Fonte: ANIP/SINPEC apud Tommasini, 2000.

O uso dos pneus inservíveis como combustível alternativo é considerado, dentre as formas de reciclagem de pneus, como o meio mais viável para sua disposição final. A demanda pelo uso de pneus como um combustível suplementar em fornos rotativos de cimento tem sido elevada e amplamente discutida. Os pneus usados, embora sendo um material residual especial, são excelentes fontes de energia, principalmente quando utilizados como combustíveis secundários. A alta temperatura, o elevado tempo de residência, o alto efeito de absorção da matéria-prima no pré-aquecimento e a incorporação das cinzas geradas ao clínquer, são condições favoráveis para que a queima de pneus em fornos de fábricas de cimento seja uma forma de disposição final ideal para estes resíduos. Além disso, devido ao alto poder calorífico do pneu, seu co-processamento contribui para a diminuição do consumo de combustíveis não renováveis (carvão e óleo), poupando assim os recursos naturais (Souza, 2000).



Fonte: Cement Industry Federation

Figura 3.4 – Pilha de pneus no pátio de uma fábrica de cimento

Os pneus podem ser usados como combustível introduzidos inteiros ou picados, dependendo do tipo de forno usado. O Conselho Americano sobre Manejo de Pneus Inservíveis (Scrap Tire Management Council - STMC) afirma que, em 1996, 57% dos pneus inservíveis foram usados como combustível nos EUA (STMC, 1997 *apud Amari et al., 1999*). Considerando o valor dos pneus como combustível é interessante comparar a composição típica dos pneus com a composição do carvão. A Tabela 3.13 mostra a análise de vários tipos de pneus e os vários tipos de TDF usados, bem como a análise de um tipo de carvão sem especificação.

Tabela 3. 13- Análise de vários pneus, TDF e carvão

| | Energia (MJ/kg) | Componentes (% peso) | | S | C | H | N | O | Voláteis |
|-----------------------------|--------------------|-------------------------|--------|------|-------|------|-------|------|----------|
| | | umidade | cinzas | | | | | | |
| Tipo de pneu | | | | | | | | | |
| Fibra de vidro | 32,47 | 0,00 | 11,70 | 1,29 | 75,80 | 6,62 | 0,20 | 4,39 | |
| Radial | 26,67 | 0,00 | 25,20 | 0,91 | 64,20 | 5,00 | 0,10 | 4,40 | |
| Fibra de Nylon | 34,64 | 0,00 | 7,20 | 1,51 | 78,90 | 6,97 | <0,10 | 5,42 | |
| Fibra de Polyester | 34,28 | 0,00 | 6,50 | 1,20 | 83,50 | 7,08 | <0,10 | 1,72 | |
| Fibra de Kevlar | 39,20 | 0,00 | 2,50 | 1,49 | 86,50 | 7,35 | <0,10 | 2,11 | |
| Tipo de TDF | | | | | | | | | |
| Borracha moída (1,25 cm) | 32,10 | 2,26 | 16,48 | 1,30 | 69,74 | 6,30 | 0,45 | 3,40 | 64,66 |
| Borracha 5 cm c/metal | 31,05 | 0,75 | 23,19 | 1,33 | 67,00 | 5,81 | 0,25 | 1,64 | 54,23 |
| Borracha 5 cm s/metal | 32,58 | 1,02 | 8,74 | 1,23 | 72,15 | 6,74 | 0,36 | 9,67 | 67,31 |
| Carvão sem especificação | 28,23 | 7,76 | 11,05 | 2,30 | 67,69 | 4,59 | 1,13 | 5,47 | 34,05 |

Fonte: Amari et al. (1999)

A Tabela 3.14 apresenta os principais constituintes de amostras de cinzas do carvão e do TDF e suas concentrações.

Tabela 3. 14– Principais elementos químicos nas cinzas do carvão e três amostras de borracha

| Análise da cinza (%) | Carvão | Borracha 1,25 cm moída | Borracha 5 cm c/metal | Borracha 5 cm s/metal |
|--|--------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Silício SiO ₂ | 47,98 | 18,21 | 5,16 | 22,0 |
| Alumínio Al ₂ O ₃ | 20,70 | 6,99 | 1,93 | 9,09 |
| Ferro Fe ₂ O ₃ | 18,89 | 30,93 | 0,35 | 1,45 |
| Titânio TiO ₂ | 0,82 | 6,01 | 0,14 | 2,57 |
| Cálcio CaO | 3,30 | 5,99 | 0,56 | 10,64 |
| Magnésio MgO | 0,79 | 0,73 | 0,10 | 1,35 |
| Sódio Na ₂ O | 0,48 | 1,07 | 0,13 | 1,10 |
| Potássio K ₂ O | 2,06 | 0,55 | 0,14 | 0,92 |
| Enxofre SO ₃ | 4,33 | 8,35 | 0,99 | 15,38 |
| Fósforo P ₂ O ₅ | 0,62 | 0,56 | 0,10 | 1,03 |
| Zinco ZnO | 0,02 | 20,60 | 5,14 | 34,50 |
| Metal | | | 85,28 | |
| Total | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| (CaO+MgO+Na ₂ O+K ₂ O+ SO ₃ +P ₂ O ₅ +ZnO)/(SiO ₂ +Al ₂ O ₃ + TiO ₂) | 0,37 | 1,26 | 11,98 | 0,46 |

Fonte: *Amari et al. (1999)*

3.3. CO-PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS

Os resíduos são substâncias, produtos, ou objetos, que se tornaram incapazes de serem utilizados para os fins a que foram produzidos. São produtos residuais de um processo produtivo, transformação ou utilização. Em ambas as definições, entende-se que o gerador deve se desfazer deles.

A origem dos resíduos é diversa, estando associada à atividade humana. Daí, pode-se considerar resíduos domésticos, comerciais, industriais, hospitalares, agrícolas e outros.

Da mesma forma, os resíduos podem ser classificados não em termos da sua procedência, mas de sua natureza físico-química (metais, vidros, papel, têxteis, vegetais, pilhas, plásticos, lamas de depuração, etc.)

Há pouco mais de vinte anos, a conscientização da sociedade a respeito das questões ambientais e a crise nos preços do petróleo na década de 1970, fizeram com que os países da Europa e América do Norte passassem a buscar em maior escala combustíveis alternativos mais baratos para suprir as demandas energéticas de seus processos industriais.

A partir da década de 1980, a conscientização dos problemas ambientais decorrentes das formas inadequadas de disposição de grandes volumes de resíduos gerados despertou a atenção da sociedade quanto ao uso desses materiais. Assim, buscaram-se regras para o seu manuseio, transporte, tratamento e armazenamento. Quanto aos produtores de resíduos, não havia outra forma mais economicamente viável do que lançá-los em aterros, sem maiores preocupações em relação ao tratamento de seus constituintes perigosos.

Consciente da periculosidade desses materiais à saúde, a sociedade passou a exigir ações, por parte do governo e órgãos ambientais, que buscassem coibir a disposição inadequada de resíduos. Isso se refletiu na criação de leis e na fiscalização pelo governo e entidades ambientais. Pressionados, os produtores de resíduos encontraram no tratamento térmico a única opção a ser adotada para resíduos que ofereciam altos riscos de perigo à saúde.

À primeira vista, a incineração foi utilizada para o tratamento de resíduos, mas devido ao seu alto custo, a alternativa do tratamento térmico em fornos de cimento já existentes tornou-se mais economicamente viável.

Assim, o co-processamento em fornos de cimento possibilitou a destruição térmica de resíduos, destacando-se como uma forma de disposição adequada e ao mesmo tempo, satisfazendo a busca de energéticos a baixo custo. Entretanto, tal técnica não pode ser aplicada indiscriminadamente a todos os tipos de resíduos. Os estudos e informações disponíveis a respeito dos impactos dessa técnica sobre a saúde pública e o meio ambiente ainda são insuficientes e persistem até hoje. Todavia, todos são unânimes em afirmar que o co-processamento realizado em fornos de clínquer, sob condições adequadas de operação, é hoje o melhor método de disposição de resíduos perigosos.

3.3.1. CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SEGUNDO A NORMA BRASILEIRA

Os resíduos sólidos são classificados, no Brasil, por meio da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), segundo a norma NBR-10.004, em três classes:

Classe I – Resíduos Perigosos

São aqueles que apresentam riscos à saúde pública em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

Classe II – Resíduos Não Inertes

São aqueles que não apresentam periculosidade, porém não são inertes, podendo apresentar certas propriedades tais como combustibilidade, biodegradabilidade, ou solubilidade em água.

Classe III – Resíduos Inertes

São aqueles que, ao serem submetidos aos testes de solubilização (NBR-10.007 ABNT) não apresentarem nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, ou seja, a água permanecerá potável quando em contato com o resíduo.

3.3.2. CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SEGUNDO A NORMA AMERICANA

Nos Estados Unidos, a agência responsável pela legislação ambiental é a EPA (*US-Environmental Protection Agency*), e o regulamento relativo à proteção ambiental é a 40 CFR (*Code of Federal Regulations*) e a Parte 261 deste regulamento corresponde à Identificação e Listagem de Resíduos Perigosos.

De acordo com o parágrafo 261.20, Subparte C deste regulamento, o resíduo perigoso é definido por características específicas, tais como inflamabilidade, corrosividade, reatividade e toxicidade.

O resíduo sólido exibe características de inflamabilidade se uma amostra representativa de resíduo apresentar, segundo o parágrafo 261.21 da citada norma, alguma das seguintes propriedades:

- 1) Se líquido, obtiver um ponto de ignição menor que 60° C, excluindo-se uma solução aquosa com menos de 20% em volume de álcool.
- 2) Se não líquido e capaz, sob determinados padrões de temperatura e pressão, de causar chama através de fricção, absorção de mistura ou mudanças químicas espontâneas, e quando inflamado, queimar tão vigorosamente e persistentemente que cria situação de perigo.
- 3) Um gás comprimido inflamável listado pela EPA.
- 4) Um oxidante especificamente listado pela EPA.

Um exemplo de substâncias que podem ser classificadas como “resíduos perigosos inflamáveis” são a acetona e o metanol.

Segundo o parágrafo 261.22, as características de corrosividade são apresentadas por um resíduo sólido quando uma amostra representativa deste resíduo possuir as seguintes propriedades:

- 1) Se aquoso e possuir pH menor ou igual a 2 ou maior ou igual a 12,5.
- 2) Se líquido e corroer aço a uma taxa superior a 6,35 mm por ano em uma temperatura de 55°C.

Podemos citar como exemplo de “resíduos perigosos corrosivos” o ácido acético e a amônia.

Um resíduo sólido exibe características de reatividade se uma amostra representativa deste resíduo apresentar, segundo o parágrafo 261.23, alguma das seguintes propriedades:

- 1) Substância normalmente instável que facilmente sofre violenta mudança de estado sem explosão.
- 2) Uma substância que reage violentamente com água.
- 3) Se forma uma mistura potencialmente explosiva com água.
- 4) Quando misturado com água, gera gases tóxicos, vapores ou fumaça em quantidade suficiente para apresentar perigos para a saúde humana e para o ambiente.
- 5) Um cianeto ou sulfeto contendo substâncias que quando expostas a condições de pH entre 2 e 12,5, podem gerar gases tóxicos, vapores ou fumaça em quantidade suficiente para apresentar perigo à saúde humana ou ao ambiente.
- 6) Substância explosiva que é capaz de detonação quando em exposta a situações definidas especificamente pela EPA.

O trinitolueno (TNT) e a nitroglicerina são exemplos de substâncias que podem ser classificadas como “resíduos perigosos reativos”.

Um resíduo sólido exibe características de toxicidade se uma amostra representativa deste resíduo contiver, segundo o parágrafo 261.24, algum dos contaminantes listados na Tabela 3.15- Máxima Concentração de Contaminantes para a Toxicidade Característica, em concentrações iguais ou maiores que o valor dado na Tabela 3.15.

Tabela 3. 15– Máxima Concentração de Contaminantes para a Toxicidade Característica

| Contaminantes | Nível Regulamentado (mg/l) | Contaminantes | Nível Regulamentado (mg/l) |
|------------------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------------|
| Arsênio | 5,0 | Hexaclorobenzeno | 0,13 ² |
| Bário | 100,0 | Hexaclorobutadieno | 0,5 |
| Benzeno | 0,5 | Hexacloroetano | 3,0 |
| Cádmio | 1,0 | Chumbo | 5,0 |
| Carbono tetraclorado | 0,5 | Lindano | 0,4 |
| Clorordano | 0,03 | Mercúrio | 0,2 |
| Clorobenzeno | 100,0 | Metoxicloro | 10,0 |
| Clorofórmio | 6,0 | Metil etil cetona | 200,0 |
| Cromo | 5,0 | Nitrobenzeno | 2,0 |
| o-Cresol | 200,0 ¹ | Pentaclorofenol | 100,0 |
| m-Cresol | 200,0 ¹ | Piridino | 5,0 ² |
| p-Cresol | 200,0 ¹ | Selênio | 1,0 |
| Cresol | 200,0 ¹ | Prata | 5,0 |
| 2,4 - D | 10,0 | Tetracloroetileno | 0,7 |
| 1,4 – Diclorobenzeno | 7,5 | Toxafeno | 0,5 |
| 1,2 – Dicloroetano | 0,5 | Tricloroetileno | 0,5 |
| 1,1 – Dicloroetileno | 0,7 | 2,4,5 – Triclorofenol | 400,0 |
| 2,4 – Dinitrotolueno | 0,13 ² | 2,4,6 – Triclorofenol | 2,0 |
| Endrin | 0,02 | 2,4,5 – TP (Silvex) | 1,0 |
| Heptacloro (e seus epóxidos) | 0,008 | Vinil cloreto | 0,2 |

Fonte: EPA

¹ Se as concentrações de o-, m-, p-Cresol não forem diferenciadas, a concentração total de Cresol é utilizada. O nível regulamentado de Cresol total é 200 mg/l.

² A quantidade limite é maior que o nível regulamentado calculado. A quantidade limite, portanto se torna o limite regulamentado.

3.4. RESÍDUOS INDUSTRIAIS QUE PODEM SER CO-PROCESSADOS

Diferentes tipos de resíduos industriais podem ser co-processados nos fornos rotativos de produção de clínquer, caso haja a compatibilidade ambiental, que se traduz na destruição térmica dos mesmos, gerando gases e cinzas que podem ser incorporadas ao clínquer como matéria-prima.

A maioria dos resíduos (cerca de 80%) é usada no forno como combustíveis alternativos, devido ao fato de seu poder calorífico inferior ser maior que 7100 kJ/kg.

Os resíduos que estiverem abaixo desse valor entram como matéria-prima alternativa, no lado oposto do forno. Os resíduos normalmente co-processados são:

- Lodos de tratamento de águas residuais do revestimento de alumínio por conversão química;
- Óleo usado, incluindo o de uso lubrificante;
- Terra contaminada com óleo graxo (mix com ácidos graxos), terra contaminada com óleo (combustível, lubrificante), resíduo oleoso (panos, cavaco, serragem, vegetação com impregnação de óleo e água, de ar, papel toalha c/ óleo, EPI's com óleo, etc), lodo oleoso, borra de óleo, areia com óleo, borra de retífica, óleo solúvel, óleos em emulsão, óleo sujo, resíduo de graxa, graxa usada, manta filtrante (filtro de óleo), etc.
- Lodos da separação primária e secundária do óleo/água/sólidos de refinaria de petróleo;
- Sobrenadante de separadores, das indústrias de refino de petróleo;
- Sólidos da emulsão de óleo residual das indústrias de refinação de petróleo;
- Lodo de limpeza de tubos dos trocadores de calor das indústrias de refinação de petróleo;
- Lodos dos separadores de óleo das indústrias de refinação de petróleo;
- Lodo ou poeira do sistema de controle de emissão:
 - de gases da produção de aço primário em forno elétrico;
 - da produção de ferro-cromo-silício;
 - da produção de ferro-cromo;
 - da produção de ferro-manganês.
- Poeira do sistema de controle de emissão de gases dos fornos na fundição de ferro;
- Lodos e lamas do espessamento do "blowdown" ácido na produção de cobre primário;
- Lodos do tratamento de águas residuárias ou do "blowdown" ácido na produção de zinco primário;
- Lodos ou lama calcários de anodos eletrolíticos da produção de zinco primário;
- Lodo galvânico

Resíduos de limpeza:

- com solvente na fabricação de tintas;
- com água ou materiais cáusticos na fabricação de tintas.
- Lodos de tratamento de águas residuais da produção de tintas:
- Lodo da ETE.
- Lodo ou poeira do controle de emissões de gases da produção de tintas;
- Lodo calcário que contém amônia do resíduo de fundo das operações de coqueificação;
- Catodos exauridos da redução de alumínio primário;
- Borra neutra do re-refino de óleos usados;
- Resíduos sólidos compostos de metais não tóxicos;
- Lodos de tratamento de águas residuais, provenientes de operações de eletrodeposição;
- Torta de cromatação, panos do filtro prensa, borra de lavagem, lodo de ETE, lodo galvânico, lodo de fosfato (borra de fosfato de Zn), lama de fosfato, etc.
- Lodo biológico;
- Areia de fundição;
- Escória de fundição de alumínio, ferro, aço e zinco;
- Resíduo de refratários e materiais cerâmicos;
- Cadinhos usados;
- Resíduos de minerais não metálicos;
- Resíduos de papel, papelão, plástico polimerizado e materiais têxteis:
- Cabo óptico, bombonas plásticas vazias;
- Resíduos de varrição:
- Resíduos gerados fora do processamento industrial e outros resíduos:
- Resíduos do desmonte das cubas de redução na produção de alumínio primário;
- Banho de decapagem exaurido das operações de acabamento de aço:
- Lodo de estações de tratamento de efluentes líquidos e de tratamento de água;

- Lodo do tratamento de águas residuárias da produção de pigmentos: laranja e amarelo de cromo; laranja de molibdato; amarelo de zinco; verde de cromo; verde de óxido de cromo (anidro e hidratado) e azul de ferro;
- Soluções exauridas de banho de tratamento superficial com cianeto, provenientes de operações de eletrodeposição;
- Lodos de fundo de tanque de tratamento superficial com cianeto, provenientes de operações de eletrodeposição;
- Soluções exauridas de banhos de extração e limpeza, provenientes de operações de eletrodeposição, onde os cianetos são utilizados no processo;
- Lodos de banho de têmpera, provenientes de banhos de óleo das operações de tratamento térmico de metais, dos processos onde são utilizados cianetos;
- Sais de tratamento térmico;
- Soluções de cianetos exauridos, provenientes da limpeza de cadinhos de banho salino, das operações de tratamento térmico de metais;
- Lodo de alcatrão do tanque de decantação, utilizado no sistema de tratamento de gases de coqueria;
- Resíduo de lavagem ácida do benzeno, originário da destilação do alcatrão de coque;
- Lodos de tratamento de águas residuárias provenientes de banho de têmpera, das operações de tratamento térmico de metais, dos processos onde os cianetos são utilizados;
- Resíduos resultantes da incineração ou tratamento térmico de solo contaminado;
- Resíduos de fundo de destilação da produção de nitrobenzeno, pela nitração de benzeno;
- Fundo da destilação da produção de anilina;
- Resíduos de processos de extração de anilina, durante sua produção;
- Águas residuárias combinadas, geradas na produção de nitrobenzeno/anilina;
- Resíduos e lodos de tinta e lodos do sistema de tratamento de águas residuárias da pintura industrial;

- Borra de tinta, resíduo de pintura, tinta em pó, filtros da cabine de pintura, lodo de impressão, lodo de tinturaria, mix de tintas com solventes, resíduo de base aquosa de tinta, remanescentes de tintas e solventes, resíduo multiciclone (fuligem);
- Lodos e lavagens com solvente, lodos e lavagens alcalinas, ou lodos e lavagens aquosas da limpeza de tubulação e equipamentos usados na formulação de tintas a partir de pigmentos, secantes, sabões, e/ou estabilizantes contendo cromo ou chumbo;
- Borra ácida originada do re-refino de óleos usados;
- Resíduos de fundo e frações de destilação da produção de acetaldeído a partir do etileno;
- Solventes:
 - Emulsão asfáltica (em solvente), asfalto com redutor, solvente parafínico com tinta, solventes, solventes sujos, solvente com água, borra (em meio líquido) de percloroetileno, mix de resinas com solventes, Trietileno glicol.

3.4.1. BORRA OLEOSA

Óleo lubrificante usado pode vir a ser um sério problema ou um valioso recurso, dependendo de como é administrado. Nos Estados Unidos, a cada ano, para cada 9 milhões de m³ de óleo lubrificante refinado são gerados aproximadamente 5 milhões de m³ de óleo usado. Apenas 57% deste óleo usado é utilizado para reciclagem. Estima-se que de 740 mil m³ a 1,5 milhões de m³ de óleo usado retornem ao meio ambiente a cada ano de maneira imprópria (Arner, 1996).

No Brasil, a produção de óleo lubrificante nas refinarias atingiu a marca de 794.442 m³ em 1999, em 2000 a produção foi de 949.098 m³ e em 2001 foi de 913.163 m³. No ano em curso, até julho já foram 521.888 m³ de óleos lubrificantes produzidos (*ANP/Superintendência de Assuntos Estratégicos*). A Tabela 3.16 mostra a produção nacional de óleo lubrificante nas refinarias brasileiras, nos quatro últimos anos.

Tabela 3. 16– Produção de lubrificante no Brasil (m³)

| Meses/anos | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 |
|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Janeiro | 50.112 | 83.531 | 62.608 | 70.627 |
| Fevereiro | 62.492 | 82.422 | 74.562 | 51.894 |
| Março | 71.046 | 72.305 | 82.851 | 59.030 |
| Abril | 65.322 | 90.497 | 79.520 | 91.997 |
| Maiο | 69.459 | 75.354 | 79.332 | 76.900 |
| Junho | 65.287 | 80.575 | 83.839 | 93.137 |
| Julho | 73.381 | 74.479 | 100.601 | 78.303 |
| Agosto | 71.377 | 69.242 | 78.114 | |
| Setembro | 55.652 | 94.137 | 73.842 | |
| Outubro | 57.563 | 88.276 | 62.846 | |
| Novembro | 64.521 | 60.531 | 53.255 | |
| Dezembro | 79.271 | 68.053 | 81.793 | |
| Total do Ano | 785.483 | 939.402 | 913.163 | 521.888 |

(ANP – Boletim Mensal de Produção Submetido à ANP)

De acordo com o artigo 1º da Portaria Interministerial nº 1 de 29/07/99, instituída pelo Ministério das Minas e Energia e Ministério do Meio Ambiente, o produtor, o importador, o revendedor e o consumidor final de óleo lubrificante acabado são responsáveis pelo recolhimento de óleo lubrificante usado ou contaminado (MME/MMA). Além disso, o produtor e o importador ainda são responsáveis pela coleta e pela destinação final do óleo lubrificante usado ou contaminado, da seguinte forma: em outubro de 1999 o volume mínimo de coleta e destinação era de 20 % do volume total de óleo lubrificante acabado comercializado. Em outubro de 2000 este volume passou a ser de 25% do volume total de óleo lubrificante comercializado e em outubro deste ano deverá ser igual a 30% do volume total comercializado.

Uma forma segura e limpa de disposição de óleo lubrificante usado é reutilizá-lo após um processo de re-refino. A Portaria ANP nº 128 de 30/07/99 regulamenta a atividade industrial de re-refino do óleo lubrificante usado ou contaminado. Porém, este processo gera um resíduo, conhecido como borra oleosa, a qual deverá ser disposta de maneira a não afetar o meio ambiente. O Art. 5º, parágrafo único, da Portaria ANP nº 128/99 afirma que o re-refinador fica autorizado a utilizar ou comercializar subprodutos gerados em seu processo industrial, como matéria-prima para outros processos ou outras aplicações. Uma das possibilidades concretas de uso desta borra oleosa é o seu co-processamento em fornos rotativos de fábricas de cimento, o que já vem sendo feito em algumas unidades instaladas no Brasil, com bons resultados.

No processo de re-refino, o óleo lubrificante usado é coletado e, em seguida, enviado ao laboratório, onde será verificada a presença de contaminantes que possam prejudicar o processo. Após passar pelos precipitadores, as impurezas do óleo apresentam-se sob a forma de borra oleosa.

A geração de borra oleosa pelas indústrias de re-refino instaladas no Brasil, até 1999, era da ordem de aproximadamente 1100 toneladas/mês, para um volume equivalente a 13.000.000 de litros de óleos lubrificantes usados coletados (Gonçalves *et al.*, 1999). A Figura 3.5 mostra duas amostras de óleo lubrificante, a primeira antes do re-refino e a segunda, após o re-refino.

A Tabela 3.17 apresenta uma relação dos metais pesados encontrados na borra oleosa.

Tabela 3. 17- Metais pesados presentes na Borra Oleosa

| Elementos | Ppm | Elementos | ppm |
|-----------|--------|-----------|---------|
| Sb | 25,1 | CN | Nd |
| As | 0,34 | Cu | 185,22 |
| Co | 5,3 | Cr | 33,05 |
| Cd | 1,27 | Sn | 0,61 |
| Hg | 0,06 | F | 0,01 |
| Ti | 0,25 | Mn | Nd |
| Ni | 13,11 | Pd | Nd |
| Se | Nd | Ag | Nd |
| Te | 3,17 | Rh | Nd |
| Pb | 163,82 | V | 0,98 |
| | | Zn | 4520,02 |

Fonte: Gonçalves *et al.* (1999).



Antes do re-refino Após o re-refino

Fonte: Gulfgate Equipment, Inc.

Figura 3.5 – Óleo lubrificante usado e após o re-refino

Capítulo 4

Queima dos combustíveis alternativos

4.1. PNEUS EM FORNOS DE CIMENTO

Para o uso de pneus como combustível alternativo, ou combustível derivado de pneus (TDF), a única modificação requerida no processo de produção do cimento é o sistema de alimentação do combustível. Fornos com pré-aquecedores podem aceitar pneus inteiros em até 20% da entrada de combustível em uma base de kJ (*Barlaz et al.,1993*). O armazenamento de pneus, o transporte mecânico e o equipamento de medição devem ser instalados para transportar pneus do depósito para o pré-aquecedor. Pneus inteiros são, normalmente, fornecidos por coletores locais e a companhia de cimento pode exigir uma taxa para aceitar pneus.

Fornos sem pré-aquecedores requerem que os pneus sejam cortados em tiras antes do seu uso. Tais fornos podem aceitar TDF para aproximadamente 5% da energia requerida (*Barlaz et al.,1993*). Neste caso, TDF é soprado na parte inferior do final do forno como substituto do carvão pulverizado. Os equipamentos requeridos são depósitos para armazenamento, transporte e equipamento de medição e soprador pneumático. Os pedaços de TDF têm entre 5 e 10 cm².

4.1.1. DESTRUIÇÃO DO COMBUSTÍVEL DERIVADO DE PNEUS

O combustível derivado de pneus deve ser completamente destruído em fornos de cimento por uma variedade de razões técnicas. A combinação de temperaturas extremamente altas (1450 – 1500 °C), uma atmosfera de oxigênio positiva e um tempo de residência do gás relativamente longo (de 4 a 12 segundos) asseguram a combustão completa da sucata de pneu. A combustão completa impede que produtos de combustão incompleta (PCIs), fumaça preta ou odores sejam liberados pela chaminé.

Na combustão, praticamente todo o enxofre contido no combustível será oxidado sob a forma gasosa de SO₂. Desta forma, o SO₂ é formado por oxidação ou dissociação. Parte do SO₂ resultante da queima do combustível acaba sendo absorvido graças à presença de álcalis na matéria-prima, como o Na₂O e o K₂O, pois existe uma grande afinidade entre ambos. Assim, os álcalis

evaporados no cru, na zona de clinquerização do forno, absorvem o dióxido de enxofre, formando sulfatos alcalinos durante a oxidação. Havendo excesso de SO₂ após a reação com os álcalis, existe ainda a reação com o CaO oriundo da calcinação do CaCO₃ e com o próprio carbonato de cálcio, dando origem aos sulfatos de cálcio, estes sulfatos são incorporados pelo clínquer alterando as suas características e qualidade (Monte, 1997).

As características típicas do combustível derivado de pneus e os sub-produtos consequentes da queima deste combustível são dados na Tabela 4.1. O zinco é um importante componente tanto da cinta de aço quanto do arame, com 34% de Zn e 98% de liga de Zn-Cu respectivamente, usado no revestimento dos materiais e na borracha, na qual até 1,9% (em peso) de ZnO é usado como agente de cura. A borracha nos pneus é até 2/3 borracha natural, mais estireno/butadieno/polibutadieno e 1/3 de negro de carbono.

Tabela 4. 1– Combustível derivado de pneus (Waste Recovery, 1986 *apud Rubber Manufactures Association, 2002*) e sub-produtos da combustão (Radian Corp., 1985 *apud Rubber Manufactures Association, 2002*) analisados por fontes do Scrap Tire Management Council.

| TDF (96% do arame removido) | | Escória derivada de TDF | | Cinzas derivadas de TDF | |
|---------------------------------|--------|-------------------------|--------|-------------------------|-------|
| Análise Aproximada | | C | 0,164 | Zn | 51,48 |
| Umidade | 0,62 | Al | 0,206 | Pb | 0,22 |
| Cinzas | 4,78 | As | 0,001 | Fe | 6,33 |
| Material volátil | 66,64 | Cd | 0,001 | Cr | 0,03 |
| Carbono Fixo | 27,96 | Cr | 0,523 | Cu | 0,55 |
| Última análise | | Cu | 0,288 | Ni | 0,03 |
| C | 83,87 | Fe | 96,217 | As | 0,02 |
| H | 7,09 | Pb | 0,001 | Mg | 0,76 |
| N | 0,24 | Mg | 0,058 | Na | 0,50 |
| S | 1,23 | Mn | 0,416 | K | 0,01 |
| O | 2,17 | Mi | 0,167 | MgO | 0,36 |
| Poder Calorífico | | K | 0,012 | Sn | 0,03 |
| PCS (MJ/kg) | 37,8 | Si | 0,293 | Si | 6,85 |
| Análise Elementar (como óxidos) | | Na | 0,776 | Cd | 0,05 |
| Zn | 1,52 | Zn | 0,106 | C | 32,20 |
| Ca | 0,378 | Sn | 0,006 | | |
| Fé | 0,321 | S | 0,764 | | |
| Cl | 0,149 | | | | |
| Cr | 0,0097 | | | | |
| F | 0,001 | | | | |
| Cd | 0,0006 | | | | |
| Pb | 0,0065 | | | | |

Fonte: Rubber Manufactures Association (2002).

A experiência na queima de TDF tem geralmente sido feita em queimadores tipo ciclones de caldeiras, em combustores de leito-fluidizado e em fornos de cimento e fábricas de papel e celulose. Em pelo menos um caso, no entanto, uma caldeira de carvão pulverizado foi modificada para queimar pneus inteiros com carvão. Estudos das emissões da queima de TDF + carvão têm geralmente focado em SO₂, NO_x, CO, CO₂ e PAH. Em uma caldeira com queimador-ciclone de 150 MW da *Owensboro Municipal Utilities (OMU), Elmer Smith Station's Unit 1* foi conduzido um teste de queima de 200 t de TDF com carvão de 25,4 mm de tamanho em setembro de 1997. Após este teste a empresa contratou duas companhias privadas localizadas num raio de 121 km da fábrica, para cortar pneus coletados na própria região, e transformá-los em TDF. Um grande teste com TDF foi conduzido de janeiro a março de 1999. Testes de combustão de carvão + TDF + coque de petróleo também foram conduzidos. A proximidade da fábrica é um ponto muito importante para a viabilidade econômica do uso de combustíveis alternativos como o TDF. Então, a OMU contratou vendedores locais para suprir a demanda de TDF a preços com entrega, de 55 a 65 centavos de dólar por MMBtu (MMBtu=milhão de Btu= 1,055 GJ).

A quantidade média de TDF usado pela *Smith* foi de até 28 t/dia. Calculando as unidades usadas planejadas e não-planejadas, traduz-se num total de 952.000 pneus anualmente, acima de um terço da produção de pneus usados do estado de Kentucky (*Hower et al., 2001*).

Nos fornos de via seca, os pneus podem ser alimentados em pedaços e moídos, que podem ser introduzidos com o carvão pulverizado ou por um sistema de alimentação separado, ou ainda inteiro, por uma porta em forma de pêndulo, colocada na parede do forno (*Constans et alli, 1997*).

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam sistemas de alimentação de pneus inteiros para fornos de cimento. As Fig. 4.1 e 4.2 são sistemas instalados pela *ERAtch -TMI Systems – A Division of Tire Management Inc.* e a Fig. 4.3 mostra o sistema instalado pela *CADENCE – Environmental Energy Inc.*, ambos em indústrias de cimento nos Estados Unidos.



Figura 4.1- Sistema de introdução no meio do forno
Fonte: ERAtch - TMI Systems



Figura 4.2- Instalação de válvula pêndulo no meio do forno Fonte:ERAtch - TMI Systems

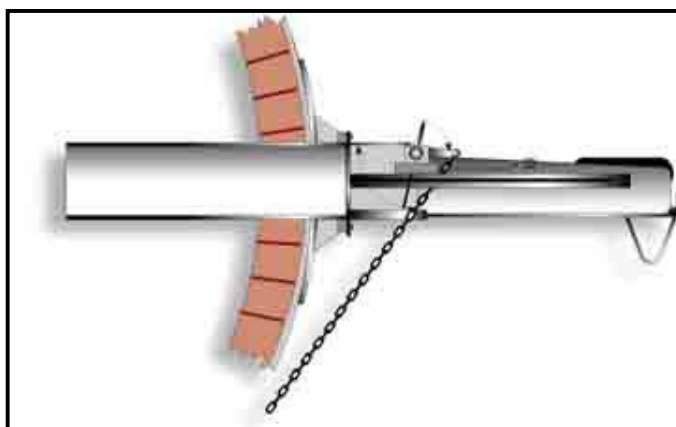


Figura 4.3. Sistema de Alimentação de pneus no forno
Fonte: CADENCE – Environmental Energy Inc.

4.2. COQUE DE PETRÓLEO EM FORNOS DE CIMENTO

Segundo a ABCP, a indústria de cimento é o segundo maior consumidor de coque de petróleo como combustível, tanto puro quanto misturado a outros combustíveis (carvão mineral ou óleo pesado em proporções diversas).

Os consumidores de coque de petróleo podem ser divididos em dois grupos: os que o utilizam para fins não energéticos e os para fins energéticos. O uso para fins não energéticos refere-se à utilização do produto como fonte de carbono, principalmente para fábricas de eletrodos. Para fins energéticos, seu uso está associado à utilização do produto como combustível, principalmente em refinarias, cimenteiras, indústria de dióxido de titânio, indústria metalúrgica e termelétricas.

O coque de petróleo vem sendo consumido pela indústria de cimento mundial desde os anos 80. Inicialmente, serviu para melhorar as características do carvão mineral. Já no final da década de 90, com o desenvolvimento de queimadores especiais, passou a combustível principal, chegando em muitos casos, a representar 100% do consumo térmico dos fornos.

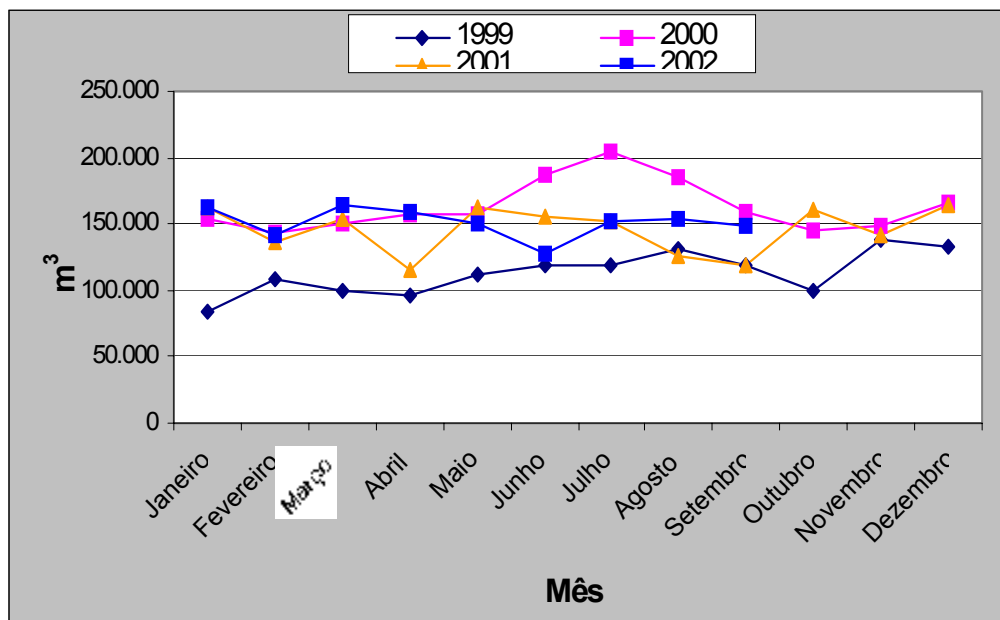
O coque despertou interesse como combustível por ter características similares e, em alguns casos, até mais vantajosas quando comparado ao carvão mineral. Características como maior poder calorífico, menor teor de cinzas e preço competitivo incentivaram a pesquisa e o avanço da tecnologia para a queima deste combustível.

As desvantagens inicialmente encontradas no uso do coque de petróleo como combustível foram o baixo teor de material volátil, fato que obrigou o desenvolvimento de tecnologia de moagem específica e de queimadores adequados, e o teor de enxofre, que exigiu o desenvolvimento de novas

composições químicas para o cru, que não provocassem formação de colagens nos fornos e que mantivessem as emissões atmosféricas dentro dos níveis estipulados por lei.

No processo de fabricação do cimento o uso de coque de petróleo se refere à etapa de calcinação, que demanda grande quantidade de energia térmica, conseguida pela queima de expressiva quantidade de combustível.

Segundo a ABCP, no Brasil o coque de petróleo é responsável por aproximadamente 85% da energia térmica da indústria de cimento. A Figura 4.4 mostra o crescimento da produção de coque nas refinarias brasileiras.



Fonte: ANP/Superintendência de Assuntos Estratégicos

Figura 4.4- Produção Mensal de Coque (m³) nas Refinarias Nacionais

Em outros países, o coque de petróleo também assume posição importante na indústria de cimento. Por exemplo, na Espanha responde por 88%; na Turquia 70%; na Itália 45%; França 30%; México 20%; EUA 15%; Canadá 10%; Alemanha 10%; Japão 10% e Chile 10%. Em termos de quantidade absoluta consumida, em 2000 os EUA consumiram aproximadamente 3,5 milhões de toneladas; a Espanha 3,4 milhões de toneladas; Brasil 2,0 milhões; Canadá 1,7 milhões; Itália 1,6 milhões; Turquia 1,4 milhões e México 0,8 milhões de toneladas (ABCP, 2002).

O conteúdo de material volátil do coque de petróleo é muito baixo, resultado das etapas do refino, que removem as frações leves, componentes mais voláteis, do suprimento de óleo usado para produzir o coque.

Em torno de 40 a 60 por cento do enxofre do óleo cru permanece no coque, o que faz com que o conteúdo médio de enxofre deste subproduto das refinarias seja bastante alto.

Quanto à quantidade real de enxofre no coque que vai variar, isso depende do conteúdo de enxofre contido no óleo cru que entra na refinaria. O conteúdo de enxofre do *delayed coke* varia normalmente de quatro a oito por cento - muito maior que carvão de alto teor de enxofre. O coque de petróleo tem um baixo conteúdo de cinza e, a quantidade e composição das cinzas também dependem do óleo cru. Porém, areia e metais pesados, tais como vanádio e níquel, presentes no óleo cru aparecerão nas cinzas do coque de petróleo. Estes materiais podem causar problemas durante a combustão do coque de petróleo como combustível. Por exemplo, a presença de vanádio pode causar corrosão no queimador e no refratário (*Abdulally and Darling, 1998*).

Em geral, o coque como combustível combinado com carvão betuminoso possui as seguintes vantagens sobre o uso do carvão mineral:

- Moabilidade: O coque é mais fácil de moer que o carvão, resultando em um custo de moagem mais baixo e de menor manutenção.
- Poder calorífico: O poder calorífico do coque de petróleo é maior que 32.500 kJ/kg, comparado com o poder calorífico do carvão, em torno de 30.000 kJ/kg.
- Conteúdo de Cinzas: O baixo conteúdo de cinzas do coque resulta em baixos custos de tratamento dessas cinzas.

O níquel e o vanádio são metais não voláteis, que podem incorporar-se ao clínquer, resultando em mudança nas características do cimento. Por exemplo, o níquel na forma de NiO, em determinada quantidade, pode estabilizar o cristal de alita, o que acarretaria em um aumento na resistência inicial do cimento. O vanádio, na forma de V₂O₅ aumenta a hidraulicidade da alita, porém, altas concentrações podem afetar a moabilidade do clínquer resultante. Os altos níveis de V₂O₅ também podem deteriorar o revestimento do forno em alguns casos.

Cunningham et. al.(1998) descrevem as modificações feitas em uma fábrica de cimento Irlandesa *Irish Cement Ltd (ICL)*, localizada na cidade de Limerick, na tentativa de reduzir seus custos de produção, a qual passou a queimar coque de petróleo no forno tipo ILC-E. A substituição máxima de combustível tradicional por coque de petróleo foi determinada pelo aumento na circulação de enxofre no forno, e isto depende do conteúdo de enxofre do coque de petróleo.

Quando foi usado coque de petróleo com 4% de enxofre, a proporção máxima de coque na mistura de combustíveis foi baseada em 70%.

Durante uma parada programada em fevereiro de 1997, algumas modificações foram feitas nos equipamentos para permitir a queima de 100% de coque de petróleo. A substituição do ventilador de ar primário por um ventilador de alta pressão (250 mbar), a modificação do queimador para queimar baixa quantidade de ar primário com alta pressão, adaptado para queima de coque de petróleo e a modificação do duto de material e da extensão da bandeja para o terceiro estágio de modo a garantir uma distribuição uniforme da matéria sobre a seção transversal do duto do forno para o pré-aquecedor, foram algumas das mudanças realizadas para permitir a queima de 100% de coque.

Capítulo 5

Efeitos das adições de alguns elementos na qualidade do clínquer e do cimento produzidos

O comportamento dos cimentos produzidos com o uso de resíduos industriais e combustíveis alternativos é objeto de estudo deste trabalho. Neste capítulo serão apresentados alguns resultados de experiências realizadas visando-se verificar a influência dos elementos secundários e elementos traços no tempo de pega, na hidratação e na resistência do cimento, bem como no processo de produção do clínquer. Vários autores da literatura mundial serão citados e suas experiências serão comparadas, a fim de comprovar que os resultados obtidos dependem de vários fatores durante a realização do processo, desde a qualidade da matéria-prima, até as condições internas do forno, assim como a variação da temperatura, o tempo de resfriamento do material, a quantidade de elemento adicionada, dentre outros. Devido a essas variações, pode-se concluir que o co-processamento de resíduos e o uso de combustíveis alternativos demandam um monitoramento minucioso e completo do processo, desde a escolha da matéria-prima original até a moagem do clínquer.

Com o esforço contínuo das indústrias de cimento para diminuir custos de produção, o uso de matérias-primas secundárias na mistura de cru, assim como de resíduos industriais como combustíveis secundários alternativos, tem sido um caminho viável para se atingir tal objetivo. As restrições impostas para o descarte de resíduos tornam-se cada vez mais severas, exigindo soluções tecnológicas, factíveis economicamente para a destinação das milhares de toneladas geradas anualmente, e também do passivo ambiental existente. O co-processamento de resíduos industriais tem permitido reduzir parte do problema de disposição dos mesmos, nos casos em que esses se adaptem bem à destruição em fornos rotativos de clínquer. Pode-se obter com o co-processamento muitas vantagens de ordem técnica e econômica sem sacrificar a qualidade do cimento. Vale dizer que muitas indústrias cimenteiras até recebem dividendos por eliminar tais subprodutos em seus fornos, diminuindo os custos relacionados com as fontes de energia.

A principal preocupação com o uso de matérias-primas secundárias e de combustíveis derivados de resíduos industriais é a incorporação de elementos traços no clínquer e seus efeitos no

desempenho do cimento. Os efeitos dependem do tipo de elementos traços contidos no cru e no combustível, seu nível de concentração e das condições de operação do forno.

Diferentes tipos de resíduos industriais têm sido utilizados na fabricação de cimento, sejam como substitutos das matérias-primas, sejam como substitutos dos combustíveis tradicionais. Podem ser citados como exemplos o uso de alcatrão, borra de re-refino de óleo lubrificantes, cinzas volantes, moinha de carbono, pneus, raspas de pneus, resíduos de alto-forno, rejeito carbonoso, solventes, borras de tintas, dentre outros (*Santi, 1997*).

Muitas indústrias em outros países já vêm utilizando raspas de pneus como combustível alternativo, mas deve-se levar em consideração a quantidade de metais pesados presentes, em especial o zinco, neste material. Resíduos urbanos são outros produtos que podem vir a despontar como fonte alternativa de energia.

A adição de combustíveis alternativos derivados de resíduos no processo de queima do clínquer pode modificar a composição mineralógica do cimento e suas propriedades. A absorção de determinados constituintes pode comprometer o tempo de pega e a resistência do cimento.

Além disso, deve-se atentar à questão ambiental. A poeira do forno, quando oriunda da queima desses combustíveis derivados de resíduos, pode conter compostos tóxicos que levariam à poluição atmosférica.

No entanto, havendo um estudo para a aplicação de cada tipo de resíduo, pode-se chegar a resultados ambientalmente aceitáveis e financeiramente viáveis. E ainda atender às exigências do mercado mundial, que visa o uso de matérias-primas alternativas com o intuito de conter o uso de recursos naturais não-renováveis e que tende a recuperar o potencial energético dos resíduos. E como benefício pode-se, em alguns casos, aumentar a eficiência do processo, produzir misturas de cru mais reativas, produzir cimentos de melhor qualidade e reduzir as emissões de CO₂.

5.1. DEFINIÇÕES GERAIS

Para estudar o uso de resíduos industriais na fabricação de cimento e, assim, relacionar os seus efeitos ao tipo e às concentrações dos elementos traços e dos elementos secundários, é preciso primeiramente conhecer quais são os tipos de elementos encontrados na fabricação do cimento.

5.1.1. ELEMENTOS PRINCIPAIS

De acordo com *Bhatty (1995)*, os elementos presentes em maior quantidade (> 5%) no clínquer do cimento são chamados elementos principais ou elementos maiores. São eles o Cálcio (Ca), o Silício (Si), o Alumínio (Al), o Ferro (Fe) e o Oxigênio (O). O Carbono (C) e o Nitrogênio (N), por sua abundância na matéria-prima e na atmosfera da terra respectivamente, também podem ser considerados elementos principais.

Nas análises do clínquer e do cimento, Ca, Si, Al e Fe aparecem na forma de óxidos (CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃). Porém eles existem eventualmente como compostos mais complexos, cujas fórmulas aproximadas, também conhecidas como fases do clínquer, são: silicato tricálcico 3CaO·SiO₂ ou C₃S; silicato dicálcico 2CaO·SiO₂ ou C₂S; aluminato tricálcico 3CaO·Al₂O₃ ou C₃A e aluminoferrato tetracálcico 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ ou C₄AF.

Como o papel dos elementos principais é bem conhecido, far-se-á aqui apenas um breve resumo da presença destes elementos no cimento.

O cálcio é um elemento essencial do cimento, o qual vem da decomposição de matérias-primas primárias, tais como calcário ou gesso. O silício é derivado da areia sílica ou da argila, xisto ou sedimentos, os quais são também fontes de alumínio e ferro na matéria-prima. O ferro às vezes deriva de minério de ferro e é adicionado separadamente se a mistura de cru é deficiente em ferro. O alumínio pode ser originado da bauxita ou outras fontes, também adicionado separadamente quando a mistura de cru for deficiente em alumínio.

Materiais auxiliares, tais como cinzas volantes (*fly ash*) e escória de alto forno principalmente, são também muitas vezes adicionadas como substitutos.

A mistura de matérias-primas moídas contendo os elementos principais em proporções requeridas é queimada em um forno rotativo a 1450°C, quando tais constituintes são completamente oxidados e formam soluções sólidas estáveis, que são as fases do clínquer descritas anteriormente.

O C_3S é chamado de alita e o C_2S de belita. Depois de passar pelo resfriamento, o clínquer é moído juntamente com o gesso (podendo a porcentagem deste chegar a até 5%) e outros constituintes (escória de alto-forno, cinzas volantes, pedra calcária e outros) acima de $350 \text{ m}^2/\text{kg}$ de finura de Blaine, para se obter o Cimento Portland.

Devido às variações de composição química das matérias-primas, o grau de homogeneização conseguido com o material moído (cru ou pasta), a temperatura de queima dos materiais no forno, seu resfriamento, tipo de forno, tipos e quantidade de adições, podem ser obtidos produtos com qualidades distintas, criando assim os vários tipos de cimento conhecidos comercialmente e descritos no Capítulo 2.

5.1.2. ELEMENTOS MENORES

Os quatro elementos menores, sódio (Na), potássio (K), magnésio (Mg) e enxofre (S), os quais aparecem praticamente em todos os clínqueres comerciais com concentração de 1 a 5%, são representados nas análises químicas sob a forma de óxidos: Na_2O , K_2O , MgO e SO_3 .

5.1.3. ELEMENTOS SECUNDÁRIOS

Outros constituintes diferentes dos elementos principais e dos elementos menores podem ser considerados secundários com relação à fabricação de cimento. Os níveis de concentração dos elementos secundários ficam sempre abaixo de 1% e são caracterizados com base na frequência em que ocorrem na mistura de matéria-prima.

5.1.4. ELEMENTOS TRAÇOS

Os elementos que ocorrem em níveis de concentração menores que 0,02% cada são considerados traços. Elementos que apresentam níveis menores que 100 ppm também são classificados como traços. Os resíduos industriais usados como matéria-prima e combustível em fábricas de cimento contém pequenas quantidades ou traços de elementos, tais como P, Cl, Cr, Cu, Zn e Pb, que influenciam na fabricação e qualidade do cimento.

Por causa de seus níveis de concentração extremamente pequenos, parece improvável que a presença de traços possa ter algum efeito significativo na fabricação do cimento. Porém, se suas concentrações forem aumentadas além de certos níveis, os efeitos podem mudar

significativamente. Alguns autores, como *Shirasak, et al.(1996)*, investigaram a influência dos traços sob diferentes atmosferas de queima e temperaturas, na composição da estrutura e textura dos minerais do clínquer, para esclarecer o papel dos elementos de 100 a 1000 ppm contidos no cru.

5.2. FONTES DE ELEMENTOS SECUNDÁRIOS E ELEMENTOS TRAÇOS

As matérias-primas e o combustível primário são fontes de elementos secundários e de traços. Outra fonte importante destes elementos são as matérias-primas secundárias, como escória de alto-forno, cinza volante (*fly ash*), areia sílica, óxido de ferro, bauxita e resíduos de catalizadores. Alguns subprodutos industriais, como coque de petróleo, pneus usados, resíduos de óleos, lubrificantes, resíduos de solventes, que substituem parcialmente ou quase integralmente o combustível primário do forno, também são importantes fontes de elementos secundários e de traços.

Apesar da escória de alto-forno ser usada em grande quantidade, o nível de uso pode ser limitado devido ao seu conteúdo de óxido de magnésio (MgO), particularmente se o nível de MgO já for alto em outra matéria-prima. A bauxita é apontada por conter óxido de titânio (Ti₂O) e óxido de cromo (Cr₂O₃). O minério de ferro geralmente contém cromo, arsênio, cádmio e tálio. Estes metais podem causar conseqüências ambientais adversas por causa de sua toxicidade característica (*Bhatty, 1995*).

O carvão mineral, um dos combustíveis para fornos de cimento, contém enxofre e cloro. Em alguns carvões, o enxofre está presente em até 6% em peso. O coque de petróleo, também usado como combustível, pode conter até 5% de enxofre e 0,6% de óxido de vanádio, vindo a contribuir para o aumento dos níveis desses elementos no clínquer. Os pneus têm um conteúdo de zinco de 1,2 a 2,6%. No entanto, se os pneus substituem 10% do combustível primário, resultará em um aumento no conteúdo de óxido de zinco (ZnO) no clínquer, de apenas 0,03% (*Sprung, 1992*).

Fontes adicionais de componentes secundários podem ser os refratários, as correntes e os moinhos. O desgaste de um revestimento refratário à base de tijolo de cromo pode entrar na mistura de cru no forno e incorporar uma quantidade detectável de cromo no clínquer. Em parte por esta razão, mas principalmente por problemas com a disposição segura, o uso de tijolos refratários contendo cromo está sendo evitado na maior parte do mundo (*Moir and Glasser, 1992*).

5.3. LIMITES PARA A INCORPORAÇÃO DE ELEMENTOS SECUNDÁRIOS NO CLÍNQUER

O uso de resíduos industriais incluindo pneus inservíveis, resíduos oleosos, resíduos plásticos, lamas de metais não-ferrosos e resíduos de moldes de areia como matéria-prima e combustíveis alternativos em fábricas de cimento tem sido considerado como o ponto de partida para a proteção ambiental e a reciclagem de recursos. E a tendência é que este uso venha a aumentar no futuro.

Shirasaka et al. (1996) fizeram experiências com alguns tipos de resíduos. Os elementos principais encontrados nos resíduos utilizados foram P_2O_5 , Cr, Cu, Zn e Pb, além de Cl em resíduos plásticos e resíduos urbanos. A Tabela 5.1 mostra exemplos de resíduos usados como matéria-prima alternativa e combustível, na indústria de cimento, e o conteúdo dos principais elementos menores contidos em cada um dos resíduos.

Tabela 5. 1– Tipos e quantidades de resíduos usados como matéria-prima e combustível alternativos na fabricação de cimento.

| Tipos de resíduos | Origem | Conteúdo dos principais elementos menores | Quantidade de uso (kg/t-Clínquer) |
|--|--|---|-----------------------------------|
| Lama de esgoto | Materiais precipitados em instalações de tratamento de esgoto. | P_2O_5 – 0,4% | 50 |
| Escória de alto-forno | Material separado dos metais fundidos em usinas de aço. | TiO_2 < 3% MnO < 2% | 50 |
| Cinzas volantes de carvão (<i>fly-ash</i>) | Cinzas retiradas de gases de exaustão de caldeiras movidas a carvão, de instalações de energia elétrica. | P_2O_5 < 3% TiO_2 < 3,5% | 80 |
| Cinzas de carvão | Cinzas precipitadas em incineradores, movidos a carvão, de instalações de energia elétrica. | Cu – 511 ppm | 2 |
| Lama de precipitador elétrico | Material precipitado em precipitador elétrico de instalações de energia elétrica. | Cu – 214-485 ppm | 1 |
| Borra oleosa | Material precipitado de tanques de óleo cru e pesado. | Cr – 16-398 ppm Pb – 8-937 ppm | 1 |
| Resíduos de pneus | Aço de pneus radiais de automóveis. | Zn – 1-1,6% | 5 |
| Resíduos plásticos | Plásticos, incluindo polietileno, polipropileno e poliestireno | Cl – 3000 ppm | 0,01 |
| Resíduos urbanos | Lixo e resíduos de cidades. | Cl – 1,1% Pb – 120 ppm | 0 |
| Cinzas de incineradores de resíduos urbanos | Cinzas de incineradores de instalações de incineração de resíduos urbanos. | Cr – 2000 ppm Cl – 5,0-10,6% | 0 |

Fonte: *Shirasaka et al. (1996)*

As condições de queima do forno experimental foram adequadas para uma aproximação das condições reais, com atmosferas de oxidação e redução. Os autores chegaram a algumas conclusões interessantes:

- 1º) A quantidade de P e Cr no clínquer não foi alterada significativamente, independente da atmosfera do forno e da temperatura. A quantidade diminuiu no máximo 10% à temperatura de 1600 °C.
- 2º) A quantidade de Cu, Zn e Pb diminuiu com o aumento da temperatura sob ambas as condições de queima; no entanto, a tendência à diminuição foi mais pronunciada sob condições de redução.
- 3º) Sob condições de oxidação, a quantidade de Pb começou a diminuir rapidamente a partir de 800°C, e a quantidade de Pb no clínquer reduziu para 1/5 da quantidade de Pb na matéria-prima, à temperatura de 1200 °C.
- 4º) A diminuição na quantidade de Zn foi relativamente gradual, particularmente entre 1200 e 1600°C e até 2/3 do Zn da matéria-prima permaneceu no clínquer.
- 5º) O cobre mostrou uma rápida diminuição entre 1200 e 1600 °C e 2/3 do conteúdo de cobre da matéria-prima permaneceu no clínquer à temperatura de 1600 °C, em uma atmosfera de oxidação.
- 6º) Queimando em uma atmosfera de redução, produziram-se elementos mais voláteis do que sob condições de oxidação.
- 7º) Esta tendência foi particularmente forte no Zn e a quantidade no clínquer foi menor que 1/10 da quantidade na matéria-prima.
- 8º) O Pb também demonstrou um alto grau de volatilidade, tal como o Zn.
- 9º) A volatilização do cobre sob uma atmosfera de redução foi similar à volatilização sob uma atmosfera de oxidação e 2/3 do conteúdo na matéria-prima, permaneceu no clínquer à temperatura de 1400 °C.
- 10º) O Zn e o Pb foram mais voláteis que o Cr, por 3 razões:
 - a) a pressão do vapor dos elementos à temperatura de queima do clínquer é alta;
 - b) os elementos possuem raios iônicos maiores, de 0,71 Å e 1,24 Å respectivamente, do que o de Ca^{2+} (0,99 Å) e Fe^{3+} (0,64 Å) respectivamente.

c) Os elementos não podem substituir Ca^{2+} e Fe^{3+} porque são facilmente reduzidos a metal sob condições de redução.

11º) Entretanto, o P é considerado de difícil volatilização porque P^{5+} substitui Si^{4+} e Al^{3+} , assim como o Cr^{3+} , e é incorporado no clínquer, criando uma estrutura estável, apesar da alta pressão do vapor na região de alta temperatura.

12º) O raio iônico de P^{5+} (0,35 Å), menor que o do Si^{4+} (0,41 Å), suporta a formação da coordenação estrutural estável do oxigênio.

13º) Ao contrário, a quantidade de Cu no clínquer foi reduzida para 75% e 50% da matéria-prima sob condições de oxidação e redução respectivamente, apesar da baixa pressão do vapor.

14º) O Cl é facilmente volatilizado, mesmo em baixas temperaturas. A volatilidade às temperaturas de 1450, 1500 e 1550 °C é de 99,8%, 99,9% e 100% respectivamente.

15º) Volatilizado, o Cl forma compostos com baixo ponto de fusão, incluindo KCl, Na_2SO_4 e K_2SO_4 , que aderem à parede interna do forno, formando colagens, em condições encontradas em fornos comerciais.

16º) *Shirasaka et al. (1996)* consideraram ainda que o Cu, Zn e o Pb circulam através do sistema do forno pela repetição de volatilização e condensação, e são gradualmente incorporados no clínquer.

A Tabela 5.2 mostra a variação da concentração de vários elementos menores encontrados em clínqueres de Cimento Portland (estatisticamente encontrados em 200 clínqueres e dados em ppm).

Tabela 5. 2 – Quantidade de elementos menores em clínqueres de Cimento Portland e após teste de lixiviação

| Elemento | Concentração no Cimento (ppm) | Concentração na solução após lixiviação (µg/l) | Limiar de detecção | Limites legais |
|----------|-------------------------------|--|--------------------|----------------|
| Mn | 107/922 | <1 | 1 | 50 |
| As | 13/117 | <1 | 1 | 50 |
| Cd | 0,1/1,7 | 0,7 | 0,1 | 5 |
| Cr | 60/155 | 21 | 1 | 50 |
| Hg | 0,03/0,1 | <0,5 | 0,5 | 1 |
| Ni | 18/49 | <1 | 1 | 50 |
| Pb | 8,7/171 | 5 | 1 | 50 |
| Zn | 21/290 | 7 | 2 | 5000 |

Fonte: Murat and Sorrentino (1996)

A Tabela 5.3 mostra a porcentagem da fixação para um dado elemento (razão entre a quantidade de elemento restante no clínquer sobre a quantidade do mesmo elemento na matéria-prima, levando-se em conta a perda ao fogo).

Tabela 5. 3– Eficiência de Retenção para o Cimento Portland (CP) e Cimento Cálcio-aluminato (CA)

| Cimento | CP | CP | CP | CP | CA | CA | CA | CA |
|--------------|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Adição | Cd | Pb | Cr | Zn | Cd | Pb | Cr | Zn |
| % de fixação | 22% | 0% | 84% | 53% | 48% | 53% | 74% | 28% |

Fonte: *Murat and Sorrentino (1996)*.

Parte dos metais introduzidos com a matéria-prima é incorporada no clínquer, outra parte é liberada como poeira do forno (*Cement Kiln Dust - CKD*). Os metais mais voláteis (mercúrio, selênio, tálio, cádmio, chumbo, antimônio) ficam concentrados na poeira do forno, enquanto que outros, menos voláteis (cromo, níquel, berílio, bário, arsênio, prata) ficam concentrados no cimento.

Murat and Sorrentino (1996) fizeram uma experiência para determinar os efeitos na composição e propriedades do clínquer e do cimento, quando introduzidos alguns metais no cru do cimento. Na Tabela 5.4 são mostradas as composições mineralógicas determinadas por difração raio X e SEM. Nas últimas colunas estão anotados, qualitativamente, o tempo de pega e a resistência à compressão em 24 horas, dos cimentos (os sinais -, 0, +, significam respectivamente, mais curto, equivalente e mais longo tempo de pega que o cimento padrão e menor, equivalente ou maior resistência que a do cimento padrão). As fases X e Y que aparecem na Tabela 5.4 são, respectivamente, um composto de CdO e CaO (X) e um composto de CdO e FeO (Y).

Tabela 5. 4– Composição mineralógica e propriedades do Cimento Portland e do Cimento Cálcio-aluminato contendo Cd, Pb, Cr e Zn

| Cimento | Elementos adicionados | Composição Mineralógica | Tempo de Pega | Resistência após 24 horas |
|---------|-----------------------|---|---------------|---------------------------|
| CP | Cd | C ₃ S/C ₂ S/aluminato/ferrita/X | - | - |
| CP | Pb | C ₃ S/C ₂ S/ferrita/C ₃ A | - | - |
| CP | Cr | C ₃ S/C ₂ S/C ₃ A/ferrita | + | + |
| CP | Zn | C ₃ S/C ₁₁ A ₇ CaCl ₂ /ferrita/ZnO | - | - |
| CCA | Cd | CA/C ₁₁ A ₇ CaCl ₂ /C ₂ AS/ferrita/Y | - | 0 |
| CCA | Pb | C ₁₁ A ₇ CaCl ₂ /C ₂ AS/ferrita/PbO | 0 | 0 |
| CCA | Cr | CA/C ₂ AS/C ₁₁ A ₇ CaCl ₂ ferrita | - | 0 |
| CCA | Zn | C ₁₁ A ₇ CaCl ₂ /C ₂ AS/ferrita/Aluminato de Zn | 0 | - |

Fonte: *Murat and Sorrentino (1996)*

Espinosa et al. (2000) concluíram em seus trabalhos que 97% do níquel introduzido como matéria-prima do cimento fica retido no clínquer.

Ainda segundo *Espinosa et al. (2000)*, aproximadamente 80% em peso do material condensado no resfriador, em suas experiências, era composto por clorados de potássio e sódio, e o conteúdo médio de tálio observado na análise química foi de 3,3% em peso. Eles observaram ainda que quase todo tálio evapora durante o processo de clínquerização e fica retido no sistema de tratamento de gás.

De acordo com a Regulamentação Francesa de 10/10/96, relativa à incineração e co-processamento de resíduos, os limites, em fábricas de cimento, para a introdução de metais no forno são:

- 10 mg/kg de mercúrio (Hg);
- 100 mg/kg para a soma de conteúdos em cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e tálio (Tl);
- 2.500 mg/kg para a soma de conteúdos em antimônio (Sb), arsênico (As), chumbo (Pb), cromo (Cr), cobalto (Co), níquel (Ni), vanádio (V), estanho (Sn), telúrio (Te) e selênio (Se).

A Resolução Francesa determina ainda os limites para emissões de metais, conforme Tabela 5.5.

Tabela 5. 5 – Padrões de emissões de metais segundo a Legislação Francesa

| Parâmetro | Valor |
|--|------------------------|
| Cádmio e seus compostos, expressados em (Cd) assim como o tálio e seus compostos, expressados em (Tl) | 0,05 mg/m ³ |
| Mercúrio e seus compostos, expressados em (Hg) | 0,05 mg/m ³ |
| A soma dos outros metais Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V+Sn+Se+Te) | 0,5 mg/m ³ |
| A soma dos outros metais (Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V+Sn+Se+Te) bem como zinco e seus compostos, expressados em (Zn) | 5 mg/m ³ |

Fonte: Resolução Normativa NOR: ENVP9650340A – Governo da França – 1996.

5.4. EFEITOS DOS ELEMENTOS NA ESTRUTURA DO CLÍNQUER E NO CIMENTO

5.4.1. LÍTIO

O lítio (Li) é encontrado em alguns resíduos, tais como lubrificantes usados, mas ocorre apenas em traços na alimentação do cru do forno e em combustíveis comuns. O lítio tende a formar um óxido relativamente não volátil (Li_2O) nas temperaturas elevadas do forno. A presença de Li_2O perturba o curso do processo de queima durante o qual a cal é dissolvida na fase líquida e resulta em alta reatividade. Como um efeito negativo, Li_2O também inibe a conversão de C_2S para C_3S . Os efeitos são mais pronunciados com o Li_2O comparado ao Na_2O e K_2O (*Bhatty, 1995*).

Matusinovic and Vrbos (1993) afirmaram que sais de lítio aceleram a pega do Cimento Cálcio-aluminato, no entanto nada foi citado a respeito do Cimento Portland em seu trabalho.

5.4.2. MAGNÉSIO

Bhatty (1995), em seu trabalho, afirma que o magnésio no Cimento Portland é derivado principalmente do carbonato de magnésio presente no calcário na forma de dolomita $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, enquanto que pequenas quantidades vêm da argila ou da diopsida. Se presente em pequenas quantidades, o magnésio melhora a queimabilidade do clínquer. O comportamento do MgO na formação do clínquer depende principalmente da taxa de resfriamento, que deve ser elevada, a fim de evitar a formação de cristais de periclase. A presença de grandes cristais de periclase no cimento diminui as reações com a água para formar $\text{Mg}(\text{OH})_2$ expansivo e pode levar à expansão destrutiva do concreto. Por esse motivo não é recomendável que exista mais de 2% de MgO no clínquer. Soluções de sais de magnésio (sulfatos e clorados) são agressivos para o concreto e reagem com a fase do hidróxido de cálcio para formar sais básicos. As reações são expansivas e podem levar à deterioração do concreto.

5.4.3. BÁRIO

O bário (Ba) ocorre em uma variedade de formas no calcário, principalmente como barrita (BaSO_4). Também pode ocorrer em sedimentos argilosos em quantidades significativas.

Bhatty (1995) relatou uma diminuição na temperatura de clinquerização de 1450 para 1400°C e um aumento na taxa de produção de clínquer de 8,2 para 9 t/h, quando usou mistura

de cru contendo grandes quantidades de bário. Também notou uma melhora na composição mineralógica do clínquer resultante. O Ba substitui o Ca em todas as fases do clínquer, exceto para a fase de ferrato. A concentração ótima de bário está entre 0,3 e 0,5%, preferencialmente para clínqueres contendo menos fluxo (módulo sílica >3,0) e níveis maiores de C₂S.

De acordo com vários estudos, o Ba também parece ser um ativador eficaz da hidráulidade e resistência. A resistência obtida pelo Ba incorporado aos clínqueres é de 10 a 20% maior que do clínquer regular de todas as idades, testadas em idênticas condições.

5.4.4. BORO

O boro (B) é geralmente encontrado em traços (até 3 ppm) na maioria das matérias-primas do cimento, particularmente naquelas contendo minério de ferro.

Bhatty (1995) afirmou que o B₂O₃ reage com C₃S para formar C₂S, C₅BS e cal livre (onde B é B₂O₃). O autor descreveu uma relação entre a eletronegatividade do boro e a viscosidade da fase líquida, e notou a similaridade entre boratos, fosfatos e sulfatos. O boro inibe a formação de C₃S e afeta a estabilidade das outras fases principais do clínquer. Na presença de boro o C₃S se decompõe para estabilizar-se como C₂S. Também afirmou que apesar do B₂O₃ não ser uma adição útil para a formação regular da alita no clínquer, requerida para o desenvolvimento das primeiras resistências, pode ser usado como mineralizador para clínqueres ricos em belita.

Moir and Glasser (1992) confirmam que presença de B₂O₃, inibe a formação de C₃S. Tais observações indicam que o B₂O₃ é um forte retardador da hidratação do cimento.

5.4.5. TÁLIO

O tálio (Tl) é encontrado apenas em traços na matéria-prima; sua concentração típica no carvão mineral é de 1,1 ppm. O tálio também é encontrados algumas vezes em cinzas volantes do carvão. Embora o tálio ocorra em traços na alimentação do cru, ele é o elemento mais volátil, depois do mercúrio, no forno (ponto de fusão = 303 °C), e é mais provável concentrar-se na poeira do forno.

G. Kirchner (1986) mostrou que o tálio forma um intenso ciclo interno que tende a um equilíbrio de sua concentração. Este equilíbrio entre o tálio presente na matéria-prima e o ciclo interno formado nos pré-aquecedores é mantido pela emissão de compostos de tálio junto com a poeira do forno. Para efeitos de comparação, a quantidade de tálio presente no ciclo interno é

aproximadamente 1400 vezes maior que a emitida na poeira quando no estado de equilíbrio, sempre em mg de tálio por kg de clínquer, de acordo com o caso particular estudado por *G. Kirchner (1986)*. A concentração do tálio no ciclo interno e nas emissões será constante para tempos longos de operação do forno.

5.4.6. CHUMBO

O chumbo pode estar presente em quantidades traços na matéria-prima, principalmente na argila e no xisto. Pode estar presente em níveis apreciáveis em carvões, óleos usados, óleos lubrificantes e pneus.

Os compostos de chumbo são claramente voláteis e tendem a vaporizar-se no interior do sistema, saindo como finos que são coletados na poeira do forno.

Murat and Sorrentino (1996) afirmaram que muito pouco chumbo ficou retido no Cimento Portland. Uma pequena quantidade de $C_{12}A_7$ foi detectada, provavelmente estabilizada por íons cloreto. A belita é encontrada principalmente como inclusões isoladas no cristal de alita, e C_3A cristaliza de forma especial. Devido à presença de pequena quantidade deste elemento no clínquer, o efeito na hidratação e fixação é reduzido, e o tempo de pega é retardado. Já no cimento Cálcio-aluminato, o Pb é retido com uma melhor eficiência (53%). Segundo os autores, o resultado da micrografia mostrou a presença de gelenita, $C_{11}A_7CaCl_2$, aluminoferrita cálcica e óxido de chumbo. O chumbo foi encontrado principalmente como óxido, mas uma pequena quantidade ligou-se ao $C_{11}A_7CaCl_2$ e à gelenita. Apesar da quantidade de chumbo, o tempo de pega e o comportamento da resistência foram normais e apenas uma pequena quantidade de chumbo foi liberada após 1 mês de lixiviação.

Segundo *Krishnan et al. (1992)*, o chumbo mostra-se em compostos muito voláteis, formando ciclos no interior do processo, e deixando-o por meio da poeira do forno.

É provável que haja diferentes comportamentos para amostras de chumbo com diferentes estados de oxidação. Cimentos com alto teor de alumina absorvem melhor o chumbo.

Algumas pesquisas nos efeitos das adições de compostos de chumbo na propriedade de hidratação do cimento (*Bhatty and West, 1993*) mostraram que outras adições tais como compostos solúveis ($PbNO_3$: nível de 7.300 ppm) ou óxidos insolúveis (PbO : nível de 38.000 ppm) retardam substancialmente a hidratação da pasta, mas melhoram a trabalhabilidade. Os efeitos de retardação são mais pronunciados com óxidos. O tempo de pega inicial é aumentado com uma conseqüente perda na resistência inicial, mas aos 28 e 90 dias, as resistências são comparáveis ou melhores que

aquelas da pasta convencional. No entanto, o Pb parece não ter nenhum efeito adverso nas propriedades do cimento se presente abaixo de 70 ppm.

Em testes de adições de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em até 4% por peso, verificou-se que estas causam um aumento na liberação de calor inicial durante a hidratação do cimento, seguido pela retardação a longo prazo e rápida precipitação de compostos básicos coloidais gelatinosos de chumbo. Isto reveste a superfície dos grãos de cimento, formando uma camada de baixa permeabilidade que retarda a hidratação (*Asavapisit et al., 1997*).

5.4.7. FÓSFORO

O fósforo pode ser encontrado como fosfato no calcário e no xisto; também está presente em rochas sedimentares, areias e detritos de argila. O fósforo também ocorre em escória de alto-forno e cinzas volantes. O fosfato é encontrado em lama de esgoto, que é um substituto potencial do combustível do forno (*Moir and Glasser, 1992*).

Uma alta concentração de P_2O_5 decompõe o C_3S para C_2S formando cal livre. Em uma proporção correta e queima apropriada, um clínquer de qualidade pode ser produzido com a presença de P_2O_5 , mas a pega do cimento fica mais lenta (*Bhatty, 1995*).

Um nível apropriado de P_2O_5 no clínquer reduz os efeitos negativos do alcali nas propriedades de resistência do cimento. Nos clínqueres de cimento com conteúdos normais de Na_2O de 0,8%, a máxima resistência aos 28 dias foi alcançada ao nível de 1,0% de P_2O_5 .

5.4.8. ENXOFRE

O enxofre está presente freqüentemente em carvões e alguns óleos combustíveis; os sulfatos e sulfitos também estão presentes no calcário. Sedimentos argilosos também contêm sulfatos e sulfitos.

Com um aumento no conteúdo de sulfatos, os cristais de alita tornam-se maiores, e a transformação de belita na alita é progressivamente reduzida, devido à maior dificuldade de difusão no cristal. O tamanho dos cristais das fases de aluminato e ferrato é significativamente reduzido.

Bhatty (1995) relatou o desenvolvimento de um cimento rico em belita pelo uso de maiores conteúdos de sulfato de álcali nas matérias-primas; esse clínquer mostrou atividade hidráulica razoável que foi atribuída à presença de 0,6 a 0,8% de sulfato na belita. A taxa de resfriamento do clínquer não apresentou nenhum efeito significativo nas propriedades da resistência da pasta de

cimento resultante. Ao contrário, o sulfato no clínquer é não-reativo e não contribui necessariamente ao controle de pega ou ao endurecimento da pasta. Assim, até mesmo um clínquer de alto teor de sulfato pode requerer sulfato adicional, que geralmente vem do gesso moído com o clínquer para alcançar um controle adequado da pega. Isto, no entanto, depende do conteúdo de C_3A . Deve ser observado que sulfato em excesso no cimento pode levar a problemas de expansão no concreto.

Barbosa (1993) afirmou que o enxofre promove o crescimento do cristal de alita devido ao decréscimo da viscosidade e tensão superficial da fase intersticial, e ainda que o tempo de pega não é alterado, mas a resistência à compressão, aos 28 dias, diminui em amostras com alto teor de enxofre.

5.4.9. TITÂNIO

O TiO_2 é um material refratário (ponto de ebulição=2500-3000°C) e é essencialmente incorporado ao clínquer. Em baixos níveis, o efeito de Ti na fabricação do cimento é insignificante; níveis elevados, até 2%, podem melhorar a resistência à compressão do cimento.

Bhatty (1995) observou uma redução aguda na alita, com um igual ganho na fase da belita quando TiO_2 foi aumentado na mistura de cru; a variação no ferrato e aluminato não foi significativa. Também reporta que numa adição próxima de 1% de TiO_2 no cru ocorre uma redução na temperatura de fusão entre 50 e 100 °C.

Apesar de TiO_2 aumentar a hidraulicidade inicial da alita, o clínquer tem mostrado uma pega inicial lenta. No entanto, clínquer com 1% de TiO_2 tem aproximadamente maior resistência, em cerca de 20%, aos 3 e 90 dias.

5.4.10. ZIRCÔNIO

O Zircônio (Zr) é encontrado principalmente em minérios silicosos. Pode ser encontrado no clínquer sob a forma de ZrO_2 e Zr_2O_3 , sendo que o segundo modifica o tamanho e forma da alita, o tipo de cristal da belita e, por último, uma ligeira mudança na cor do clínquer (*Bhatty, 1995*).

Um efeito retardador significativo e uma subsequente diminuição na resistência para cimentos preparados com cru contendo ZrO também foi notado. No entanto, *Bhatty (1995)* também relatou que nos primeiros estudos de *Blaine et. al. (1966 apud Bhatty, 1995)* foi indicado que pequenas adições de ZrO melhoraram a resistência à compressão inicial do cimento. Devido à modificação na estrutura dos cristais, o óxido de Zircônio pode melhorar um pouco a moabilidade

do clínquer, mas, como foi citado, esta mudança nos cristais prejudica a resistência (*Kakali et al.,1997*).

5.4.11. VANÁDIO

O vanádio (V) pode ser encontrado no clínquer originado da queima do óleo pesado, do coque de petróleo e do resíduo de catalisadores. Também pode ocorrer na matéria-prima, calcário, argila e carvão.

No clínquer de cimento o vanádio está presente como V_2O_5 . Segundo *Bhatty (1995)*, 1% de V_2O_5 pode reduzir a cal livre no clínquer quando queimado a 1200°C.

A concentração de 1,5% de V_2O_5 pode aumentar as qualidades hidráulicas da alita, entretanto, grandes concentrações afetam a moabilidade do clínquer resultante, devido à diminuição da porosidade (*Kakali et al.,1997*).

5.4.12. CROMO

O clínquer de Cimento Portland retém uma grande quantidade de cromo (84%) presente na matéria-prima, fixando-o principalmente na alita e na belita. A presença do cromo faz o tempo de pega diminuir e aumenta a resistência inicial; entretanto, a literatura informa que a resistência do cimento é comprometida aos 28 dias pela presença deste metal. *Murat and Sorrentino (1996)* explicaram este fato devido a uma grande quantidade de cromo liberada na solução de lixiviação.

Também o cimento cálcio-aluminato retém cromo com boa eficiência (74%). O cromo parece concentrar-se no aluminato tricálcico e no ferro-aluminato-tetracálcico. Diferentemente do Cimento Portland, o tempo de pega é aumentado e a resistência não é modificada. Apesar da liberação de Cr na lixívia ser significativa, ela é muito menor que no Cimento Portland.

As formas mais estáveis de cromo são o Cr^{+3} e o Cr^{+6} , cuja formação está relacionada ao nível de oxigênio no forno. Grande quantidade de oxigênio forma compostos Cr^{+6} como cromatos, que são solúveis em água e afetam a hidratação da pasta. O cromo é conhecido por acelerar a hidratação e aumentar a resistência inicial da pasta do cimento. Enquanto isso, a trabalhabilidade e o tempo de pega inicial são reduzidos.

5.4.13. ZINCO

No clínquer de Cimento Portland, 53% de Zn é fixado nas fases usuais. Os cristais de alita aumentam de tamanho com as adições de ZnO. O ZnO retarda a pega e reduz a resistência, de acordo com os resultados encontrados por *Murat and Sorrentino (1996)*.

Este efeito é menor no cimento cálcio-aluminato, mas a sua resistência é menor que a encontrada no mesmo cimento sem zinco. Nos dois casos há pouca liberação de zinco na lixívia.

O zinco é um metal volátil e tende a ter sua concentração aumentada na poeira do forno (*Krishnan et al., 1992*). No trabalho de *Rossetti and Medici (1995)*, encontrou-se um resultado adverso daquele visto na literatura, isto é, o tempo de pega foi acelerado pela presença do cloreto e do óxido deste metal. Eles levantaram a hipótese de ser este comportamento atribuído ao cimento branco por eles usado e testaram para o cimento férrico também, para o qual também observaram uma aceleração no tempo de pega.

Nesse mesmo trabalho os autores verificaram que a hidratação do cimento adicionado com cloreto de zinco é menor quando comparada com a de um cimento sem zinco, para idades acima de 7 dias, e que a resistência à compressão é menor, também para 7 dias e maior para 28 dias.

5.4.14. CÁDMIO

No Cimento Portland, o cádmio ocorre em várias concentrações na matéria-prima e em traços no combustível, e é retido principalmente pela alita e belita do clínquer.

Sua retenção é maior em baixas temperaturas (4°C) do que em temperaturas maiores (25°C) (*Tumidajsk and Thomson, 1994*). Eles afirmaram ainda que a microestrutura desenvolvida com baixas temperaturas acomoda melhor o hidróxido de cádmio formado. O cádmio inibe a formação do C_3AH_6 , formado na hidratação do C_3A . A hidratação do cimento é retardada na presença de altas concentrações de CdO (*Bhatty et al, 1993*), mas a resistência não é afetada. A adição de $CdCl_2$ não tem efeito na hidratação do cimento. O Cd da pasta de cimento, quando são usadas misturas de CdO e $CdCl_2$, não é lixiviado.

A hidratação na presença de cloreto de cádmio ocorre até 7 dias em uma taxa comparável a de uma amostra de controle sem cádmio, a partir de então a velocidade de hidratação aumenta (*Rossetti and Medici, 1995*).

Na experiência realizada por *Murat and Sorrentino (1996)*, 22% do cádmio ficou retido no Cimento Portland e 48% no cimento Cálcio-aluminato. O cádmio foi localizado como sendo uma esfera brilhante composta principalmente de CdO e CaO. Pela difração raio X foi detectado CaO

livre e $C_{11}A_7$ (substituindo C_3A). O cádmio no clínquer, retarda o tempo de pega e diminui ligeiramente a resistência à compressão.

No caso do cimento Cálcio-aluminato, ainda na experiência acima, o cádmio foi localizado formando uma fase que contém óxidos de cádmio e ferro. Deve-se levar em conta que a porcentagem de cádmio retida no cimento Cálcio-aluminato é duas vezes a do Cimento Portland. A presença de cádmio retarda o tempo de pega, mas não modifica a resistência após 24 horas. O resultado desta experiência não confirma aquele encontrado por *Tumidajski et.al (1994)*, a respeito da inibição na formação de C_3AH_6 , devido à presença de cádmio. O que pode acontecer provavelmente é apenas um atraso na formação de C_3AH_6 , e não uma inibição.

5.5. CONSIDERAÇÕES SOBRE OS EFEITOS DOS ELEMENTOS NA ESTRUTURA DO CLÍNQUER E NO CIMENTO

Os resultados devem ser interpretados com precaução porque a eficiência de fixação depende do nível de saturação. Depende também do perfil térmico (temperatura de chama, tempo de residência, pressão parcial do gás, etc.). O trabalho de *Murat and Sorrentino (1996)* notou a habilidade do cimento Cálcio-aluminato de fixar cloro, como $C_{11}A_7CaCl_2$.

A adição de óxidos de metais de transição no cru de cimento afeta a moabilidade do clínquer, de acordo com a seguinte classificação (decrecente): $MnO > Cr_2O_3 > Ni_2O_3 > ZrO_2 > CuO > Co_2O_3 > V_2O_5 > MoO_3 > TiO_2 > ZnO$.

Os compostos dos elementos de transição exercem um notável efeito no processo de sinterização, na estrutura e textura dos cristais dos minerais do clínquer e nas reações de hidratação. Certos elementos, tais como o Cu e Zn, quando adicionados no cru, são considerados mineralizadores eficazes. No entanto, as adições destes elementos, bem como V e Pb, no cimento parecem dificultar as reações de hidratação, através da formação de compostos amorfos que cobrem os grãos de cimento não reagidos (*Kakali et al., 1997*).

A adição de CuO na matéria-prima do cimento diminui a temperatura de clinquerização na proporção de 50 °C para adições de 0,5% de CuO e de 50-100 °C para adições de 1-2% de CuO. A taxa de consumo de CaO livre é alta em amostras contendo CuO, mesmo a 1100 °C. Este fato fica mais claro a 1200 °C, onde adições de 1,5-2,0% de CuO na matéria-prima, causam diminuição de CaO livre de 75-80%. A 1400 °C, a CaO livre é quase completamente consumida, em amostras com adições de CuO variando de 0,5 a 2,0% (*Kakali et al., 1996*).

Como se pode observar na Tabela 5.6, a presença de CuO não causa diferença alguma na temperatura de decomposição do calcário. Ao contrário, a formação de belita e da fase líquida foram fortemente afetadas pela adição deste elemento. As duas últimas colunas da Tabela mostram que o CuO atua como mineralizador e como fundente. A formação da fase líquida, na presença de CuO (fundente) ocorre em dois estágios, o primeiro em baixas temperaturas e o segundo, em altas temperaturas, comparadas com a temperatura de formação da fase líquida na amostra sem adição de CuO. O efeito do CuO como mineralizador ocorre no resfriamento, ou cristalização da fase líquida, que se dá primeiramente em altas temperaturas e posteriormente em baixas temperaturas.

Tabela 5. 6– Temperaturas (°C) das Reações de Sinterização e Resfriamento, medidas por Calorímetro de Escaneamento Diferencial (DSC) em amostras contendo CuO

| Conteúdo de CuO (%) | Decomposição de CaCO ₃ | Formação principal de belita | Formação da fase líquida | Cristalização da fase Líquida |
|---------------------|-----------------------------------|------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| 0 | 800°C | 1228°C | 1260°C | 1244°C |
| 0,5 | 800°C | 1224°C | 1264°C 1316°C | 1288°C 1224°C |
| 1,0 | 800°C | 1216°C | 1256°C 1316°C | 1296°C 1224°C |
| 1,5 | 800°C | 1202°C | 1234°C 1305°C | 1290°C 1202°C |
| 2,0 | 800°C | | 1230°C 1302°C | 1302°C 1194°C |

Kakali et al., 1996.

Capítulo 6

Balanço de Massa dos Componentes dos Combustíveis Alternativos

De acordo com a Resolução nº 264/99 (CONAMA), que trata do licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividades de co-processamento de resíduos, em seu Artigo 15, inciso XIII, a estimativa dos níveis de emissão resultantes da adoção da taxa de alimentação pretendida deve ser feita com base no balanço de massa, contemplando os dados de entrada (matéria-prima, combustível, resíduo e reciclados) e de saída (clínquer, gases da exaustão, material particulado retido no ECP e particulado nos gases emitidos para atmosfera.);

A partir de informações obtidas sobre o processo, o tipo de combustível disponível, bem como de seu poder calorífico, torna-se possível determinar, ou prever as características de queima do processo, assim como estabelecer as principais modificações que podem ser feitas para a viabilização do mesmo. Há casos em que a modificação a ser feita no processo é tal que inviabiliza economicamente o uso de determinado resíduo. Segundo *Barlaz et.al. (1993)*, os fornos com pré-aquecedores podem aceitar pneus para até 20% de substituição do combustível, em kJ. Já os fornos sem pré-aquecedores, exigem que os pneus sejam cortados (5 a 10 cm²) antes de sua introdução no processo. Tais fornos podem aceitar pneus em torno de 5% de sua energia requerida.

6.1. CÁLCULO PARA A MISTURA DE COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS DERIVADOS DE RESÍDUOS COM ÓLEO COMBUSTÍVEL

Neste trabalho, considerando os dados obtidos na bibliografia pesquisada, far-se-á uma simulação teórica da mistura de resíduos com combustível tradicional no processo de queima do clínquer. O objetivo da simulação é obter o balanço de massa dos elementos do combustível alternativo e dos elementos do combustível tradicional, juntamente com os elementos da matéria-prima tradicionalmente usada, para se ter uma idéia mais precisa das porcentagens de cada elemento introduzidas no processo. Assim, considerando as adições e as porcentagens incorporadas no clínquer, será possível comparar o resultado com os limites permitidos para a adição, sem prejuízo do produto final. Também será possível analisar as prováveis emissões de poluentes para a

atmosfera, e prever soluções. Para o cálculo do balanço de massa dos componentes dos combustíveis alternativos, devem ser feitas, a priori, algumas considerações:

- 1º) O tipo de combustível alternativo e suas características químicas, bem como seu poder calorífico.
- 2º) O tipo de forno, para que se considere a quantidade de energia requerida na operação.
- 3º) A porcentagem de combustível alternativo a ser introduzido em conjunto com o combustível tradicionalmente usado.

Primeiramente, determina-se o tipo de forno a ser usado para a queima de combustíveis alternativos na produção de clínquer. Segundo *Barlaz et al. (1991)*, em um forno de via seca com pré-aquecedor, de uma fábrica de cimento localizada na Carolina do Norte, nos EUA, estavam testando a queima de pneus, considerando-se a introdução de 20% de pneus, referentes à energia requerida pelo forno. *Smart and Jenkins (2000)* afirmam que, em um forno de via seca, com pré-aquecedor, a energia requerida para a produção de 1 kg de clínquer varia entre 3500 e 3600 kJ, e que a capacidade média de produção deste forno é de 3100 t/dia de clínquer. No presente cálculo, será considerado um forno de via seca, com pré aquecedor, e com energia requerida para a produção de 1kg de clínquer da ordem de 3600 kJ.

Como já foi citado anteriormente, algumas indústrias já introduzem pneus como combustíveis alternativos em porcentagens consideráveis, que variam de 2 a 20% do combustível total. Para tais cálculos será considerada a proporção de 20% de pneus para 80 % de óleo combustível. Logo, para o referido forno, a quantidade de pneus introduzida deverá fornecer 20% da energia requerida no processo, que é de 3600 kJ/kg de clínquer, e o combustível tradicional deverá fornecer 80% desta energia. A Tabela 6.1 mostra os valores de energia fornecidos pelos combustíveis utilizados na simulação.

Tabela 6. 1 - Consumo específico de energia térmica para cada combustível – simulação com pneus e óleo combustível

| Porcentagem do Combustível | Quantidade de energia que deverá fornecer para o processo |
|-----------------------------------|--|
| 20% de pneus | 720 kJ/kg de clínquer |
| 80% de óleo combustível | 2880 kJ/kg de clínquer |

De acordo com a Tabela 3.7, os autores *Maganha et al. (1999)* apresentaram os poderes caloríficos de alguns combustíveis e resíduos. Dentre eles estão o poder calorífico dos pneus e do

óleo combustível. Para efeito de cálculo, neste trabalho foi feita uma pequena aproximação dos valores, que estão apresentados na Tabela 6.2:

Tabela 6. 2– Poderes caloríficos dos combustíveis utilizados no processo

| Combustível | Poder Calorífico |
|--------------------|-------------------------|
| pneus | 32.100 kJ/kg |
| óleo combustível | 41.870 kJ/kg |

6.1.1. CÁLCULO PARA A MISTURA DE 20% DE COMBUSTÍVEL DERIVADO DE PNEUS USADOS COM 80% DE ÓLEO COMBUSTÍVEL

No mercado mundial, são vários os tipos de pneus disponíveis. Para cada tipo de pneu há a sua composição química referida. A composição típica dos pneus, utilizada nesta simulação, está representada na Tabela 6.3, e consiste da coleta de dados de vários autores, encontrados nas Tabelas 3.10, 3.11, e na Tabela 4.1.

Tabela 6. 3 – Características típicas dos pneus, para o cálculo do balanço de massa.

| Componentes | Pneu sem metal em pedaços de 5 cm² (%) |
|---|--|
| S | 1,23 |
| C | 72,15 |
| H | 6,74 |
| N | 0,36 |
| O | 9,67 |
| Cinzas | 8,74 |
| ZnO (nas cinzas) | 34,50 |
| SiO ₂ (nas cinzas) | 22,00 |
| Al ₂ O ₃ (nas cinzas) | 9,09 |
| Fe ₂ O ₃ (nas cinzas) | 1,45 |
| TiO ₂ (nas cinzas) | 2,57 |
| CaO (nas cinzas) | 10,64 |
| MgO (nas cinzas) | 1,35 |
| Na ₂ O (nas cinzas) | 1,10 |
| K ₂ O (nas cinzas) | 0,92 |
| SO ₃ (nas cinzas) | 15,38 |
| P ₂ O ₅ (nas cinzas) | 1,03 |
| Umidade | 1,02 |
| Cl | 0,149 |
| F | 0,0010 |
| Cr | 0,0097 |
| Pb | 0,0065 |
| Cd | 0,0006 |

Para realizar o balanço de massa dos elementos introduzidos no processo, incluindo o uso de pneus como combustível alternativo, é necessário calcular o consumo de pneu, ou seja, a quantidade de pneus necessária para fornecer 20% da energia requerida para a produção de 1 kg de clínquer. Da Tabela 6.1 tem-se o consumo específico de pneu no processo, que é de 720 kJ/kg de clínquer. Na Tabela 6.2 tem-se o Poder Calorífico Inferior do combustível derivado de pneus, que é de 32.100 kJ/kg de combustível. Utilizando-se a equação 6.1, calcula-se o consumo de pneu no processo, para a produção de 1 kg de clínquer.

$$C_{combustível} = \frac{C_{e_c}}{PCI} \quad \text{Equação 6. 1}$$

Sendo:

C = consumo de combustível em kg por kg de clínquer

C_{e_c} = consumo específico de calor em kJ/kg de clínquer

PCI = poder calorífico inferior em kJ/kg de combustível

Logo:

$$C_{pneu} = \frac{720(kJ/kg_{clínquer})}{32100(kJ/kg_{combustível})} = 0,02319(kg_{combustível}/kg_{clínquer}) \quad \text{Equação 6. 2}$$

Ou seja, para se atingir 20% da energia requerida para produzir 1kg de clínquer, será necessário introduzir 0,02319 kg de pneus.

A Tabela 6.3 mostra a porcentagem de cada elemento encontrado no combustível derivado de pneus. Mas, como foi afirmado no início deste capítulo, para o balanço de massa dos elementos introduzidos no processo, deve-se calcular a proporção dos elementos introduzidos em todas as etapas do mesmo. Logo, torna-se necessário fazer o cálculo dos elementos introduzidos pelo óleo combustível e pela matéria-prima.

Tradicionalmente, nas indústrias de cimento brasileiras, utilizou-se óleo combustível como o principal combustível no processo de produção de cimento. Neste trabalho, far-se-á o cálculo do balanço de massa dos componentes médios do óleo combustível, de acordo com os dados apresentados no Capítulo 3, Tabelas 3.5 e 3.6, apresentados aqui na Tabela 6.4:

Tabela 6. 4 – Características típicas do óleo combustível, para o cálculo do balanço de massa

| Componentes | % em peso (corrigida) |
|--------------------------------|------------------------------|
| S | 3,6164 |
| C | 84,0571 |
| H | 10,0673 |
| O | 1,9548 |
| Cinzas | 0,0977 |
| Zn | 0,0083 |
| SiO ₂ | 0,0136 |
| Al ₂ O ₃ | 0,0136 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,0136 |
| CaO | 0,0136 |
| Na ₂ O | 0,0074 |
| K ₂ O | 0,0074 |
| Cl | 0,1075 |
| F | 0,0019 |
| Cr | 0,0004 |
| Ni | 0,0042 |
| Pb | 0,0033 |
| As | 0,000009 |
| Cd | 0,000039 |
| Tl | 0,000011 |
| V | 0,01143 |

O cálculo do consumo de óleo combustível para atender à energia requerida no processo é o mesmo que foi feito para o consumo de pneu. Deve-se atentar para o fato de que, neste caso, a quantidade de combustível deverá atender 80% da energia requerida pelo forno para produzir 1 kg de clínquer. O consumo específico do óleo combustível, para fornecer 80% da energia requerida, é de 2880 kJ/kg de clínquer, conforme apresentado na Tabela 6.1. Aplicando o consumo específico do óleo combustível, juntamente com o Poder Calorífico Inferior, encontrado na Tabela 6.2, na equação 6.1, tem-se:

$$C_{\text{óleo}} = \frac{2880(\text{kJ}/\text{kg}_{\text{clínquer}})}{41.870(\text{kJ}/\text{kg}_{\text{combustível}})} = 0,06878(\text{kg}_{\text{óleo}}/\text{kg}_{\text{clínquer}}) \quad \text{Equação 6.3}$$

Logo, para se produzir 1kg de clínquer, será necessário introduzir 0,06878 kg de óleo combustível, considerando-se 80% da energia requerida. A Tabela 6.5 organiza estes dados para melhor visualização:

Tabela 6. 5 – Consumo de combustíveis no processo, referente à simulação teórica

| Combustível | % inserida | Consumo específico (kJ/kg de clínquer) | Consumo (kg/kg de clínquer) |
|-------------------------------|-------------------|---|--|
| Combustível derivado de pneus | 20% | 720 | 0,02319 |
| Óleo Combustível | 80% | 2880 | 0,06878 |

Além dos combustíveis, outra fonte de elementos menores ou traços no processo é a matéria-prima. Para o cálculo do balanço de massa desses elementos, é importante considerar também esta introdução por parte do cru. Portanto, a Tabela 6.6 apresenta uma média dos compostos principais do cru, bem como de compostos menores. Estes dados foram baseados nas Tabelas 2.1 e 2.2 do Capítulo 2. Algumas correções foram necessárias e sua explicação se encontra no rodapé da tabela.

Tabela 6. 6 -Características típicas do cru de cimento, para o cálculo do balanço de massa

| Componentes | % em peso |
|--------------------------------|-----------|
| SiO ₂ | 13,86 |
| Al ₂ O ₃ | 3,65 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,04 |
| CaO ^a | 40,55 |
| MgO ^b | 3,36 |
| K ₂ O | 1,36 |
| Na ₂ O | 0,23 |
| CO ₂ ^c | 34,42 |
| K ₂ O ^d | 1,36 |
| Na ₂ O ^e | 0,23 |
| SO ₃ ^f | 0,42 |
| TiO ₂ | 0,16 |
| Mn ₂ O ₃ | 0,12 |
| P ₂ O ₅ | 0,09 |
| SrO | 0,07 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,01 |
| As ₂ O ₃ | 0,002 |
| BeO | 0,0005 |
| NiO | 0,003 |
| V ₂ O ₅ | 0,024 |
| Cl | 0,002 |
| F | 0,006 |
| Pb ^g | 0,018 |
| Zn ^g | 0,0075 |

^a 72,41%CaCO₃(Ramos, 1997) = 40,55% CaO + 31,86% CO₂

^b 4,87% MgCO₃(Ramos,1997) = 2,31% MgO + 2,56% CO₂ + 1,05% MgO (Bhatty,1995).

^c34,42% CO₂ = 31,86%(do CaCO₃) + 2,56%(do MgCO₃).

^d soma dos valores de K₂O de Ramos, 1997 e Bhatty,1995.

^e soma dos valores de Na₂O de Ramos, 1997 e Bhatty,1995.

^f soma dos valores de SO₃ de Ramos, 1997 e Bhatty,1995.

^g Fonte: Caponero et al., 2000

Segundo Ramos (1997), a relação entre a composição do cru necessário e o clínquer produzido é de 1,543, ou seja, para cada 1 kg de clínquer fabricado, necessita-se de 1,543 kg de cru. Este valor é equivalente ao consumo de cru para a produção de 1 kg de clínquer. Logo, temos que:

Tabela 6. 7 – Insumos para a produção de 1 kg de clínquer, considerando-se os dados da simulação

| Insumos | Quantidade necessária (em kg) para a a produção de 1 kg de clínquer |
|-----------------------------------|---|
| 20% Combustível derivado de pneus | 0,02319 |
| 80% Combustível tradicional | 0,06878 |
| Cru | 1,543 |

Para que o balanço de massa seja efetuado, será necessário que todas as quantidades, em porcentagem, dos elementos que constituem cada insumo do processo sejam convertidas em kg por kg de clínquer, para cada elemento. Por exemplo, o valor de determinado elemento introduzido no processo pelo combustível alternativo, em porcentagem em peso, multiplicado pelo consumo deste combustível alternativo, em kg por kg de clínquer, fornece a quantidade deste elemento em kg por kg de clínquer. A Equação 6.4 expressa de maneira mais clara esta explanação:

$$Q = C_{insumo} \times \%_{do\ componente} \quad \text{Equação 6. 4}$$

Sendo:

Q= quantidade dos componentes dos insumos, em kg/kg de clínquer

C_{insumo} = consumo dos insumos em kg por kg de clínquer

$\%_{do\ componente}$ = porcentagem em peso de cada componente dos insumos, obtida nas tabelas específicas.

No caso em que o elemento aparece inserido nas cinzas, como por exemplo o óxido de zinco na Tabela 6.3, o resultado do cálculo acima deverá ser multiplicado também pela porcentagem de cinzas no processo. Assim, o resultado obtido será a quantidade em kg por kg de clínquer introduzida em todo o processo, e não apenas nas cinzas.

Além de converter o valor de cada elemento para a quantidade em kg, é necessário também que se obtenha esta quantidade em kmol, para o caso de haver alguma dissolução de molécula, como é o exemplo do $MgCO_3$, na Tabela 2.1, que se dissocia em $MgO+CO_2$, no processo. Para se obter a quantidade exata destes elementos, basta converter o valor do $MgCO_3$ em kmol e separar as proporções de cada um, MgO e CO_2 . A conversão em kmol é feita dividindo-se a quantidade dos componentes dos insumos por sua Massa Molecular:

$$q_{kmol} = \frac{Q}{MM}$$

Equação 6.5

A Tabela 6.8 apresenta a quantidade de cada componente inserido no processo por todos os insumos, combustível alternativo, combustível tradicional e matéria-prima, bem como a quantidade total para cada componente, em kmol e em % em peso:

Tabela 6. 8 – Quantidade de elementos inseridos no processo – simulação teórica 20% pneus – 80% óleo combustível

| Componentes | q _{kmol} do combustível derivado de pneus (20% da energia requerida) | q _{kmol} do combustível tradicional (80% da energia requerida) | q _{kmol} do cru de cimento | q _{kmol} total dos elementos introduzidos no processo através dos insumos | % em peso ou em ppm dos elementos que constituem a parte sólida no processo |
|--------------------------------|---|---|-------------------------------------|--|---|
| S | 0,000008913 | 0,00007773 | - | 0,000086643 | - |
| C | 0,001396231 | 0,004817876 | - | 0,006214107 | - |
| H | 0,001563006 | 0,006924297 | - | 0,008487303 | - |
| N | 0,000005963 | - | - | 0,000005963 | - |
| O | 0,000140154 | 0,000084032 | - | 0,000224186 | - |
| Cinzas | - | - | - | - | - |
| ZnO | 0,000008632 | 0,000000087 | 0,000001428 | 0,000010147 | 0,078 |
| SiO ₂ | 0,000007431 | 0,000000155 | 0,00356433 | 0,003571916 | 20,525 |
| Al ₂ O ₃ | 0,000001806 | 0,000000091 | 0,000552151 | 0,000554048 | 5,412 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,000000183 | 0,000000058 | 0,000196732 | 0,000196973 | 3,018 |
| TiO ₂ | 0,000000667 | - | 0,00003086 | 0,000031527 | 2,415 |
| CaO | 0,00000385 | 0,000000167 | 0,011172973 | 0,01117699 | 59,945 |
| MgO | 0,000000684 | - | 0,00129612 | 0,001296804 | 4,968 |
| Na ₂ O | 0,000000359 | 0,000000082 | 0,00005724 | 0,000057681 | 0,342 |
| K ₂ O | 0,000000198 | 0,000000054 | 0,000223242 | 0,000223494 | 2,012 |
| SO ₃ | 0,000003896 | - | 0,000081007 | 0,000084903 | 0,651 |
| P ₂ O ₅ | 0,000000147 | - | 0,000009779 | 0,000009926 | 0,135 |
| umidade(H ₂ O) | 0,000013141 | - | - | 0,000013141 | - |
| Cl | 0,000000987 | 0,000002112 | 0,000008817 | 0,000011916 | 0,039 |
| F | 0,000000012 | 0,00000007 | 0,000048726 | 0,000048808 | 888 ppm |
| Cr | 0,000000043 | 0,000000005 | 0,000002967 | 0,000003015 | 150 ppm |
| Ni | - | 0,000000049 | 0,000000798 | 0,000000847 | 0,004 |
| Pb | 0,000000007 | 0,000000011 | 0,000001341 | 0,000001359 | 269 ppm |
| As | - | 0,000000000089 | 0,000000411 | 0,000000411089 | 29 ppm |
| Cd | 0,000000001 | 0,00000000024 | - | 0,00000000124 | < 1 ppm |
| Tl | - | 0,000000000039 | - | 0,000000000039 | < 1 ppm |
| V | - | 0,000000154 | 0,000007261 | 0,000007415 | 362 ppm |
| CO ₂ | - | - | 0,012070468 | 0,012070468 | - |
| MnO ₃ | - | - | 0,000017976 | 0,000017976 | 0,177 |
| SrO | - | - | 0,000010486 | 0,000010486 | 0,103 |
| BeO | - | - | 0,000000308 | 0,000000308 | 0,000 |

Com base no resultado da Tabela 6.8, pode-se observar a quantidade introduzida no processo, para cada componente de cada insumo, que compõe a parte sólida. Assim, conhecendo-se a porcentagem de incorporação de elementos significativos no clínquer, pode-se fazer uma análise das conseqüências do uso do combustível derivado de pneus nas características do clínquer e do cimento.

6.1.2. CÁLCULO PARA A MISTURA DE 75% DE COQUE DE PETRÓLEO COMO COMBUSTÍVEL ALTERNATIVO COM 25% DE ÓLEO COMBUSTÍVEL

Da mesma forma que foi feita uma simulação para a mistura de combustível derivado de pneus, será feita uma simulação para a mistura de coque de petróleo como combustível alternativo e óleo combustível. O coque de petróleo é considerado um ótimo combustível para a indústria de cimento devido o seu alto poder calorífico. No entanto, seu conteúdo de enxofre é elevado, o que faz com que seu uso como combustível seja limitado. Algumas indústrias se adaptaram para queimar 100% de coque de petróleo, modificando principalmente o sistema de exaustão, para eliminar mais efetivamente o conteúdo de enxofre que circula no interior do sistema (*Cunningham, 1998*). Para esta simulação, adotou-se a porcentagem de 75% de coque de petróleo juntamente com 25% de óleo combustível, considerando que o coque de petróleo gerado nas refinarias brasileiras possui um alto teor de enxofre.

Considerou-se ainda o mesmo tipo de forno, via seca com pré-aquecedores, cujo consumo específico de energia é de 3600 kJ/kg de clínquer produzido. Logo, para este cálculo, o combustível alternativo deverá fornecer 2700 kJ/kg de clínquer, enquanto que o combustível tradicional deverá fornecer 900 kJ/kg de clínquer. A Tabela 6.9 detalha o consumo específico de energia para cada combustível.

Tabela 6. 9 – Consumo de energia térmica para cada combustível – simulação com coque de petróleo e óleo combustível

| Porcentagem do Combustível | Quantidade de energia que deverá fornecer para o processo |
|-----------------------------------|--|
| 75% de coque de petróleo | 2700 kJ/kg de clínquer |
| 25% de óleo combustível | 900 kJ/kg de clínquer |

O poder calorífico do coque de petróleo, segundo a Tabela 3.10, no Capítulo 3, fica em torno de 14500 Btu/lb, que no Sistema Internacional se converte para 33725 kJ/kg . O óleo combustível, como já se sabe, tem o poder calorífico de 41870 kJ/kg.

O coque varia sua composição, dependendo de sua procedência. Para efeito de cálculo, os dados utilizados tomaram como base a Tabela 3.10 que foram complementados com alguns dados do artigo de *Bhatty, 1995*. A Tabela 6.10 apresenta os dados utilizados neste cálculo.

Tabela 6. 10 – Características típicas do coque de petróleo, para o cálculo do balanço de massa.

| Componente | % em peso (corrigida) |
|-----------------|-----------------------|
| C | 76,205 |
| H | 3,190 |
| N | 0,684 |
| S | 0,1 |
| O | 0,089 |
| Cinzas | 0,532 |
| Umidade | 13,292 |
| V | 0,2481 |
| Ni | 0,03987 |
| Fe | 0,0222 |
| Cr ^a | 0,00097 |
| Pb ^a | 0,00077 |
| As ^a | 0,00005 |
| Tl ^a | 0,00001 |
| Si ^a | 0,00038 |
| Se ^a | 0,00001 |
| Ba ^a | 0,00074 |
| Sb ^a | 0,00000380 |

^a Fonte: *Bhatty, 1995*

Para o cru, foram usados os mesmos dados utilizados no cálculo da mistura de pneus com óleo. Logo, aplicando-se os valores de consumo específico de combustível e o poder calorífico na

Equação 6.1, obtém-se o consumo de coque de petróleo para atender a 75% da energia requerida no processo.

$$C_{\text{coque}} = \frac{2700(\text{kJ}/\text{kg}_{\text{clínquer}})}{33725(\text{kJ}/\text{kg}_{\text{combustível}})} = 0,08006(\text{kg}_{\text{combustível}}/\text{kg}_{\text{clínquer}}) \quad \text{Equação 6.6}$$

E, o consumo de óleo combustível para atender a 25% da energia requerida no processo.

$$C_{\text{óleo combustível}} = \frac{900(\text{kJ}/\text{kg}_{\text{clínquer}})}{41870(\text{kJ}/\text{kg}_{\text{combustível}})} = 0,02150(\text{kg}_{\text{combustível}}/\text{kg}_{\text{clínquer}}) \quad \text{Equação 6.7}$$

Então, tem-se que, para se produzir 1 kg de clínquer, será necessário introduzir 0,08006 kg de coque de petróleo e 0,02150 kg de óleo combustível, bem como, 1,543 kg de cru. A Tabela 6.11 apresenta estes valores de forma mais clara:

Tabela 6. 11 – Insumos para a produção de 1 kg de clínquer, considerando-se os dados da simulação

| Insumos | Quantidade necessária (em kg) para a a produção de 1 kg de clínquer |
|-----------------------------|--|
| 75% Coque de petróleo | 0,08006 |
| 25% Combustível tradicional | 0,02150 |
| Cru | 1,543 |

Os dados utilizados neste cálculo, para o óleo combustível e o cru, são os mesmos utilizados para o cálculo com pneus, e foram retirados das Tabelas 6.4 e 6.6.

Os cálculos prosseguem da mesma forma. Aplicam-se os valores em porcentagem na Equação 6.4, para se obter a quantidade de cada elemento em kg por kg de clínquer. Posteriormente, converte-se este valor em kmol, utilizando-se a Equação 6.5. Assim, obtém-se o valor total de cada elemento inserido através dos insumos que, convertido em porcentagem em peso, aparece na Tabela 6.12.

Tabela 6. 12 – Quantidade de elementos inseridos no processo – simulação teórica 75% de coque de petróleo e 25% de óleo combustível

| Componentes | q _{kmol} do combustível coque de petróleo (75% da energia requerida) | q _{kmol} do combustível tradicional (25% da energia requerida) | q _{kmol} do cru de cimento | q _{kmol} total dos elementos introduzidos no processo através dos insumos | % em peso ou em ppm dos elementos que constituem a parte sólida no processo |
|--------------------------------|---|---|-------------------------------------|--|---|
| S | 0,000117488 | 0,000024297 | - | 0,0001411785 | - |
| C | 0,005084143 | 0,001506024 | - | 0,006590167 | - |
| H | 0,002553914 | 0,002164472 | - | 0,004718386 | - |
| N | 0,0000963 | - | - | 0,0000963 | - |
| O | 0,000004453 | 0,000026267 | - | 0,00003072 | - |
| umidade(H ₂ O) | 0,000591198 | - | - | 0,000591198 | - |
| Cr | 0,000000014 | 0,000000001 | 0,000002967 | 0,000002982 | 152 ppm |
| Ni | 0,000000055 | 0,000000015 | 0,000000798 | 0,000001363 | 77 ppm |
| Pb | 0,000000002 | 0,000000003 | 0,000001341 | 0,000001346 | 273 ppm |
| As | 0,0000000005 | 0,00000000003 | 0,000000411 | 0,000000411562 | 30 ppm |
| Tl | 0,00000000003 | 0,00000000001 | - | 0,000000000046 | < 1 ppm |
| V | 0,000003894 | 0,000000048 | 0,000007261 | 0,000007309 | 366 ppm |
| Sr | 0,000000003 | - | 0,000010486 | 0,000010489 | 896 ppm |
| Se | 0,00000000003 | - | - | 0,000000000034 | < 1 ppm |
| Ba | 0,000000004 | - | - | 0,000000004 | < 1 ppm |
| Sb | 0,00000000002 | - | - | 0,000000000025 | < 1 ppm |
| Fe | 0,000000317 | - | - | 0,000000317 | 17 ppm |
| Zn | - | 0,000000027 | 0,000001428 | 0,000001455 | 0,009 |
| SiO ₂ | - | 0,000000048 | 0,00356433 | 0,003564378 | 21,01 |
| Al ₂ O ₃ | - | 0,000000028 | 0,000552151 | 0,000552179 | 5,424 |
| Fe ₂ O ₃ | - | 0,000000018 | 0,000196732 | 0,00019675 | 3,092 |
| CaO | - | 0,000000052 | 0,011172973 | 0,011173025 | 61,461 |
| Na ₂ O | - | 0,000000025 | 0,00005724 | 0,000057265 | 0,348 |
| K ₂ O | - | 0,000000017 | 0,000223242 | 0,000223267 | 2,061 |
| Cl | - | 0,000000066 | 0,000008817 | 0,000009477 | 0,032 |
| F | - | 0,000000022 | 0,000048726 | 0,000048748 | 909 ppm |
| Cd | - | 0,00000000007 | - | 0,000000000075 | < 1 ppm |
| TiO ₂ | - | - | 0,00003086 | 0,00003086 | 0,242 |
| MgO | - | - | 0,00129612 | 0,00129612 | 5,092 |
| SO ₃ | - | - | 0,000081007 | 0,000081007 | 0,636 |
| P ₂ O ₅ | - | - | 0,000009779 | 0,000009779 | 0,136 |
| CO ₂ | - | - | 0,012070468 | 0,012070468 | - |
| MnO ₃ | - | - | 0,000017976 | 0,000017976 | 0,181 |
| BeO | - | - | 0,000000308 | 0,000000308 | 7 ppm |

A partir da obtenção dos dados em porcentagem em peso, de todos os elementos incluídos no processo, pode-se fazer uma análise da incorporação de elementos na estrutura do clínquer, e posteriormente, das emissões de poluentes. E assim, avaliar as possíveis conseqüências, nas características e propriedades do cimento produzido.

6.1.3. CÁLCULO PARA A MISTURA DE 20% DE BORRA OLEOSA ORIUNDA DO PROCESSO DE RE-REFINO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES COM 80% DE ÓLEO COMBUSTÍVEL

A borra oleosa é um resíduo gerado no processo de re-refino de óleos lubrificantes. Como resíduo, em sua composição são encontradas porcentagens significativas de metais pesados e outros compostos poluentes. Segundo *Gonçalves et. al.(1999)*, o nível de substituição por borra oleosa de 20% da energia requerida não ultrapassa os limites impostos pela legislação em vigor para as emissões de metais pesados. Assim, neste cálculo será utilizada a proporção de 20% da energia fornecido por borra oleosa como combustível e 80% fornecido por óleo combustível.

Como nos outros casos, o mesmo tipo de forno foi considerado para o cálculo. Portanto, o combustível alternativo, no caso a borra oleosa, deverá fornecer 720 kJ/kg de clínquer, enquanto que o óleo combustível deverá fornecer 2880 kJ/kg de clínquer, totalizando assim, 3600 kJ/kg de clínquer, que é a energia requerida pelo forno.

A Tabela 6.13 apresenta o consumo de energia térmica para cada combustível, neste caso específico para a borra oleosa e o óleo combustível.

Tabela 6. 13 – Consumo de energia térmica para cada combustível – simulação com borra oleosa e óleo combustível

| Porcentagem do Combustível | Quantidade de energia que deverá fornecer para o processo |
|-----------------------------------|--|
| 20% de borra oleosa | 720 kJ/kg de clínquer |
| 80% de óleo combustível | 2880 kJ/kg de clínquer |

O poder calorífico considerado para a borra oleosa foi de 23012 kJ/kg de combustível, de acordo com *Gonçalves et.al.(1999)*. Como a borra oleosa é um resíduo do re-refino de óleos lubrificantes de várias procedências, sua composição típica adotada para este cálculo é uma média das várias composições encontradas, apresentada por *Gonçalves et al.(1999)* em seu trabalho.

Tabela 6. 14 - Características típicas da borra oleosa, para o cálculo do balanço de massa.

| Elementos | % em peso (corrigida) |
|--------------------------------|-----------------------|
| C | 43,1 |
| H | 6,73 |
| S | 14,62 |
| N | 0,33 |
| Umidade | 5,0 |
| Inertes | 17,72 |
| H ₂ SO ₄ | 12,0 |
| Sb | 0,00251 |
| As | 0,000034 |
| Co | 0,00053 |
| Cd | 0,000127 |
| Hg | 0,000006 |
| Ti | 0,000025 |
| Ni | 0,001311 |
| Te | 0,000317 |
| Pb | 0,016382 |
| Cu | 0,018522 |
| Cr | 0,003305 |
| Sn | 0,000061 |
| F | 0,000001 |
| V | 0,000098 |
| Zn | 0,452002 |

Os dados considerados para o óleo combustível foram os mesmos que os considerados nos cálculos anteriores. Assim como os dados do cru de cimento. Aplicando-se os valores de consumo específico dos combustíveis, e seus respectivos poderes caloríficos na Equação 6.1, obtém-se o consumo de borra oleosa para atender a 20% da energia requerida e do óleo combustível, para tender a 80% da energia requerida no processo.

$$C_{borra\ oleosa} = \frac{720(kJ/kg_{clinker})}{23012(kJ/kg_{combustivel})} = 0,03129(kg_{combustivel}/kg_{clinker}) \quad \text{Equação 6.8}$$

Para o óleo combustível tem-se:

$$C_{\text{oleo combustivel}} = \frac{2880 \left(\text{kJ/kg}_{\text{clinker}} \right)}{41870 \left(\text{kJ/kg}_{\text{combustivel}} \right)} = 0,06878 \left(\text{kg}_{\text{combustivel}} / \text{kg}_{\text{clinker}} \right) \quad \text{Equação 6.9}$$

Logo, para se obter a energia necessária para se produzir 1 kg de clínquer, que é de 3600 kJ/kg, deve-se introduzir no processo 0,03129 kg de borra oleosa e 0,06878 kg de óleo combustível. De igual modo às análises anteriores, considera-se a necessidade de 1,543 kg de cru. A Tabela 6.15 apresenta os valores dos insumos para esta simulação com borra oleosa como combustível alternativo:

Tabela 6. 15 – Insumos para a produção de 1 kg de clínquer, considerando-se os dados da simulação

| Insumos | Quantidade necessária (em kg) para a a produção de 1 kg de clínquer |
|-----------------------------|--|
| 20% Borra oleosa | 0,03129 |
| 80% Combustível tradicional | 0,06878 |
| Cru | 1,543 |

Utilizando-se as Equações 6.4 e 6.5, obtém-se a quantidade de cada elemento em kg por kg de clínquer e converte-se estes valores para kmol. Com os totais obtidos para cada elemento, far-se-á a conversão para porcentagem em peso dos totais, para que se possa fazer a análise do resultado. A Tabela 6.16 apresenta todos os dados em kmol, bem como os totais de cada elemento em porcentagem.

Tabela 6. 16 – Quantidade de elementos inseridos no processo – simulação teórica 20% de borra oleosa e 80% de óleo combustível

| Componentes | q _{kmol} de borra oleosa (20% da energia requerida) | q _{kmol} do combustível tradicional (80% da energia requerida) | q _{kmol} do cru de cimento | q _{kmol} total dos elementos introduzidos no processo através dos insumos | % em peso ou em ppm dos elementos que constituem a parte sólida no processo |
|--------------------------------|--|---|-------------------------------------|--|---|
| S | 0,000142956 | 0,004817876 | - | 0,005941708 | - |
| C | 0,001123832 | 0,006924297 | - | 0,009030114 | - |
| H | 0,002105817 | 0,00007773 | - | 0,00220686 | - |
| N | 0,000007375 | - | - | 0,000007375 | - |
| O | - | 0,000084032 | - | 0,000084032 | - |
| Cinzas | - | 0,00006(kg/kg cl) | - | 0,00006(kg/kg cl) | 0,007 |
| umidade(H ₂ O) | 0,000086916 | - | - | 0,000086916 | - |
| inertes | 0,005546 (kg/kg cl) | - | - | 0,005546 (kg/kg cl) | 0,567 |
| H ₂ SO ₄ | 0,000038314 | - | - | 0,00038314 | 0,384 |
| Sb | 0,000000006 | - | - | 0,000000006 | < 1 ppm |
| As | 0,0000000014 | 0,00000000089 | 0,000000411 | 0,0000041123 | 31 ppm |
| Co | 0,000000002 | - | - | 0,000000002 | < 1 ppm |
| Cd | 0,0000000035 | 0,00000000024 | - | 0,0000000059 | < 1 ppm |
| Hg | 0,00000000009 | - | - | 0,00000000009 | < 1 ppm |
| Ti | 0,00000000016 | - | 0,00003086 | 0,0000308616 | 0,152 |
| Ni | 0,000000006 | 0,000000049 | 0,000000798 | 0,000000853 | 51 ppm |
| Te | 0,000000000781 | - | - | 0,00000000781 | < 1 ppm |
| Pb | 0,000000024 | 0,000000011 | 0,000001341 | 0,000001376 | 290 ppm |
| Cu | 0,000000091 | - | - | 0,000000091 | 6 ppm |
| Cr | 0,000000019 | 0,000000005 | 0,000002967 | 0,000002991 | 160 ppm |
| Sn | 0,000000000161 | - | - | 0,000000000161 | < 1 ppm |
| F | 0,0000000000164 | 0,000000007 | 0,000048726 | 0,00004879601 | 0,095 |
| V | 0,000000000601 | 0,000000154 | 0,000007261 | 0,0000074156 | 0,038 |
| Zn | 0,000002175 | 0,000000087 | 0,000001428 | 0,00000369 | 0,024 |
| SiO ₂ | - | 0,000000155 | 0,00356433 | 0,003564485 | 21,889 |
| Al ₂ O ₃ | - | 0,000000091 | 0,000552151 | 0,000552242 | 5,765 |
| Fe ₂ O ₃ | - | 0,000000058 | 0,000196732 | 0,00019679 | 3,222 |
| CaO | - | 0,000000167 | 0,011172973 | 0,01117314 | 64,041 |
| Na ₂ O | - | 0,000000082 | 0,00005724 | 0,000057322 | 0,363 |
| MgO | - | - | 0,00129612 | 0,00129612 | 5,306 |
| K ₂ O | - | 0,000000054 | 0,000223242 | 0,000223296 | 2,148 |
| Cl | - | 0,000002112 | 0,000008817 | 0,000010929 | 0,039 |
| TI | - | 0,00000000004 | - | 0,00000000004 | < 1 ppm |
| SO ₃ | - | - | 0,000081007 | 0,000081007 | 0,663 |
| P ₂ O ₅ | - | - | 0,000009779 | 0,000009779 | 0,142 |
| CO ₂ | - | - | 0,012070468 | 0,012070468 | - |
| MnO ₃ | - | - | 0,000017976 | 0,000017976 | 0,189 |
| SrO | - | - | 0,000010486 | 0,000010486 | 0,110 |
| BeO | - | - | 0,000000308 | 0,000000308 | 8 ppm |

Assim, com os dados obtidos nas Tabelas 6.8, 6.12 e 6.15, tem-se uma visualização, simulada, dos componentes introduzidos nos processos considerados. A análise deve ser pautada principalmente na comparação com os dados do Capítulo anterior, que faz referência às porcentagens retidas no clínquer e descreve as influências em algumas características do cimento.

Principalmente com relação ao tempo de pega e à resistência, deve-se observar atentamente o teor de retenção e os valores introduzidos em cada processo.

Capítulo 7

Discussão dos Resultados

7.1. A INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE OPERAÇÃO NA QUALIDADE E NA RETENÇÃO DE METAIS NO CLÍNQUER

A atmosfera do forno tem uma relativa influência na taxa de retenção de metais nas fases do clínquer.

As condições de redução durante a queima do clínquer podem ser causadas por uma deficiência de oxigênio na atmosfera do forno, e também em grande parte, pelos sulfetos no material cru, como por exemplo a pirita. As condições reduzidas de queima alteram a composição do ferro-aluminato-tetracálcico (C_4AF), aumentam o teor de aluminato tricálcico (C_3A) e reduzem a estabilidade do silicato tricálcico (C_3S). Em consequência, a cor do clínquer e do cimento são alteradas, a pega é acelerada e a resistência diminui. Estas alterações são mais marcantes em clínqueres que são resfriados lentamente dentro do forno, abaixo de 1250 °C sob condições de redução. Para evitar a deterioração da qualidade do cimento, devido à queima em atmosfera redutora, a temperatura do clínquer na saída do forno deve estar no mínimo a 1250 °C, especialmente se o material cru contiver sulfetos.

Por motivo de qualidade, é necessária a manutenção de uma atmosfera oxidante no forno para a queima do clínquer. Por outro lado, é desejável manter baixo o fator de excesso de ar, por motivo de economia de combustível. Portanto, o teor de oxigênio nos gases do forno é muito baixo, usualmente de 1 a 2% por volume e, muitas vezes, poucos décimos por volume. Com baixos teores de oxigênio pode-se ter a formação de monóxido de carbono, particularmente na zona de sinterização, o qual somente deveria ser oxidado para dióxido de carbono em áreas com baixas temperaturas, como por exemplo, nos pré-aquecedores.

Nestes casos, entretanto, pode ocorrer uma atmosfera redutora localizada, mesmo que os gases de exaustão não contenham praticamente nenhum monóxido de carbono. Mesmo com o excesso de oxigênio, pode ocorrer uma atmosfera redutora na queima, se o material cru contiver componentes oxidáveis, como por exemplo, os sulfetos ou carbono.

As condições oxidantes de queima são necessárias para oxidar o ferro contido no material e transformar em óxido de ferro, que se ligará formando o ferro-aluminato-tetracálcico (C_4AF). Os óxidos de ferro formados sob condições de redução do forno são indesejáveis, visto que:

- promovem a decomposição do silicato tricálcico (C_3S), diminuindo, portanto, as propriedades hidráulicas do cimento;
- o teor de aluminato tricálcico (C_3A) é aumentado às custas do teor de C_4AF , que pode acarretar tempo de pega mais rápido;
- podem produzir mudanças na coloração do clínquer e do cimento.

Independente do tipo de atmosfera do forno, a quantidade de P e Cr no clínquer não se altera significativamente. Entretanto, em temperaturas acima da temperatura de clinquerização (em torno de 1450 °C) a quantidade retida tende a diminuir, mas em valores muito pequenos.

Verifica-se também que a quantidade de Cu, Zn e Pb no clínquer, tende a diminuir com o aumento da temperatura sob ambas as condições de queima. Entretanto, a tendência à diminuição da retenção no clínquer é mais pronunciada sob condições de redução.

O Zn presente na matéria-prima tende a permanecer no clínquer em percentual acima de 2/3, devendo-se controlar a quantidade introduzida com os resíduos em função dos níveis de emissões para a atmosfera. A sua retenção no clínquer em valores maiores, leva a uma redução no teor de cal livre no clínquer.

O comportamento do Pb sob condições de oxidação permite concluir que ele tem uma disposição à volatilização com o aumento da temperatura.

Uma observação importante é que a atmosfera oxidante permite a oxidação dos metais, e a formação de óxidos favorece, em alguns casos, a sua ligação às moléculas maiores das fases do clínquer.

Certos metais voláteis não entram propriamente na matriz mineral do cimento, devido às altas temperaturas do forno. Estes metais se volatilizam nas zonas mais quentes do forno e depois são condensados. Mas os fornos de cimento são bem equipados para o manejo de metais voláteis, pois são projetados com sistemas coletores de poeira muito eficientes, a fim de remover da dos gases da combustão, as partículas muito finas do calcário e das matérias-primas.

7.2. CONSEQÜÊNCIAS DAS ADIÇÕES DE ELEMENTOS SECUNDÁRIOS NAS CARACTERÍSTICAS DO CLÍNQUER E DO CIMENTO

Zinco

Na mistura de 20% de pneu com 80% de óleo, a quantidade de ZnO introduzida foi de 0,078%.

- Cerca de 2/3 de ZnO fica retido no clínquer, ou seja, 0,052% ou 520 ppm. Esta quantidade é maior que a encontrada em clínqueres comuns.
- Nos outros dois casos, o conteúdo de zinco não ultrapassou os limites de retenção encontrados em clínqueres comuns.
- O ZnO aparece em pequena quantidade na matéria-prima. Se usarmos, por exemplo, 100% de coque de petróleo como combustível, apenas o ZnO presente na matéria-prima será adicionado ao processo. Mas, se juntamente com o coque de petróleo, adicionarmos pneus, teremos um aumento significativo do teor de ZnO no processo.
- E se, por exemplo, usarmos uma mistura de combustíveis, contendo pneus e borra oleosa, o cuidado na dosagem deverá ser ainda maior, devido ao alto conteúdo de ZnO na borra oleosa, a porcentagem deste óxido inserida sobe para 0,1%. Deverá ser feita uma análise da viabilidade econômica, em um caso como este, para se verificar se há vantagem no uso desta mistura.
- No entanto, até 0,5% de ZnO no clínquer é bem aceito, com pequenas alterações nas características do cimento.
- Acima deste valor, o ZnO retarda a hidratação do cimento, compromete o tempo de pega e reduz a resistência do cimento.
- Além disso, como 2/3 do ZnO fica retido no clínquer, o restante é encontrado na poeira do forno, logo há que se controlar a adição deste metal para se obter o controle das emissões.
- O ZnO afeta também a moabilidade do clínquer pois em testes com adições de 2% deste óxido, notou-se que houve uma diminuição na porosidade do clínquer.
- O ZnO também foi citado como um eficiente mineralizador, ou seja, a presença deste óxido facilita a formação das principais fases do clínquer.
- Um aumento no conteúdo de ZnO diminui a temperatura de clinquerização. Adições de 1 a 3% de ZnO baixaram a temperatura de clinquerização em 50 a 100 °C.

- Sob condições de redução na atmosfera do forno, a tendência é diminuir a retenção de ZnO na matriz do clínquer, o que pode comprometer o controle das emissões para a atmosfera.

Magnésio

O MgO aparece em grande quantidade, nos três casos. Como pode se observar, isto ocorre devido ao teor de magnésio na matéria-prima. O MgO, segundo *Carvalho (1996)*, funciona como fundente, pois baixa a temperatura de formação da fase líquida e promove a formação de C₃S. O MgO também melhora a queimabilidade do clínquer e não causa efeito sobre a qualidade do cimento, se em proporções próximas de 1,0 %. Em grandes quantidades, o MgO causa problemas de expansibilidade do concreto. Não é recomendável que exista mais que 2% de MgO no clínquer. A solução, nos casos acima, é usar matéria-prima com baixo teor de MgO.

Enxofre

O enxofre, na forma de sulfatos, pode acarretar problemas de expansão no concreto e prejudicar a resistência à compressão, aos 28 dias. No entanto, o teor de aproximadamente 0,6% de SO₃ apresentado nos resultados, é considerado baixo, segundo *Barbosa (1993)*. Em seu trabalho as amostras consideradas com baixo teor de enxofre continham cerca de 0,62% de SO₃, com médio teor de enxofre, continham cerca de 0,80% de SO₃ e com alto teor de enxofre, continham aproximadamente 1,28% de SO₃. É preciso observar a quantidade de enxofre introduzida com a borra oleosa, na forma de H₂SO₄. É provável que, no interior do forno, o ácido sulfúrico reaja com CaO e contribua para a formação de CaSO₄, diminuindo assim a necessidade de introdução de gesso na moagem do cimento, para controle do tempo de pega. No entanto, torna-se necessário pesquisar mais a fundo sobre este caso especialmente.

Cromo

Shirasaka et al. (1996), afirmaram que a quantidade de P e Cr no clínquer permanece em torno de 90%. *Murat e Sorrentino (1996)* confirmaram a alta retenção do Cr no clínquer. A concentração média de Cr encontrada em cimentos comuns, ou seja, sem uso de resíduos, é de 60 a 155 ppm. Nos três casos em questão, o teor de Cr está dentro dos valores encontrados normalmente

no cimento. Deve-se notar que a quantidade de Cr nestes três casos é devida à matéria-prima. O cromo acelera a hidratação e aumenta a resistência inicial, no entanto, a trabalhabilidade e o tempo de pega inicial são reduzidos. Quando se apresenta em níveis acima de 0,5%, o Cr parece estabilizar o C_2S em detrimento da formação do C_3S . O maior problema do cromo é com relação à lixiviação. O limite para detecção de cromo na lixívia é de 50 $\mu\text{g/l}$. O Cr^{6+} é cancerígeno, e o maior problema da sua presença no cimento é com relação à solução de lixiviação. Para os valores de 60 a 155 ppm, foram encontrados 21 $\mu\text{g/l}$ de cromo na lixívia, portando dentro dos padrões legais. *Carvalho (1996)* ainda afirma que quando foi feita uma avaliação de riscos potenciais em uma fábrica de cimento, na qual a poeira do forno era imprópriamente descartada, as concentrações de metais no cimento produzido com o uso de resíduos perigosos como combustível complementar estariam abaixo dos níveis associados com o risco de câncer.

A presença de 2% de Cr_2O_3 melhora a moabilidade do clínquer pois aumenta sua porosidade, diminui o conteúdo de líquido e faz aparecer rachaduras nos cristais de silicatos de cálcio.

Com relação às emissões, pouquíssimo Cr foi encontrado na poeira do forno, e a quantidade eliminada é facilmente recuperada no sistema de filtros na saída da chaminé.

Fósforo

Quanto ao teor de fósforo, encontrado no cimento principalmente como P_2O_5 , a alta concentração pode acarretar a formação de cal livre. *Bhatty (1995)* afirmou que P_2O_5 pode produzir um clínquer de boa qualidade, com um retardo no tempo de pega. Já *Carvalho (1996)* afirma que níveis acima de 1,0% de P_2O_5 podem causar uma diminuição na resistência, para clínqueres com alto teor de álcalis. Com alto teor de álcali, a adição de 2,0 % de P_2O_5 pode melhorar a resistência. Nos clínqueres com níveis normais de álcalis, a resistência máxima aos 28 dias é obtida com um nível de 1,0 % de P_2O_5 .

Manganês

O conteúdo de alita do clínquer aumenta com teores de até 0,7% de Mn, mas reduz a favor da belita em níveis mais altos. As resistências iniciais do cimento podem ser reduzidas progressivamente com a crescente adição de Mn, mas não são afetadas aos 90 dias. Nos três casos estudados, os níveis de Mn não ultrapassaram 0,19%. Portanto, não há de ser relevante a alteração na resistência.

Chumbo

O Pb é considerado o principal metal presente em combustíveis residuais, e também está associado com efeitos prejudiciais à saúde. *Carvalho (1996)* afirma que quando foram queimados óleos com alta concentração de Pb, mas com baixo conteúdo de halogênios (Cl, Br e I), em um processo de via seca, não se observou nenhum aumento na concentração de Pb. A maior parte do Pb foi retida no clínquer. Porém, quando baixos níveis de Pb foram queimados com compostos clorados, em fornos de via úmida, as emissões de chumbo diminuíram. Neste caso, a maior parte do Pb foi retida na poeira do forno.

O Pb, segundo *Bhatty (1995)*, parece não ter nenhum efeito adverso nas propriedades do cimento se presente abaixo de 70 ppm. Nos três casos em estudo, o Pb aparece em concentrações maiores, de 260 a 290 ppm. O Pb, em adições de $PbNO_3$ (níveis de 7300 ppm) e adições de PbO (níveis de 38000 ppm) retardam substancialmente a hidratação da pasta, mas melhoram a trabalhabilidade. O tempo de pega é aumentado com uma conseqüente perda na resistência inicial, mas aos 28 e 90 dias as resistências são comparáveis ou melhores que aquelas da pasta convencional. Em testes de adições de $Pb(NO_3)_2$ em até 4% por peso verifica-se um aumento na liberação do calor durante a hidratação inicial do cimento, seguido pela retardação a longo prazo e rápida precipitação de compostos básicos coloidais gelatinosos de Pb. Isto reveste a superfície dos grãos de cimento, formando uma camada de baixa permeabilidade que retarda a hidratação (*Asavapisit et al., 1997*).

Vanádio

- O teor de V adicionado no processo é relativamente baixo. No pior caso, quando se usou coque de petróleo como combustível, a quantidade foi de 565 ppm. Mas, se a atmosfera for de oxidação, este V pode se transformar em V_2O_5 em concentrações da ordem de 1000 ppm. Mas ainda assim é considerada baixa a concentração, para provocar alguma alteração significativa nas características do clínquer.
- Adições de 1% de V_2O_5 podem reduzir a cal livre no clínquer, a 1200 °C.
- A concentração de 1,5% de V_2O_5 pode aumentar as qualidades hidráulicas da alita.
- Não foi encontrada na literatura, a quantidade de V que fica retida no clínquer, no entanto, alguns estudos apresentaram valores de V nas cinzas do forno, menores que os valores de Zn.

- A presença de V e alguns elementos em conjunto, tais como Co, Ti, Cr, Mo, Zn e Mn, causam um leve atraso na hidratação durante os primeiros dias, mas tem um grau de hidratação quase similar com o da amostra pura, aos 28 dias.
- Além disso, o V pode comprometer a moabilidade do clínquer.

Como se pode notar, os efeitos da presença de elementos menores no processo de produção de clínquer dependem de vários fatores. O principal fator que influencia o comportamento destes elementos no interior do forno é, sem dúvida, a atmosfera interna. Como o objetivo principal da queima de resíduos em fornos de clínquer é a destruição térmica dos mesmos, sem prejuízo ao meio ambiente, deve-se controlar a atmosfera interna do forno, a fim de proporcionar maior destruição dos compostos, a oxidação dos metais e a conseqüente incorporação dos mesmos na matriz do clínquer. O controle das quantidades dos metais introduzidos, principalmente daqueles de maior volatilidade, permite em conseqüência controlar as emissões de metais para atmosfera em níveis aceitáveis pela legislação. Mas outro objetivo da queima destes materiais residuais em fornos de clínquer é a economia de combustível e energia no sistema. Portanto, deverá haver um equilíbrio entre introdução de materiais residuais, tanto como combustíveis quanto como matérias-primas, e controle da atmosfera interna do forno, para não haver perda de energia e conseqüente falha na operação do sistema. Além desses fatores, o acompanhamento da qualidade do produto final deve ser constante, durante todo o processo, pois existe ainda, a compatibilidade ambiental do concreto, o qual não deve, em condições de lixiviação, liberar metais pesados para o meio ambiente, mantendo a estabilidade estrutural do concreto.

7.3. PROPOSIÇÕES PARA TRABALHO FUTURO

Fazer o estudo detalhado dos componentes de um determinado resíduo, e avaliar o comportamento de cada composto encontrado, nas diferentes atmosferas do forno e suas reações em cada etapa do processo, baseadas nas diferenças de temperatura.

Pode-se também, através de um estudo mais aprofundado, determinar os limites de introdução de metais no forno, calcular a quantidade retida na matriz do clínquer e avaliar as emissões para a atmosfera, comparando-se os valores das emissões de cada composto, com os valores limites determinados pela legislação ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULALLY, I. F. and DARLING, S. L. "Firing Refinery By-products in Circulating Fluidized-Bed Steam Generators", Heat Engineering, 16-23, 1998.

AMARI, T., THEMELIS, N. J. and WERNICK, I.K. "Resource Recovery from Used Rubber Tires", Resources Policy 25, 179-188, Pergamon Press, Elsevier Science Ltd, 1999.

ANP - Agência Nacional do Petróleo – Superintendência de Estudos Estratégicos, Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 10/08/2002.

ARNER, R. "Used Oil Recycling: Closing the Loop", 7th Annual SWANA – Symposium on Waste Reduction, Prevention, Recycling and Composting, Nashville, Tennessee, U.S.A. 1996.

ASAVAPISIT, S., FOWLER, G. and CHEESEMAN, C. R. "Solution Chemistry During Hydration in the Presence of Metal Hydroxide Wastes", Cement and Concrete Research 27, 1249-1260, Pergamon Press, Elsevier Science Ltd., 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. EB1/NBR5732: Cimento Portland Comum. Rio de Janeiro, 1991.

BARBOSA, F. J. F. "Avaliação da qualidade do clínquer em função do processo de produção". Projeto integrado de pesquisa. Convênio EFEI/CNPq. Itajubá-MG, 1993.

BARLAZ, M. A., ELEAZER, W. E. and WHITTLE, D. J. "Potential to Use Waste Tires as Supplemental Fuel in Pulp and Paper Mill Boilers, Cement Kilns and in Road Pavement", Waste Management & Research 11, 463-480, ISWA, 1993.

BHATTY, J.I. and WEST, P.B. "Interaction of Heavy Metals in Portland Cement Stabilized Waste Systems: Effects on Paste Hydration", Emerging Technologies Symposium on Cement and Concrete in the Global Environment, Chicago, PCA Ed., pp. 13, 1993.

BHATTY, Javed I. "Role of Minor Elements in Cement Manufacture and Use". Research and Development Bulletin RD109T. Portland Cement Association. Skokie, Illinois, U.S.A. 1995.

BHP – BILLITON HILLSIDE ALUMINIUM. *On-line*. Disponível em: <http://www.hillside.co.za> . Acesso em: 15/11/2002.

CADENCE – ENVIRONMENTAL ENERGY, INC. *On-line*. Disponível em: <http://www.cadencerecycling.com> . Acesso em: 16/09/2001.

CAPONERO, J. and TENÓRIO, J. A. S., "Laboratory Testing of the use of Phosphate-coating Sludge in Cement Clinker", Resources, Conservation & Recycling 29, 169-179, Elsevier Press, Elsevier Science B.V., 2000.

CARVALHO, V. O. "Estudos de qualidade do clínquer e do cimento produzidos a partir do uso de resíduos como combustíveis e matérias-primas". Trabalho de Pesquisa. EFEI. Itajubá-MG. 1996.

CCI – Centro Científico Independente, 2002. *On-line*. Disponível em: <http://www.incineracao.online.pt> . Acesso em: 08/10/2002.

CEMBURAU - The European Cement Association – “Best Available Techniques for the Cement Industry”, 1999. *On-line*. Disponível em: <http://www.cembureau.be>. Acesso em: 03/09/2002.

CEMENT INDUSTRY FEDERATION, *On-line*. Disponível em: <http://www.cement.org.au> . Acesso em: 16/10/2002.

CFR – CODE OF FEDERAL REGULATIONS. *On-line*. Disponível em: <http://www.access.gpo.gov/nara/cfr/> . Acesso em: 09/07/2001.

CONSTANS, D. and GOSSMAN, D. “Tire Derived Fuel Use in Cement Kilns”, Library, Gosmann Consulting Inc. 1997. *On-line*. Disponível em: <http://gcisolutions.com>. Acesso em: 15/08/2001.

CUNNINGHAM, R., OHLSEN, I. and ROSHOLM, P., “Swirlax Burner Conversion Leads to 100% Petroleum Coke Firing”, F.L.Smidth, Review no. 117, 15p. 1998. *On-line*. Disponível em: <http://www.flsmidth.com> . Acesso em: 15/10/2001.

DUARTE, V. C., “Estudo da Transferência de Calor em Fornos Rotativos da Indústria de Cimento Utilizando o Método de Elementos Finitos”, Dissertação de Mestrado, EFEI, Itajubá-MG, 1999.

EPA – US-ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *On-line*. Disponível em: <http://www.epa.gov> . Acesso em: 28/07/2001.

ERAtch, “TMI Systems - A Division of Tire Management Inc”. *On-line*. Disponível em: <http://www.eratech.com>. Acesso em: 10/12/2001.

ESPINOSA, D. C. R. and TENÓRIO, J. A. S., “Laboratory Study of Galvanic Sludge’s Influence on the Clinkerization Process”, Resources, Conservation and Recycling 31, 71-82, Elsevier Press, Elsevier Science B.V., 2000.

GONÇALVES, J., SILVA, D. C. and SILVA, R. J. “Estudo da Viabilização de Co-processamento em Fornos Rotativos de Clínter da Borra Oleosa do Processo de Re-refino do Óleo Lubrificante Usado”, 5º Congresso Brasileiro de Cimento, ABCP, São Paulo. 1999.

GOSSMAN CONSULTING INCORPORATION, The Use of Hazardous Waste Fuels in Cement Kilns - An Industry Profile, 1992. *On-line*. Disponível em: <http://gcisolutions.com> . Acesso em: 05/03/1999.

GULFGATE EQUIPEMENT, INC. *On-line*. Disponível em: <http://www.gulfgateequipment.com> . Acesso em: 30/10/2002.

HOWER, J. C., ROBERTSON, J. D. and ROBERTS, J. M., “Petrolgy and Minor Element Chemistry of Combustion By-products from the Co-combustion of Coal, Tire-derived Fuel, and Petroleum Coke at a Western Kentucky Cyclone-fired Unit”, Fuel Processing Technology 74, 125-142, Elsevier Press, Elsevier Science B. V., 2001.

KAKALI, G., PARISSAKIS, G. and BOURAS, D., "A Study on the Burnability and the Phase Formation of the PC Clinker Containing Cu Oxide", Cement and Concrete Research 26, 1473-1478, Pergamon Press, Elsevier Science Ltd, 1996.

KAKALI, G., TSIVILIS, S. and TSIALTAS, A., "Hydration of Ordinary Portland Cements Made from Raw Mix Containing Transition Element Oxides", Cement and Concrete Research 28, 335-340, Pergamon Press, Elsevier Science Ltd, 1997.

KAKALI G., TSIVILIS S., TSIVILIS A., "Hydration of Ordinary Portland Cements Made from Raw Mix Containing Transition Element Oxides", Cement and Concrete Research, Vol. 28, N° 3, pág. 1513, 1998.

KRISHNAN, S.S., JERVIS, R.E. and VELA, L.D., "Leachability of Toxic Elements From Solid Wastes", J. Radioanal. and Nuclear Chemistry, Articles, 161,(1), 181-187.1992.

MAGANHA, M.F.B. and KOMATSU, C. E. "Pneus Como Alternativa Energética", 5º Congresso Brasileiro de Cimento, ABCP, São Paulo. 1999.

MAURY, H.D. "The Production of Secondary Fuels From Domestic and Industrial Refuse and Their Utilisation in the Cement Industry, 5º Congresso Brasileiro de Cimento, ABCP, São Paulo. 1999.

MATUSINOVIC, T and VRBOS, N. "Alkali Metal Salts as Accelerators for High Alumina Cement", Cement and Concrete research Vol 23 pp 177-186 1993.

MEYERS, R.A. "Handbook of Petroleum Refining Process", McGraw -Hill, 2nd Ed. 1996.

MMA/CONAMA – Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do meio Ambiente, Legislação, Resoluções CONAMAS, 1999, Resolução nº 258. *On-line*. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>. Acesso em: 25/07/2002.

MME/MMA – Ministério das Minas e Energia, Legislação, Portarias, Interministerial, MME/MMA nº 1, de 29/07/1999. *On-line*. Disponível em: <http://www.mme.gov.br>. Acesso em: 30/07/2002.

MOIR, G. K. and GLASSER, F. P. , "Mineralisers, Modifiers and Activators in the Clunkering Process, Proc. 9th International. Congress Chemical Cement, New Delhi, India 1 – 125, 1992.

MONTE, C. M. "Estudo da tecnologia de incineração de resíduos industriais e urbanos em fornos rotativos de cimento". Projeto de Iniciação Científica. EFEI. Itajubá-MG. 1998.

MURAT, M. and SORRENTINO, F. "Effect of Large Additions of Cd, Pb, Cr, Zn, to Cement Raw Meal on the Composition and the Properties of the Clinker and the Cement", Cement and Concrete Research 26, 377-385, Pergamon Press, Elsevier Science Ltd, 1996.

OLIVEIRA, M. et al. "Modelo Para Cálculo do Tempo de Permanência e da Distribuição de Temperaturas em Fornos Rotativos Utilizados no Co-processamento de Resíduos".Anais do 4º Congresso Brasileiro de Cimento. Vol. 3, pp.186-200. São Paulo, 1996.

PETROBRÁS/CONPET – Programa Nacional da Racionalização do Uso dos Derivados do Petróleo

e do Gás Natural. *On-line*. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/conpet/>. Acesso em: 25/10/2001.

RAMOS, M. D. “Estudo das emissões de poluentes oriundos de fábricas de Cimento Portland e sua dispersão na atmosfera”. Dissertação de Mestrado. EFEI. Itajubá-MG. 1997.

RESOLUÇÃO NORMATIVA NOR: ENVP9650340A – “Textes Generaux Ministere De L'environnement”, J.O n° 242 du 16 octobre 1996, page 15098. *On-line*. Disponível em: <http://www.legifrance.gouv.fr/>. Acesso em: 25/07/1998.

RICHARDSON, J. D. M. A. “Recycling or disposal? Hazardous waste combustion in cement kilns. An introduction to policy and legal issues associated with burning hazardous waste in cement kilns. American Lung Association. Hazardous Waste Incineration Project”, 1995.*On-line*. Disponível em: www.mindfully.org. Acesso em: 12/06/2001.

ROSSETTI, V. A. and MEDICI, F., “Inertization of Toxic Metals in Cement Matrices: Effects on Hydration, Setting and Hardening”, Cement and Concrete Research 25, 1147-1152, Pergamon Press, Elsevier Science Ltd., 1995.

RUBBER MANUFACTURES ASSOCIATION, “Scrap Tires: Scrap Tire Characteristics”. *On-line*. Disponível em: www.rma.org. Acesso em: 15/04/2002.

SALOMON, V. G., ARAÚJO, S. and SILVA, R. J. “Influência dos Elementos Secundários Presentes nos Resíduos Co-Processados na Qualidade do Cimento”, 5º Congresso Brasileiro de Cimento, ABCP, São Paulo. 1999.

SANTI, A. M. M. “O Emprego de Resíduos Como Combustíveis Complementares na Produção de Cimento, na Perspectiva da Energia, da Sociedade e do meio Ambiente. Estudo de Caso: Minas Gerais no Período 1980-1997”, Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas, S. Paulo. 1997.

SHIRASAKA, T. , HANEHARA, S. and UCHIKAWA, H. “Influence of Six Minor and Trace Elements in Raw Material on the Composition and Structure of Clinker”, World Cement Research and Development, 1996.

SILVA, R. J. “Análise energética de plantas de produção de Cimento Portland”. Tese de Doutorado. Universidade de Campinas. Faculdade de Mecânica. Campinas-SP. Brasil, 1994.

SMART, J. and JENKINS, B. “Combustion in the Rotary Kiln”. The Combustion Institute (British Section), Newsletter June 2000. *On-line*. Disponível em: www.chemeng.ucl.ac.uk/research/combustion. Acesso em: 12/10/2002.

SNIC – SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. *On-line*. Disponível em: <http://www.snic.com.br>. Acesso em: 10/10/2002.

SOUZA, F. A. “Utilização de Pneus Pós-Consumo como Combustível em Fornos de Cimento”, Seminário Nacional Sobre Reuso/Reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais – CETESB. São Paulo, 2000. CD-ROM.

SPRUNG, S., “Reducing Environmental Pollution by Using Secondary Materials”, Zement-Kalk-

Gips, 7, pp. 167-173. 1992.

RECICLADORA TEMARRY DE MEXICO S.A. DE C.V., “Products And Services Directory, Cement Kilns, Energy Recovery”. *On-line*. Disponível em: www.temarry.com . Acesso em: 30/09/2002.

TERRY, M. “Alternative Fuels: Issues and Selections for Today”, 5º Congresso Brasileiro de Cimento, ABCP, S. Paulo. 1999.

TOMMASINI, G. Associação Nacional das Indústrias de Pneumáticos – Palestra proferida no Seminário Nacional Sobre Reuso/Reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais – CETESB. São Paulo, 2000. CD-ROM.

TSIVILIS, S., KAKALI, G. “A Study on the Grindability of Portland Cement Clinker Containing Transition Metal Oxides”. *Cement and Concrete Research*, v. 27, n. 5, p. 673-678, 1997.

TUMIDAJSKI, P. J. and THOMSON, M. L. “Influence of Cadmium on the Hydration of C₃A”, *Cement and Concrete Research* 24, 1359-1372, Pergamon Press, Elsevier Science Ltd., 1994.

VOTORANTIM CIMENTOS, “História do Cimento”. *On-line*. Disponível em: www.votorantim-cimentos.com.br . Acesso em: 13/09/2002.

ANEXO 1

Portaria nº 264/99 – CONAMA



.MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE

Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA

RESOLUÇÃO Nº 264, DE 26 DE AGOSTO DE 1999.

O **CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA**, no uso das competências que lhe são conferidas pela Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, regulamentada pelo Decreto nº 99.274, de 6 de junho de 1990, alterado pelo Decreto nº 2.120, de 13 de janeiro de 1997, e tendo em vista o disposto em seu Regimento Interno, e

Considerando a necessidade de serem definidos procedimentos, critérios e aspectos técnicos específicos de licenciamento ambiental para o co-processamento de resíduos em fornos rotativos de clínquer, para a fabricação de cimento, resolve:

Capítulo 1

Das Disposições Gerais

Art. 1º Esta Resolução aplica-se ao licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividades de co-processamento de resíduos, excetuando-se os resíduos: domiciliares brutos, os resíduos de serviços de saúde, os radioativos, explosivos, organoclorados, agrotóxicos e afins.

Art. 2º O co-processamento de resíduos deverá atender aos critérios técnicos fixados nesta Resolução, complementados, sempre que necessário, pelos Órgãos Ambientais competentes, de modo a atender as peculiaridades regionais e locais.

Art. 3º As solicitações de licença para o co-processamento de resíduos em fábricas de cimento já instaladas somente serão analisadas se essas estiverem devidamente licenciadas e ambientalmente regularizadas.

Art. 4º A quantidade de resíduo gerado e/ou estocado, deverá ser suficiente para justificar sua utilização como substituto parcial de matéria prima e/ou de combustível, no sistema forno de produção de clínquer, após a realização e aprovação do Teste de Queima.

Art. 5º O co-processamento de resíduos em fornos de produção de clínquer deverá ser feito de modo a garantir a manutenção da qualidade ambiental, evitar danos e riscos à saúde e atender aos padrões de emissão fixados nesta Resolução.

Art. 6º O produto final (cimento) resultante da utilização de resíduos no co-processamento em fornos de clínquer, não deverá agregar substâncias ou elementos em quantidades tais que possam afetar a saúde humana e o meio ambiente.

Art. 7º Os clínqueres e cimentos importados deverão obedecer ao disposto no *caput* do art. 5º e no inciso VIII do art. 15, desta Resolução.

Capítulo II

Dos Procedimentos

Seção I

Dos Critérios Básicos para a Utilização de Resíduos

Art. 8º São considerados, para fins de co-processamento em fornos de produção de clínquer, resíduos passíveis de serem utilizados como substituto de matéria prima e ou de combustível, desde que as condições do processo assegurem o atendimento às exigências técnicas e aos parâmetros fixados na presente Resolução, comprovados a partir dos resultados práticos do plano do Teste de Queima proposto.

§ 1º O resíduo pode ser utilizado como substituto matéria-prima desde que apresente características similares às dos componentes normalmente empregados na produção de clínquer. incluindo neste caso os materiais mineralizadores e/ou fundentes.

§ 2º O resíduo pode ser utilizado como substituto de combustível, para fins de reaproveitamento de energia, desde que o ganho de energia seja comprovado.

Seção II

Do Licenciamento Ambiental

Art. 9º As Licenças Prévia, de Instalação e de Operação para o co-processamento de resíduos em fornos de produção de clínquer serão requeridas previamente aos Órgãos Ambientais competentes, obedecendo os critérios e procedimentos fixados na legislação vigente.

§ 1º Para as fontes novas, poderão ser emitidas Licenças Prévias, de Instalação e Licença de Operação que englobem conjuntamente as atividades de produção de cimento e o co-processamento de resíduos nos fornos de produção de clínquer.

§ 2º Para as fontes existentes, já licenciadas para a produção de cimento, o licenciamento ambiental específico para o co-processamento somente será concedido quando a unidade industrial, onde se localizar o forno de clínquer, tiver executado todas as medidas de controle previstas na sua Licença de Operação.

§ 3º O processo de licenciamento será tecnicamente fundamentado com base nos estudos a seguir relacionados, que serão apresentados pelo interessado:

I - Estudo de Viabilidade de Queima – EVQ;

II - Plano de Teste em Branco;

III - Relatório de Teste Branco;

IV - Plano de Teste de Queima – PTQ;

V - Relatório de Teste de Queima; e

VI - Análise de Risco.

Seção III

Do Estudo de Viabilidade de Queima - EVQ

Art. 10. O EVQ será apresentado ao Órgão Ambiental devendo conter, no mínimo, as seguintes informações:

I - dados referentes à fábrica de cimento (nome, endereço, situação com relação ao licenciamento ambiental);

II - objetivo da utilização do(s) resíduo(s); e

III - dados do(s) resíduo(s):

descrição sucinta do processo gerador do resíduo e fluxograma simplificado com a indicação do ponto de geração do mesmo;

caracterização quali-quantitativa dos resíduos contendo:

estado físico do(s) resíduo(s);

quantidade gerada e estocada;

poder calorífico inferior;

viscosidade, no caso de líquidos;

composição provável do(s) resíduo(s);

teor de metais pesados, cloro total, cloretos e enxofre;

teor de cinzas e umidade;

classificação do(s) resíduo(s), conforme a Norma ABNT – NBR 10.004; e

descrição do sistema de armazenamento de resíduo(s);

IV - descrição do processo/equipamentos, incluindo:

descrição do processo de produção inerente ao forno e fluxograma do processo produtivo com indicação dos pontos de alimentação (matéria-prima e combustível), bem como perfil de temperaturas;

características e especificações dos equipamentos utilizados na produção de clínquer;

lay-out dos equipamentos;

descrição do sistema proposto de alimentação de resíduos;

forno selecionado para a queima de resíduos;

tempo de residência para gases e sólidos, com memória de cálculo;

características e especificações dos equipamentos que serão modificados ou adicionados em relação aos inicialmente existentes; e

desenho esquemático incluindo modificações, com indicação dos pontos de amostragem e parâmetros a serem monitorados.

V – em relação à matéria-prima:

a) relação das matérias-primas empregadas na produção do clínquer e suas características físico-químicas;

descrição dos sistemas de alimentação e homogeneização da matéria-prima;

taxa de alimentação (t/h); e

descrição do processo de realimentação/descarte do particulado retido nos equipamentos de controle da poluição atmosférica.

VI – em relação ao combustível:

caracterização dos combustíveis (tipo, poder calorífico inferior e teor de enxofre) e consumo (t/h); e

descrição dos sistemas de alimentação de combustíveis, bem como indicação da proporção dos combustíveis nos queimadores primário e secundário.

VII – em relação aos equipamentos de controle de poluição -ECP:

descrição dos ECPs para efluentes gasosos;

descrição do sistema de monitoramento das emissões gasosas; e

descrição dos procedimentos de amostragem e monitoramento, incluindo frequência e listagem de todos os parâmetros monitorados.

VIII - outras informações que forem consideradas necessárias.

Seção IV

Do Teste em Branco

Art. 11. Após a aprovação do Estudo de Viabilidade de Queima - EVQ, o Órgão Ambiental analisará o Plano de Teste em Branco e aprovará a realização do Teste em Branco visando avaliar o desempenho ambiental da fábrica de cimento sem o co-processamento de resíduos.

Art. 12. Previamente à realização do Teste em Branco, a empresa interessada apresentará para aprovação do Órgão Ambiental, o Plano de Teste em Branco, contemplando os requisitos mínimos para execução do teste, abrangendo os seguintes itens:

I - período previsto para a realização do Teste em Branco, com o acompanhamento por parte dos técnicos do Órgão Ambiental;

II - descrição e eficiência dos equipamentos de controle de poluição atmosférica;

III - descrição do plano de automonitoramento do processo: contemplando dentre outros a localização dos pontos de amostragem, parâmetros amostrados nestes pontos, periodicidade das amostragens;

IV - metodologias de coleta de amostra e de análise a serem empregadas, com os respectivos limites de detecção. as coletas devem ser feitas em triplicata, sendo o tempo mínimo de coleta para material particulado de duas horas;

V - capacidade de operação da unidade durante o teste: a planta deve operar na capacidade prevista para o co-processamento, a qual deve ser mantida enquanto durar o Teste em Branco e, posteriormente, os de queima do resíduo, com uma variação aceitável de até dez por cento;

VI - parâmetros operacionais que serão monitorados no processo: inclui taxas de alimentação (de combustível, de matérias-primas e de material particulado recirculado), equipamentos de controle operacional, com os respectivos limites de detecção (monitores contínuos de pressão e temperatura do sistema forno e temperatura na entrada dos equipamentos de controle de poluição atmosférica, emissões de CO e O₂);

VII - avaliação das emissões atmosféricas para os seguintes parâmetros: material particulado, SO_x, NO_x, HCl/Cl₂, HF e elementos e substâncias inorgânicas listadas nos arts. 28, 29 e 30 desta Resolução; e

VIII - análise quali-quantitativa dos elementos e substâncias inorgânicas presentes no pó retido no equipamento de controle de poluição.

Art. 13. Após a realização do Teste em Branco, a empresa apresentará ao Órgão Ambiental o relatório conclusivo do teste, contemplando a verificação dos itens previstos no Plano de Teste em Branco.

Parágrafo único. A aprovação do Teste em Branco significa que a instalação atende às exigências do Órgão Ambiental, estando, apta a apresentar um Plano de Teste de Queima - PTQ. não estando a empresa autorizada a queimar resíduos e nem mesmo a submeter-se a Testes de Queima.

Art. 14. Caso a instalação não atenda às exigências previstas no Teste em Branco, fica proibida a queima de qualquer resíduo.

Seção V

Do Plano do Teste de Queima - PTQ

Art. 15. Devem constar no conteúdo do Plano:

I - o objetivo do teste;

II - fluxogramas do processo produtivo, com indicação dos pontos de alimentação, descrição e capacidade dos sistemas de alimentação (matéria-prima, combustível e resíduo), bem como o perfil de temperaturas do sistema;

III - descrição dos equipamentos do sistema forno:

nomes dos fabricantes;

tipos e descrição dos componentes do sistema; e

capacidade máxima de projeto e capacidade nominal;

IV - descrição de cada corrente de alimentação:

matérias-primas:

relação das matérias-primas;

características físico-químicas;

composições básicas, constando teores de matéria orgânica e cinzas; e

taxas de alimentação

resíduo:

origem, quantidade gerada e estocada;

poder calorífico inferior, composição provável, composição elementar e identificação e quantificação das substâncias eventualmente presentes, avaliadas com base no processo gerador do resíduo e que constem das listagens quatro e cinco e seis da NBR-10004 da ABNT;

taxa de alimentação pretendida;

teores de metais;

teores de cloro total/cloreto;

teores de fluoretos, enxofre, cinzas e umidade;

seleção dos “Principais Compostos Orgânicos Perigosos - PCOPs”; e

descrição dos procedimentos de mistura de resíduos anteriores à queima.

combustíveis:

tipo;

Poder Calorífico Inferior – PCI;

teores de enxofre, cinzas e umidade; e

consumo (massa/tempo).

V - condições operacionais propostas para o Teste de Queima, incluindo tempo de residência para gases e sólidos, com memórias de cálculo;

a) para o caso da alimentação de resíduos em ponto que não seja a extremidade de temperatura mais elevada do forno rotativo, deverá ser demonstrado que haverá condições adequadas e suficientes de tempo de residência, temperatura e concentração de O₂, no percurso dos gases, a partir do ponto de alimentação do resíduo, para garantir o nível de eficiência de destruição do(s) PCOP(s) definido(s);

b) para a alimentação de resíduos em regime de batelada (em latões, bombonas, pacotes, ou sem cominuição prévia de quantidades maiores – como, possivelmente, no caso de pneus), o volume de cada batelada e a frequência de suas alimentações deverão ser estabelecidos de modo a garantir que a rápida volatilização dos compostos introduzidos no sistema não promova reduções das concentrações de O₂, abaixo das quais seja comprometida a eficiência do processo de destruição térmica destes compostos.

VI - descrição do sistema de controle de emissões atmosféricas, de seus equipamentos e de suas condições operacionais;

VII - descrição do destino final dos resíduos gerados no sistema de controle de emissões atmosféricas: no caso de existirem etapas de tratamento deste sistema que gerem efluentes líquidos, descrever seus equipamentos e operações, seus parâmetros e condições operacionais e sua proposta de monitoramento para sistemas de tratamento destes efluentes. O mesmo se aplica para os efluentes líquidos gerados em operações de limpeza de pisos e equipamentos, bem como as águas pluviais contaminadas;

VIII - descrição do sistema de análise e controle de qualidade do clínquer, sob o ponto de vista ambiental;

IX - descrição e desenhos esquemáticos de localização de todos os pontos de medição e coleta de amostras para monitoramento da unidade e dos sistemas de controle de emissões e descrição dos sistemas de gerenciamento destes dados;

X - lista de parâmetros a serem monitorados na operação do sistema forno, em todas as etapas do co-processamento, relacionando equipamentos utilizados no monitoramento;

XI - lista de parâmetros a serem monitorados em todas as etapas do processo, incluindo, entre outros, metodologias e equipamentos de coleta e análises, seus limites de detecção, frequências de coletas de dados de amostragem e de medições para: combustíveis, matérias-primas, resíduo e correntes de reciclo e de descarte (material particulado, resíduos sólidos gerados, efluentes gasosos e efluentes líquidos);

XII - descrição do sistema de intertravamento, das condições em que ocorrem a interrupção e a retomada da alimentação dos resíduos;

XIII - estimativa dos níveis de emissão resultantes da adoção da taxa de alimentação pretendida, com base no balanço de massa, contemplando os dados de entrada (matéria-prima, combustível, resíduo e reciclados) e de saída (clínquer, gases da exaustão, material particulado retido no ECP e particulado nos gases emitidos para atmosfera.);

XIV - cronograma do teste de queima;

XV - identificação dos técnicos envolvidos no teste, incluindo responsabilidades e qualificações, sendo que todos os documentos apresentados deverão ser devidamente assinados por profissional habilitado, indicando o número do registro no Conselho de Classe Profissional.

Art. 16. Após a aprovação do PTQ o interessado fixará a data para o Teste de Queima, em comum acordo com o Órgão Ambiental, que acompanhará todas as operações do teste, bem como o controle e inspeção para a liberação dos lotes de resíduos e o transporte destes lotes .

Art. 17. Os resíduos não poderão ter sua composição e suas concentrações de contaminantes alteradas, seja por acréscimo ou substituição de resíduo e / ou contaminante, quando for o caso, novos EVQ e PTQ, relativos à nova condição, deverão ser elaborados.

Art. 18. Poderá ser prevista a realização de um “pré-teste de queima”, que deverá ser aprovado pelo Órgão Ambiental, a fim de que sejam feitos os ajustes necessários referentes às condições de alimentação dos resíduos a serem testados.

Art. 19. Ao término do período solicitado para o pré-teste, o Órgão Ambiental deverá ser comunicado quanto a eventuais alterações no Plano de Teste de Queima.

Seção VI

Do Teste de Queima

Art. 20. No início do Teste de Queima deverá ser testado o sistema de intertravamento para interromper automaticamente a alimentação de resíduos.

Art. 21. Durante o Teste de Queima, a instalação deverá operar nas mesmas condições operacionais verificadas durante o Teste em Branco, conforme o inciso V do art. 12.

Art. 22. Deverão ser amostrados no efluente gasoso, os mesmos poluentes avaliados no Teste em Branco, além dos Principais Compostos Orgânicos Perigosos-PCOPs -.

Art. 23. As coletas deverão ser realizadas em triplicadas. O tempo mínimo de coleta para o material particulado de duas horas, e os limites de emissão para efluentes gasosos, de acordo com os arts. 28, 29 e 30 desta Resolução.

Art. 24. São condições prévias para o Teste de Queima:

I - ter o Plano de Teste de Queima aprovado pelo Órgão Ambiental competente;

II - o Teste de Queima não deverá apresentar risco significativo de qualquer natureza à saúde pública e ao meio ambiente;

III - ter instalados, calibrados e em condição de funcionamento, pelo menos, os seguintes monitores contínuos e seus registradores: CO, O₂, temperatura e pressão do sistema forno, taxa de alimentação do resíduo e parâmetros operacionais dos ECPs;

IV - ter instalado e em condição de funcionamento um sistema de intertravamento para interromper automaticamente a alimentação de resíduos, nos seguintes casos:

emissão dos poluentes monitorados continuamente, acima dos limites previstos nesta Resolução;

queda da temperatura normal de operação;

pressão positiva no forno;

falta de energia elétrica ou queda brusca de tensão;

queda do teor de O₂ no sistema;

mau funcionamento dos monitores e registradores de temperatura, O₂, CO ou THC e interrupção do funcionamento do ECP; ou

temperatura da entrada do precipitador eletrostático superior a duzentos graus celsius.

V - ter instalado e em funcionamento um sistema de alimentação do resíduo, em condições de segurança e operacionalidade.

Seção VII

Dos Critérios para Seleção dos Principais Compostos Orgânicos Perigosos” - PCOPs

Art. 25. A seleção dos PCOPs deverá ser baseada no grau de dificuldade de destruição de constituintes orgânicos do resíduo, sua toxicidade e concentração no resíduo.

Art. 26. A Eficiência de Destruição e Remoção-EDR dos PCOPs, deverá ser de no mínimo, noventa e nove, noventa e nove por cento.

Art. 27. Para confirmação do EDR, a taxa de alimentação do(s) PCOP(s) selecionado(s) deverá ser compatível com os limites de detecção dos métodos de amostragem e análises das emissões atmosféricas.

Seção VIII

Dos Limites de Emissão

Art. 28. O co-processamento de resíduos em fornos de clínquer deverá observar os limites máximos de emissão atmosférica, fixados na Tabela 01, respeitando o seguinte:

I - as emissões máximas dos fornos de clínquer destinados ao co-processamento, tanto no Teste em Branco quanto no Teste de Queima, não deverão ultrapassar os Limites Máximos de Emissão constantes da Tabela 01.

II - O limite de 100 ppmv poderá ser exercido desde que os valores medidos de THC não excedam a 20 ppmv, em termos de média horária e que não seja ultrapassado o limite superior de CO de 500 ppmv, corrigido a sete por cento de O₂ (base seca), em qualquer instante; e

III – O limite de CO para o intertravamento da alimentação de resíduo, será fixado a partir dos Testes de Queima estabelecidos com base nas médias horárias e corrigidas continuamente a sete por cento de O₂ (gás base seca).

Tabela 01 - Limites Máximos de Emissão

| Poluente | Limites Máximos de Emissão |
|--|---|
| HCL | 1,8kg/h ou 99% de redução |
| HF | 5 mg/Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂ (base seca) |
| CO* | 100 ppmv , corrigido a 7% de O ₂ (base seca) |
| MP | 70 mg/Nm ³ farinha seca, corrigido a 11% de O ₂ (base seca) |
| THC (expresso como propano) | 20 ppmv, corrigido a 7% de O ₂ (base seca) |
| 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 (TI) | 0,10 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca) |
| (As+Be+Co+Ni+Se+Te) | 1,4 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca) |
| (As+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+Se+Sn+Te+Zn) | 7,0 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca) |

* As concentrações de CO na chaminé não poderão exceder a 100 ppmv em termo de média horária.

Art. 29. Os limites de emissão dos poluentes poderão ser mais restritivos, a critério do Órgão Ambiental local, em função dos seguintes fatores:

I - capacidade de dispersão atmosférica dos poluentes, considerando as variações climáticas e de relevo locais; ou

II - a intensidade de ocupação industrial e os valores de qualidade de ar da região .

Art. 30. Os limites de emissão para os parâmetros SOx e NOx deverão ser fixados pelos Órgãos Ambientais competentes considerando as peculiaridades regionais.

Seção IX

Do Monitoramento Ambiental

Art. 31. Os relatórios de auto-monitoramento serão encaminhados ao Órgão Ambiental competente de acordo com a frequência solicitada.

Art. 32. A taxa de alimentação do resíduo, definida no Teste de Queima, deve ser controlada através de avaliação sistemática do monitoramento das emissões provenientes dos fornos de produção de clínquer que utilizam resíduos, bem como da qualidade ambiental na área de influência do empreendimento.

Art. 33. Deverão ser monitorados de forma contínua os seguintes parâmetros: pressão interna, temperatura dos gases do sistema forno e na entrada do precipitador eletrostático, vazão de alimentação do resíduo, material particulado (através de opacímetro), O₂, CO, NOx e / ou THC quando necessário.

Art. 34. Deverão ser monitoradas, de forma não contínua, os seguintes parâmetros: SOx, PCOPs, HCl/Cl₂, HF, elementos e substâncias inorgânicas listados nos arts. 28, 29 e 30 desta Resolução.

Art. 35. O monitoramento de quaisquer outros poluentes com potencial de emissão poderá ser exigido, a critério do Órgão Ambiental competente.

Art. 36. O controle das características dos resíduos deverá ser feito através de amostragem não contínua, fundamentado na análise dos seguintes parâmetros: PCOPs, elementos e substâncias inorgânicas, enxofre, flúor, série nitrogenada e cloro.

Art. 37. O monitoramento dos efluentes líquidos deverá obedecer os parâmetros fixados na legislação pertinente.

Art. 38. O monitoramento ambiental da área de entorno deverá ser definido caso a caso, com base na avaliação de riscos à saúde humana, ao meio ambiente e os decorrentes de emissões não acidentais.

Seção X

Das Unidades de Mistura e pré-condicionamento de resíduos

Art. 39. As Unidades de Mistura e Pré-condicionamento de Resíduos são passíveis de licenciamento pelo Órgão Ambiental competente e, para tanto, deverão apresentar as seguintes informações:

- I - nome (razão social), endereço e localização da instalação;
- II - descrição dos principais produtos ou serviços prestados;
- III - planta, em escala, mostrando a localização das áreas de recepção, laboratórios, estocagem, manuseio e/ou disposição de resíduos, bem como os locais destinados a futuras áreas de manuseio, estocagem e disposição;
- IV - descrição dos procedimentos de recepção, amostragem e análises, estocagem, manuseio e disposição de resíduos gerados;
- V - caracterização e classificação dos resíduos recebidos, quantificação de cada resíduo e uma descrição geral dos procedimentos para cada um;
- VI - laudos de análises químicas e físicas de cada resíduo e cópia do plano de análise, os quais deverão estar devidamente assinados por técnico responsável;
- VII - descrição dos procedimentos e equipamentos de segurança;
- VIII - plano de contingência;
- IX - descrição dos procedimentos, estruturas ou equipamentos a serem usados na unidade para prevenir:
 - riscos em operações de descarregamento;
 - vazamentos das áreas de manuseio de resíduos perigosos para áreas adjacentes ou para meio ambiente;
 - riscos de enchentes;
 - efeitos ocasionados pelas falhas nos equipamentos e interrupção de fornecimento de energia elétrica;
 - exposição indevida de pessoas aos resíduos sólidos; e
 - liberação de gases para o ambiente.
- X - descrição das medidas para prevenção de ignição acidental ou reações de resíduos inflamáveis, reativos ou incompatíveis;
- XI - descrição do transporte interno de resíduos, inclusive com indicação em planta das vias de tráfego interno;
- XII - plano de encerramento das atividades e, se aplicável, de pós-encerramento; e
- XIII - projetos dos sistemas de tratamento de efluentes líquidos, se aplicável.

Art. 40. O responsável pela unidade deverá registrar toda anormalidade envolvendo derramamento ou vazamento de resíduos, bem como fornecer, a critério do Órgão Ambiental competente, estudo para avaliação de eventuais danos ocorridos ao meio ambiente.

Art. 41. O recebimento de resíduos deverá ser documentado, através de registros que serão disponibilizados para o Órgão Ambiental competente.

Seção XI

Do Plano de Treinamento de Pessoal

Art. 42. O pessoal envolvido com a operação das unidades de mistura, pré-condicionamento e co-processamento de resíduos deverá receber periodicamente treinamento específico com relação ao processo, manuseio e utilização de resíduos, bem como sobre procedimentos para situações emergenciais e anormais durante o processo.

Seção XII

Dos Procedimento para Controle de Recebimento de Resíduos

Art. 43. Os resíduos a serem recebidos pela unidade de mistura e/ou pela instalação responsável por sua utilização deverão ser previamente analisados para determinação de suas propriedades físico-químicas e registro das seguintes informações:

I - a origem e a caracterização do resíduo;

II - métodos de amostragem e análise utilizados, com respectivos limites de detecção, de acordo com as normas vigentes;

III - os parâmetros analisados em cada resíduo; e

IV - incompatibilidade com outros resíduos.

Art. 44. As análises deverão ser repetidas, sempre que necessário, para assegurar a confiabilidade da caracterização do resíduo.

Seção XIII

Do Armazenamento de Resíduos e da Análise de Risco

Art. 45. Os resíduos deverão ser armazenados de acordo com os dispositivos legais vigentes.

Art. 46. O transporte de resíduos ou de mistura de resíduos para as unidades de co-processamento, deverá ser realizado de acordo com os dispositivos legais vigentes.

Art. 47. O Estudo de Análise de Risco integrará o processo de Licenciamento Ambiental e será realizado pelo empreendedor de acordo com os procedimentos e normas estabelecidas pelo Órgão Ambiental competente, contemplando avaliação dos riscos decorrentes tanto de emissões acidentais como de emissões não acidentais.

Seção XIV

Das Disposições Finais

Art. 48. Para os fins do disposto nesta Resolução, são adotadas as definições do Anexo I.

Art. 49. A presente Resolução deverá ser revisada num prazo máximo de três anos, contados a partir da sua publicação.

Art. 50. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação.

JOSÉ SARNEY FILHO
Presidente do Conselho

JOSÉ CARLOS CARVALHO
Secretário Executivo

Anexo I - DEFINIÇÕES

Clínquer: Componente básico do cimento, constituído principalmente de silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico e ferroaluminato tetracálcico.

Combustível primário: Combustível alimentado pelo maçarico/queimador principal do forno na zona de combustão primária, sendo comumente utilizado carvão, óleo ou gás.

Combustível secundário: Combustível alimentado na zona de combustão secundária, podendo ser utilizado, além dos combustíveis primários, outros alternativos, como: casca de arroz e serragem, entre outros.

Co-processamento de resíduos em fornos de produção de clínquer: Técnica de utilização de resíduos sólidos industriais a partir do processamento desses como substituto parcial de matéria-prima e / ou de combustível no sistema forno de produção de clínquer, na fabricação de cimento.

Equipamento de Controle de Poluição–ECP: Equipamentos destinados a controlar as emissões atmosféricas resultantes das operações industriais.

Estudo de Viabilidade de Queima–EQV: estudo teórico que visa avaliar a compatibilidade do resíduo a ser co-processado com as características operacionais do processo e os impactos ambientais decorrentes desta prática.

Farinha: Produto intermediário para a produção de clínquer, composto basicamente de carbonato de cálcio, sílica, alumina e óxido de ferro, obtidos a partir de matérias primas tais como, calcário, argila e outras.

Forno rotativo de produção de clínquer: Cilindro rotativo, inclinado e revestido internamente de material refratário, com chama interna, utilizado para converter basicamente compostos de cálcio, sílica, alumínio e ferro, proporcionalmente misturados, num produto final denominado clínquer.

Monitoramento Ambiental: Avaliação constante das emissões provenientes dos fornos de produção de clínquer que co-processam resíduos, bem como da qualidade ambiental na área de influência do empreendimento.

Plano do Teste de Queima–PTQ: Plano que contempla dados, cálculos e procedimentos relacionados com as operações de co-processamento propostas para o resíduo.

Pré-aquecedor: Região do sistema forno constituída por um conjunto de ciclones, onde a farinha é alimentada, sendo pré-aquecida e parcialmente calcinada pelo fluxo de gases quentes provenientes do forno rotativo, em contra corrente.

Pré-calcinador: Dispositivo secundário de queima onde ocorre uma pré-calcinação da matéria-prima.

Principais compostos orgânicos perigosos-PCOPs: Substâncias orgânicas perigosas de difícil destruição térmica.

Resíduos: Aqueles que se apresentem nos estados sólido, semi-sólido e os líquidos não passíveis de tratamento convencional, resultantes de atividades humanas. Fica também estabelecido que o termo resíduo compreende um único tipo de resíduo ou mistura de vários, para fins de co-processamento.

Sistema forno: Sistema composto por um conjunto de equipamentos envolvendo as etapas de aquecimento, calcinação e produção final de clínquer, constituído basicamente de forno rotativo, pré-aquecedor, pré-calcinador e resfriador.

Teste de Queima: Conjunto de medições realizadas na unidade operando com a alimentação de resíduos, para avaliar a compatibilidade das condições operacionais da instalação de produção de clínquer com o atendimento aos limites de emissões definidos na presente Resolução e com as exigências técnicas fixadas pelo Órgão Ambiental.

Teste em Branco: Conjunto de medições realizadas no forno em funcionamento normal, operando sem a alimentação de resíduos, para avaliação das condições operacionais da Unidade de produção de clínquer e do atendimento às exigências técnicas fixadas pelo Órgão Ambiental.

Unidades de Mistura e pré-condicionamento de resíduos: Unidades onde se realiza o preparo e ou mistura de resíduos diversos, resultando num produto com determinadas características, para serem utilizados no co-processamento.

Zona de combustão primária: Região do forno rotativo onde ocorre a queima do combustível primário, de forma a proporcionar a temperatura do material em clinquerização, na ordem de 1400°C-1500°C.

Zona de combustão secundária: Região do sistema forno onde ocorre a queima do combustível secundário, na faixa de temperatura da ordem de 850°C a 1200°C, objetivando a pré-calcinação.

Zona de Queima: Local do forno onde ocorrem as reações de clinquerização.

ANEXO 2

Resolução nº 258/99 – CONAMA

RESOLUÇÃO Nº 258, DE 26 DE AGOSTO DE 1999

O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA, no uso das atribuições que lhe são conferidas pela Lei no 6.938, de 31 de agosto de 1981, regulamentada pelo Decreto no 99.274, de 6 de junho de 1990 e suas alterações, tendo em vista o disposto em seu Regimento Interno, e

Considerando que os pneumáticos inservíveis abandonados ou dispostos inadequadamente constituem passivo ambiental, que resulta em sério risco ao meio ambiente e à saúde pública;

Considerando que não há possibilidade de reaproveitamento desses pneumáticos inservíveis para uso veicular e nem para processos de reforma, tais como recapagem, recauchutagem e remoldagem;

Considerando que uma parte dos pneumáticos novos, depois de usados, pode ser utilizada como matéria prima em processos de reciclagem;

Considerando a necessidade de dar destinação final, de forma ambientalmente adequada e segura, aos pneumáticos inservíveis, resolve:

Art.1º As empresas fabricantes e as importadoras de pneumáticos ficam obrigadas a coletar e dar destinação final, ambientalmente adequada, aos pneus inservíveis existentes no território nacional, na proporção definida nesta Resolução relativamente às quantidades fabricadas e/ou importadas.

Parágrafo único. As empresas que realizam processos de reforma ou de destinação final ambientalmente adequada de pneumáticos ficam dispensadas de atender ao disposto neste artigo, exclusivamente no que se refere a utilização dos quantitativos de pneumáticos coletados

no território nacional.

Art. 2º Para os fins do disposto nesta Resolução, considera-se:

I - pneu ou pneumático: todo artefato inflável, constituído basicamente por borracha e materiais de reforço utilizados para rodagem em veículos;

II - pneu ou pneumático novo: aquele que nunca foi utilizado para rodagem sob qualquer forma, enquadrando-se, para efeito de importação, no código 4011 da Tarifa Externa Comum-TEC;

III - pneu ou pneumático reformado: todo pneumático que foi submetido a algum tipo de processo industrial com o fim específico de aumentar sua vida útil de rodagem em meios de transporte, tais como recapagem, recauchutagem ou remoldagem, enquadrando-se, para efeitos de importação, no código 4012.10 da Tarifa Externa Comum-TEC;

IV - pneu ou pneumático inservível: aquele que não mais se presta a processo de reforma que permita condição de rodagem adicional.

Art. 3º Os prazos e quantidades para coleta e destinação final, de forma ambientalmente adequada, dos pneumáticos inservíveis de que trata esta Resolução, são os seguintes:

I - a partir de 1º de janeiro de 2002: para cada quatro pneus novos fabricados no País ou pneus importados, inclusive aqueles que acompanham os veículos importados, as empresas fabricantes e as importadoras deverão dar destinação final a um pneu inservível;

II - a partir de 1º de janeiro de 2003: para cada dois pneus novos fabricados no País ou pneus importados, inclusive aqueles que acompanham os veículos importados, as empresas fabricantes e as importadoras deverão dar destinação final a um pneu inservível;

III - a partir de 1º de janeiro de 2004:

a) para cada um pneu novo fabricado no País ou pneu novo importado, inclusive aqueles que acompanham os veículos importados, as empresas fabricantes e as importadoras deverão dar

destinação final a um pneu inservível;

b) para cada quatro pneus reformados importados, de qualquer tipo, as empresas importadoras deverão dar destinação final a cinco pneus inservíveis;

IV - a partir de 1o de janeiro de 2005:

a) para cada quatro pneus novos fabricados no País ou pneus novos importados, inclusive aqueles que acompanham os veículos importados, as empresas fabricantes e as importadoras deverão dar destinação final a cinco pneus inservíveis;

b) para cada três pneus reformados importados, de qualquer tipo, as empresas importadoras deverão dar destinação final a quatro pneus inservíveis.

Parágrafo único. O disposto neste artigo não se aplica aos pneumáticos exportados ou aos que equipam veículos exportados pelo País.

Art. 4o No quinto ano de vigência desta Resolução, o CONAMA, após avaliação a ser procedida pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA, reavaliará as normas e procedimentos estabelecidos nesta Resolução.

Art. 5o O IBAMA poderá adotar, para efeito de fiscalização e controle, a equivalência em peso dos pneumáticos inservíveis.

Art. 6o As empresas importadoras deverão, a partir de 1o de janeiro de 2002, comprovar junto ao IBAMA, previamente aos embarques no exterior, a destinação final, de forma ambientalmente adequada, das quantidades de pneus inservíveis estabelecidas no art. 3o desta Resolução, correspondentes às quantidades a serem importadas, para efeitos de liberação de importação junto ao Departamento de Operações de Comércio Exterior-DECEX, do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior.

Art. 7o As empresas fabricantes de pneumáticos deverão, a partir de 1o de janeiro de 2002, comprovar junto ao IBAMA, anualmente, a destinação final, de forma ambientalmente adequada,

das quantidades de pneus inservíveis estabelecidas no art. 3º desta Resolução, correspondentes às quantidades fabricadas.

Art. 8º Os fabricantes e os importadores de pneumáticos poderão efetuar a destinação final, de forma ambientalmente adequada, dos pneus inservíveis de sua responsabilidade, em instalações próprias ou mediante contratação de serviços especializados de terceiros.

Parágrafo único. As instalações para o processamento de pneus inservíveis e a destinação final deverão atender ao disposto na legislação ambiental em vigor, inclusive no que se refere ao licenciamento ambiental.

Art. 9º A partir da data de publicação desta Resolução fica proibida a destinação final inadequada de pneumáticos inservíveis, tais como a disposição em aterros sanitários, mar, rios, lagos ou riachos, terrenos baldios ou alagadiços, e queima a céu aberto.

Art. 10. Os fabricantes e os importadores poderão criar centrais de recepção de pneus inservíveis, a serem localizadas e instaladas de acordo com as normas ambientais e demais normas vigentes, para armazenamento temporário e posterior destinação final ambientalmente segura e adequada.

Art. 11. Os distribuidores, os revendedores e os consumidores finais de pneus, em articulação com os fabricantes, importadores e Poder Público, deverão colaborar na adoção de procedimentos, visando implementar a coleta dos pneus inservíveis existentes no País.

Art. 12. O não cumprimento do disposto nesta Resolução implicará as sanções estabelecidas na Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998, regulamentada pelo Decreto no 3.179, de 21 de setembro de 1999.

Art. 13. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação.

JOSÉ SARNEY FILHO
Presidente do CONAMA

JOSÉ CARLOS CARVALHO
Secretário-Executivo

ANEXO 3

PORTARIA INTERMINISTERIAL Nº 1/99 – MME/MMA

PORTARIA INTERMINISTERIAL Nº 1, DE 29 DE JULHO DE 1999

OS MINISTROS DE ESTADO DE MINAS E ENERGIA E DO MEIO AMBIENTE, no uso das atribuições que lhes são conferidas pelo art. 87, parágrafo único, inciso II, da Constituição e o disposto na Lei no 9.478, de 6 de agosto de 1997, no inciso XIV, do art. 14, da Lei no 9.649, de 27 de maio de 1998, e no inciso XI, do art. 14, da Medida Provisória no 1.911-7, de 29 de junho de 1999, e considerando a necessidade de estabelecer diretrizes para o recolhimento, coleta e destinação de óleo lubrificante usado ou contaminado;

considerando as disposições da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA no 9, de 31 de agosto de 1993, resolvem:

Art. 1º O produtor, o importador, o revendedor e o consumidor final de óleo lubrificante acabado são responsáveis pelo recolhimento de óleo lubrificante usado ou contaminado.

Art. 2º O produtor e o importador de óleo lubrificante acabado são responsáveis pela coleta e pela destinação final do óleo lubrificante usado ou contaminado, na seguinte proporção relativa ao volume total de óleo lubrificante acabado comercializado:

I - a partir de 1º de outubro de 1999: o volume mínimo de coleta e destinação de óleo lubrificante usado ou contaminado igual a vinte por cento do volume total de óleo lubrificante acabado comercializado;

II - a partir de 1º de outubro de 2000: o volume mínimo de coleta e destinação de óleo lubrificante usado ou contaminado igual a vinte e cinco por cento do volume total de óleo lubrificante acabado comercializado;

III - a partir de 1o de outubro de 2001: o volume mínimo de coleta e destinação de óleo lubrificante usado ou contaminado igual a trinta por cento do volume total de óleo lubrificante comercializado.

Art. 3o Fica instituído Grupo de Trabalho de acompanhamento da implementação das diretrizes contidas nesta Portaria, que será integrado por:

I - um representante de cada um dos seguintes órgãos federais:

a) Ministério de Minas e Energia;

b) Ministério do Meio Ambiente;

c) Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA;

d) Agência Nacional do Petróleo - ANP, que o coordenará;

II - um representante das seguintes entidades de classe:

a) Sindicato Nacional de Empresas Distribuidoras de Combustíveis e Lubrificantes - SINDICOM;

b) Sindicato Nacional da Indústria do Refino de Óleos Minerais - SINDIRREFINO;

c) Federação Nacional do Comércio Varejista de Combustíveis e Lubrificantes - FECOMBUSTÍVEL.

§ 1o Os representantes do Governo Federal serão indicados pelos titulares dos respectivos órgãos e designados pelo Ministro de Estado de Minas e Energia.

§ 2o Os representantes das entidades de classe serão indicados pelas respectivas entidades e designados pelo Ministro de Estado de Minas e Energia.

Art. 4o O Grupo de Trabalho reunir-se-á semestralmente ou quando for necessário.

Art. 5o A participação no Grupo de Trabalho não enseja qualquer tipo de remuneração.

Art. 6o Esta Portaria entra em vigor na data de sua publicação.

RODOLPHO TOURINHO NETO

Ministro de Estado de Minas e Energia

JOSÉ SARNEY FILHO

Ministro de Estado do Meio Ambiente

Publicada no D.O. de 30/07/1999, Seção I-E