

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ANÁLISE DA GERAÇÃO DE POLUENTES NA
PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND COM O
COPROCESSAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS**

Autora: Mariana Natale Belato

Orientador: Prof. Dr. Rogério José da Silva

Itajubá, Dezembro de 2013

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

Mariana Natale Belato

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia
Mecânica.

Área de Concentração: **Conversão de Energia**

Orientador: Prof. Dr. Rogério José da Silva

Itajubá, Dezembro de 2013

M.G. – Brasil

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

B426a

Belato, Mariana Natale

Análise da geração de poluentes na produção de Cimento
Portland com o coprocessamento de resíduos industriais / Ma-
riana Natale Belato. -- Itajubá, (MG) : [s.n.], 2013.

171 p. : il.

Orientador: Prof. Dr. Rogério José da Silva.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Cimento. 2. Coprocessamento. 3. Resíduos industriais. I.
Silva, Rogério José da, orient. II. Universidade Federal de Ita-
jubá. III. Título.

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

Mariana Natale Belato

**ANÁLISE DA GERAÇÃO DE POLUENTES NA
PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND COM O
COPROCESSAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS**

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luciano Fernando dos Santos Rossi – UTFPR

Prof. Dra. Regina Mambeli Barros – IRN/UNIFEI

Prof. Dra. Mírian de Lourdes Noronha Motta Melo – IEM/UNIFEI

Prof. Dr. Rogério José da Silva – IEM/UNIFEI

Itajubá – MG

2013

Dedicatória

*Aos meus pais Fernando e Rossana, por todo o amor e suporte,
ao meu irmão Paulo André, que me inspira com sua sede pelo conhecimento,
aos meus amigos pelos bons momentos.*

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rogério José da Silva, por todo o seu tempo e paciência dedicados a transmitir e compartilhar seu amplo conhecimento na área de estudo dessa dissertação.

Aos meus familiares, principalmente meus pais, Rossana e Fernando, meu irmão, Paulo André, e minha madrinha, Cláudia, que sempre me apoiaram e me incentivaram a concluir os meus estudos.

Aos meus amigos, por todos os momentos de descontração.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para que este trabalho fosse concluído com sucesso.

Muito obrigada!

Resumo

BELATO, M. N. (2013), *Análise da Geração de Poluentes na Produção de Cimento Portland com o Coprocessamento de Resíduos Industriais*, Dissertação (Mestrado em Conversão de Energia) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

A indústria de cimento Portland é caracterizada pela elevada emissão de gases poluentes durante o processo produtivo, sendo o CO₂ um dos mais preocupantes. A introdução da técnica do coprocessamento pela indústria expandiu a variedade de poluentes gerados, entre eles metais pesados. Com o aumento da preocupação com o meio ambiente pela sociedade atual, a indústria cimenteira vem desenvolvendo novas tecnologias para diminuir a emissão de poluentes atmosféricos. Portanto, esse trabalho apresenta os principais métodos e as novas tecnologias desenvolvidas atualmente para o controle da emissão de poluentes na fabricação do cimento. Analisa-se a emissão de poluentes gasosos para uma fábrica típica de cimento Portland utilizando cinco misturas distintas de combustíveis. Utiliza-se para essa análise o coprocessamento de pneu, um combustível alternativo amplamente utilizado pela indústria do cimento ao redor do mundo. Os resultados da emissão de SO₂ e CO₂ foram comparados com os limites de emissão das normas CONAMA, COPAM e CETESB vigentes e com os limites da legislação da União Europeia.

Palavras-chaves: cimento, coprocessamento, resíduos industriais.

Abstract

BELATO, M. N. (2013), *Analysis of the Generation of Pollutants on the Production of Portland Cement with the Coprocessing of Industrial Residues*, Dissertation (Masters in Energy Conversion) – Institute of Mechanical Engineering, Federal University of Itajubá

The Portland cement industry is marked by its high air pollutants emissions during the production process, the CO₂ being one of the most worrying. The introduction of the technique of co-processing by the industry has expanded the variety of pollutants generated, including heavy metals. With the society's increased concern for environmental issues, the cement industry have been developing new technologies to decrease the emission of air pollutants. This dissertation presents the main methods and the new technologies being developed to decrease the emission of pollutants on the manufacturing of cement. An analysis of the emission of gaseous pollutants of a typical Portland cement manufacturer using five different fuel mixtures is presented. For this analysis the coprocessing of tires is used, an alternative fuel broadly used by the cement industry around the world. The SO₂ and CO₂ emission results were compared to CONAMA, COPAM and CETESB's current standard emission limits and the limits imposed by the European Union legislation.

Keywords: cement, coprocessing, industrial waste.

Sumário

Dedicatória	I
Agradecimentos	II
Resumo	III
Abstract	IV
Sumário	V
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xii
Siglas e Abreviaturas	xvi
Capítulo 1: Introdução e Motivação	1
1.1 Objetivos	3
1.2 Estrutura do Trabalho	3
Capítulo 2: Indústria do Cimento Portland	5
2.1 Fabricação do Cimento Portland	7
2.1.1 Extração das matérias-primas	8
2.1.2 Britagem	10
2.1.3 Pré-homogeneização primária e secundária	10
2.1.4 Moagem e homogeneização da mistura crua	10

2.1.5 Pré-aquecimento	13
2.1.6 Pré-calцинаção	14
2.1.7 Clinquerização	15
2.1.8 Adição e moagem do clínquer	16
2.1.9 Expedição	17
2.2 Tipos de Cimento	19
2.3 Adições	25
2.3.1 Escória de alto-forno	26
2.3.2 Material pozolânico	26
2.3.3 Material carbonático	27
2.4 Análise Energética	28
2.5 Combustíveis	31
2.5.1 Coque de petróleo	31
2.5.2 Carvão vegetal	34
2.5.3 Carvão mineral	35
Capítulo 3: Coprocessamento	38
3.1 Introdução	38
3.2 Matérias-primas Secundárias	45
3.3 Coprocessamento de Pneus	48
3.4 Mineralizadores	55

Capítulo 4: Química do Cimento	59
4.1 Introdução	59
4.2 Formação do Clínquer	60
4.3 Módulos de Controle da Mistura	68
4.3.1 Fator de saturação de cal	68
4.3.2 Módulo de sílica	69
4.3.3 Módulo de alumina	70
4.4 Equação de Bogue	71
Capítulo 5: Análise dos Impactos Ambientais	73
5.1 Introdução	73
5.2 Emissão de Gases Poluentes	74
5.2.1 Material particulado	74
5.2.2 Óxidos de nitrogênio	80
5.2.3 Óxidos de enxofre	86
5.2.4 Monóxido de carbono	89
5.2.5 Dióxido de carbono	89
Capítulo 6: Legislação Ambiental	101
6.1 Legislação Nacional	101
6.2 Legislação Estadual	105
6.2.1 São Paulo	105

6.2.2 Minas Gerais -----	108
6.3 Legislação Europeia-----	112
Capítulo 7: Análise da Emissão de Poluentes Gasosos_____	114
7.1 Introdução -----	114
7.2 Caracterização da Farinha -----	115
7.3 Formação dos Efluentes Gasosos -----	116
7.4 Formação do Clínquer -----	137
Capítulo 8: Resultados e Discussão _____	147
8.1 Emissão de SO ₂ -----	148
8.2 Emissão de CO ₂ -----	151
8.3 Análise Experimental -----	152
Capítulo 9: Conclusões e Sugestões _____	157
9.1 Conclusões -----	157
9.2 Sugestões para Trabalhos Futuros -----	159
Referências Bibliográficas _____	161
Anexo A: Tabelas _____	170

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Evolução da produção de cimento no Brasil -----	6
Figura 2.2 – Moinho de Bolas -----	11
Figura 2.3 – Moinho de bolas com separador -----	11
Figura 2.4 – Moinho de rolos vertical. -----	12
Figura 2.5 – Rolos de moagem de alta pressão.-----	12
Figura 2.6 – Pré-aquecedor -----	13
Figura 2.7 – Fluxo de gás e sólidos em ciclones. -----	13
Figura 2.8 – Conjunto do pré-aquecedor, pré-calcinador e forno rotativo de clínquer. -----	15
Figura 2.9 – Esquema do conjunto do pré-aquecedor, pré-calcinador e forno rotativo de clínquer. -----	15
Figura 2.10 – Forno de clínquer.-----	16
Figura 2.11 – Principais etapas do processo de fabricação do cimento.-----	18
Figura 2.12 – Evolução média de resistência à compressão dos distintos tipos de cimento Portland. -----	21
Figura 2.13 – Gráfico com a evolução de consumo de combustíveis na indústria do cimento.	30
Figura 3.1 – Estimativa da porcentagem do uso de combustíveis alternativos para países desenvolvidos e em desenvolvimento a partir de 2006 até 2050. -----	39
Figura 3.2 – Gráfico de Aceitação/Rejeição-----	47
Figura 3.3 – Retirada do aço do pneu -----	49

Figura 3.4 – Pneu triturado. -----	49
Figura 3.5 – Sistema de introdução de pneus inteiros em fornos com pré-aquecedor e pré-calcinador -----	52
Figura 3.6 – Diagrama de blocos da utilização de pneus inservíveis no processo de produção de clínquer-----	54
Figura 3.7 – Microscopia eletrônica de varredura do clínquer sem fosfogesso queimado à 1450°C -----	58
Figura 3.8 – Microscopia eletrônica de varredura do clínquer com fosfogesso queimado à 1200°C -----	58
Figura 4.1 –Diagrama de fases da produção de clínquer. -----	62
Figura 4.2 – Tempo de retenção e perfil de temperatura dos gases e do material em um sistema de forno com ciclones de pré-aquecimento e pré-calcinação e funcionamento composto.-----	66
Figura 4.3 – Diagrama das zonas de reação para diferentes fornos rotativos de clínquer-----	67
Figura 4.4 – Variação do Calor Teórico de Formação do Clínquer com o Fator de Saturação de Cal (FSC) -----	69
Figura 4.5 – Temperatura de clinquerização em função do Módulo de Sílica. -----	70
Figura 4.6 – Temperatura de clinquerização em função do Módulo de Alumina -----	71
Figura 5.1 – Filtro de manga com elementos verticais -----	76
Figura 5.2 – Desempenho típico de um filtro de manga. -----	77
Figura 5.3 – Princípio do precipitador eletrostático. -----	78
Figura 5.4 – Esquema de um filtro híbrido -----	79
Figura 5.5– Calcinador em linha com sistema de baixa emissão de NO _x -----	84

Figura 5.6 – Esquema do conjunto do pré-aquecedor, pré-calcinador e sistema D-SO _x -----	88
Figura 5.7 – Esquema do sistema de injeção de cal hidratada. -----	88
Figura 5.8 – Gráfico do Potencial de Redução de CO ₂ em 2006-----	92
Figura 5.9 – Gráfico com a taxa anual de emissão de GEE em Gg na indústria do cimento no Brasil-----	92
Figura 5.10 – Modelo de uma fábrica de cimento com sistema CCS de pós-combustão.-----	97
Figura 5.11 – Modelo de uma fábrica de cimento com sistema CCS de oxy-fuel.-----	98
Figura 5.12 – Tipos de locais de armazenamento de CO ₂ .-----	99
Figura 5.13 – projetos de captura de CO ₂ em larga escala em operação, em construção ou em um estágio avançado de planejamento ao final de 2012, por setor, tipo de armazenamento potencial de captura e data de início real e estimada. -----	100
Figura 7.1 – Diagrama de blocos do processo da queima de combustíveis para produção de clínquer. -----	118
Figura 8.1 – Farinha utilizada como matéria-prima em cadinho de alumina. -----	153
Figura 8.2 – Amostras da farinha no interior do forno. -----	154
Figura 8.3 – Retirada do material de dentro do forno. -----	154
Figura 8.4 – Retirada do clínquer do cadinho após sair do forno para o seu resfriamento. --	154
Figura 8.5 – Amostras de clínquer após sua retirada do forno.-----	155
Figura 8.6 – Pesagem da amostra de clínquer-----	155
Figura 8.7 – Amostra de clínquer resfriada. -----	156

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Produção de cimento no mundo -----	6
Tabela 2.2 – Composição dos cimento Portland comuns e compostos. -----	20
Tabela 2.3 – Composição dos cimentos Portland de alto-forno e pozolânico. -----	20
Tabela 2.4 – Composição do cimento Portland de alta resistência inicial. -----	21
Tabela 2.5– Exigências físicas e mecânicas dos principais tipos de cimento Portland utilizados no Brasil segundo a ABNT-----	23
Tabela 2.6– Exigências químicas dos principais tipos de cimento Portland utilizados no Brasil segundo a ABNT -----	24
Tabela 2.7 – Normas técnicas da ABNT para os cimentos Portland. -----	25
Tabela 2.8 – Consumo de energia do processo por tipo de forno rotativo de clínquer -----	28
Tabela 2.9 – Preços internacionais típicos do coque de petróleo verde. -----	33
Tabela 2.10 – Composição química e PCI de amostras de coque de petróleo verde de origens distintas. -----	33
Tabela 2.11 – Composição química e PCI de amostras de coque de petróleo calcinado de origens distintas. -----	34
Tabela 2.12 – Composição química de amostras de coque de petróleo com alto teor de enxofre. -----	34
Tabela 2.13 – Composição química e PCI de amostras do carvão brasileiro e do carvão colombiano. -----	37

Tabela 3.1 – Principais princípios para o coprocessamento adequado de resíduos em fornos rotativos de clínquer. -----	43
Tabela 3.2 – Classificação de matérias-primas alternativas segundo os compostos substituídos-----	46
Tabela 3.3 – Composição química e PCI em kJ/kg de amostras de raspas de pneu -----	51
Tabela 4.1 – Notação e nomenclatura dos óxidos presentes na farinha -----	59
Tabela 4.2 – Principais Compostos do Clínquer -----	61
Tabela 4.3 – Composição Típica dos Compostos de Clínquer -----	62
Tabela 4.4 – Principais etapas de reações na fabricação do clínquer -----	65
Tabela 5.1 – Principais reações químicas de formação e remoção do SO ₂ em diferentes partes da planta. -----	86
Tabela 5.2 – Eficiência da remoção de SO ₂ na moagem da matéria-prima. -----	87
Tabela 5.3 – Fator de emissão (kg CO ₂ /GJ) em fabricas de cimento nos EUA.-----	91
Tabela 5.4 – Emissões de CO ₂ evitadas e a redução da entrada de calor devido ao uso de materiais descarbonatados como matérias-primas. -----	94
Tabela 6.1 – Limite máximo de emissão de poluentes. -----	104
Tabela 6.2 – Concentrações máximas de emissão dos parâmetros segundo a Norma CETESB P4.263/03. -----	107
Tabela 6.3 – Teores máximos de metais para entrada no forno e PCI mínimo referente à substituição de combustível -----	109
Tabela 6.4 – Concentrações máximas de emissão dos parâmetros segundo a legislação regional DN COPAM n° 154 e a DN COPAM n° 26 -----	111

Tabela 6.5 – Limites da emissão total de poluentes no coprocessamento, em mg/m^3 -----	113
Tabela 7.1 – Composição química da farinha. -----	114
Tabela 7.2 – Módulos de controle da mistura da amostra de farinha. -----	115
Tabela 7.3 – Composição dos blends -----	116
Tabela 7.4 – Composição química elementar e PCI individual dos combustíveis, em % de peso -----	117
Tabela 7.5– Calor específico das raspas de pneu. -----	121
Tabela 7.6 – Porcentagem da quantidade de combustível injetado. -----	121
Tabela 7.7– Resultados dos cálculos da vazão mássica dos combustíveis para o pré-calcinador -----	122
Tabela 7.8– Resultados dos cálculos da vazão mássica dos combustíveis para o forno-----	122
Tabela 7.9 – Quantidade dos componentes químicos, provenientes do combustível, em kmol/s -----	124
Tabela 7.10 – Reagentes e produtos provenientes da queima dos combustíveis no forno em kmol/s . -----	128
Tabela 7. 11 – Reagentes e produtos provenientes da queima dos combustíveis no pré-calcinador em kmol/s .-----	131
Tabela 7.12 – Quantidade de O_2 e N_2 livre em kmol/s para diferentes porcentagens de O_2 livre -----	133
Tabela 7.13 – Número total de mols dos gases e o volume final dos gases para porcentagens distintas de O_2 livre no forno. -----	133
Tabela 7.14 – Número total de mols dos gases e o volume final dos gases para porcentagens distintas de O_2 livre no pré-calcinador. -----	134

Tabela 7.15 – Reagentes e produtos provenientes da queima dos combustíveis no calcinador com 11% de O ₂ livre em kmol/s. -----	135
Tabela 7.16 – Reagentes e produtos provenientes da queima dos combustíveis no calcinador com 10% de O ₂ livre em kmol/s. -----	136
Tabela 7.17 – Emissão de SO ₂ proveniente do calcinador-----	137
Tabela 7.18 – Emissão de CO ₂ no pré-calcinador -----	137
Tabela 7.19 – Composição final do clínquer calculado através da Equação de Bogue. -----	138
Tabela 7.20 – Resultado do cálculo individual da composição inicial da farinha em kmol/s e em % -----	139
Tabela 7.21 – Composição química final do clínquer para cada blend utilizando a análise estequiométrica em kmol/s, em kg e em porcentagem -----	145
Tabela 7. 22 – Composição química final do clínquer utilizando a Equação de Bogue e a análise estequiométrica para cada blend e a composição típica dos compostos do clínquer. -----	146
Tabela 8.1 – Limite de emissão e emissão real do SO ₂ , em mg/Nm ³ -----	148
Tabela 8.2 – Emissão real de CO ₂ proveniente da calcinação e dos combustíveis-----	151
Tabela 8.3 – Emissão anual de CO ₂ para diferentes blends em ton CO ₂ /ton clínquer. -----	152
Tabela A.1 – Composição química de amostras de farinha. -----	170
Tabela A.2 – Dados experimentais da pesagem das amostras de farinha e clínquer. -----	171

Siglas e Abreviaturas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANIP	Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos
CCS	Carbon Capture and Storage
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CNEN	Comissão Nacional de Energia
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPAM	Conselho Estadual de Política Ambiental
COV	Composto Orgânico Volátil
DN	Deliberação Normativa
EIPPCB	European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau
EVQ	Estudo de Viabilidade de Queima
FSC	Fator de Saturação de Cal
GEE	Gases do Efeito Estufa
GTZ	Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit
HCL	Ácido Clorídrico
HF	Ácido Fluorídrico
HGI	Hardgrove Grindability Index
HPGR	High-Pressure Grinding Rolls
IEA	International Energy Agency
ILC	In-Line Calciner
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change

LNB	Low-NOX Burners
MA	Módulo de Alumina
MP	Material Particulado
MS	Módulo de Sílica
PCA	Portland Cement Association
PCDD	Polychlorinated dibenzodioxins
PCDF	Polychlorinated dibenzofuran
PCI	Poder Calorífico Inferior
PTQ	Plano de Teste de Queima
RSC	Redução Seletiva Catalítica
RSNC	Redução Seletiva Não Catalítica
SME	Society for Mining, Metallurgy and Exploration
SNIC	Sindicato Nacional da Indústria do Cimento
Tep	Tonelada equivalente de petróleo
UNIFEI	Universidade Federal de Itajubá
WBCSD	World Business Council for Sustainable Development

Capítulo 1

INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO

O cimento é um material de construção essencial, utilizado como aglomerante. O produto é uma das principais commodities mundiais. Atualmente, o Brasil é o 6º maior produtor de cimento do mundo, com 81 fábricas operando em seu território, pertencentes a 15 grupos industriais nacionais e estrangeiros (SNIC, 2011).

O processo de fabricação do cimento exige um alto consumo de energia. Segundo EPE (2013), mais de 80% é referente ao consumo de energia térmica durante a queima dos combustíveis para a produção do clínquer, o principal componente do cimento Portland. Portanto, a indústria cimenteira é responsável por grandes impactos ambientais no meio antrópico, biótico e físico. Esses impactos são provocados principalmente, pela emissão dos gases poluentes provenientes dessa queima. Um exemplo é a emissão de CO₂, um dos principais gases de efeito estufa. A indústria do cimento é responsável por cerca de 5% do CO₂ de fonte antrópica liberado anualmente na atmosfera (WBCSD, 2009).

O coprocessamento é a queima de resíduos industriais nos fornos rotativos de clínquer das fábricas de cimento. Devido ao seu alto poder calorífico, eles são utilizados como combustíveis, diminuindo o consumo dos combustíveis fósseis durante o processo de fabricação do clínquer. Os resíduos que são coprocessados são chamados de combustíveis alternativos ou secundários.

As principais opções de destinação correta dos passivos ambientais e dos resíduos industriais no Brasil são a disposição em aterros sanitários e a incineração. O coprocessamento é uma disposição final alternativa que consiste na recuperação da energia contida nos resíduos através de sua queima, gerando energia e promovendo o tratamento térmico simultaneamente.

O coprocessamento diminui o consumo de combustíveis fósseis durante a fabricação do clínquer, diminuindo consideravelmente o custo da produção de cimento. Segundo SNIC (2012), metade de todo o custo direto de produção de uma cimenteira corresponde às despesas com combustíveis e energia elétrica. Há ainda alguns estudos demonstrando que esse processo promove uma redução na emissão de poluentes, entre eles o CO₂, o NO₂ e o SO₂, dependendo do tipo de combustível alternativo coprocessado.

Atualmente, o coprocessamento engloba, além da queima de combustíveis alternativos, a queima de resíduos industriais, para substituição das matérias-primas. Devido ao baixo poder calorífico, esses resíduos não podem ser coprocessados como combustível secundário devido à legislação vigente. Caso sua composição química seja semelhante a das matérias-primas, esses resíduos podem ser queimados a fim de substituí-las. Eles são conhecidos como matérias-primas secundárias.

Entretanto, a quantidade de resíduos industriais que pode ser coprocessada apresenta um limite com relação ao total de calor requerido no processo. Essa quantidade varia em função de uma série de fatores, mas principalmente com relação à composição química do resíduo e como esta afeta a qualidade do cimento e a emissão de poluentes gasosos, que deve estar dentro dos níveis da legislação ambiental vigente.

Portanto, propõe-se nesse estudo a análise desses fatores responsáveis pela formação dos poluentes durante a produção de cimento Portland. Ademais, apresentam-se os principais métodos e as novas tecnologias de controle de emissão de poluentes nas fábricas de cimento Portland.

1.1 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é analisar os fatores que levam à formação dos vários poluentes no interior de fornos rotativos durante a produção de cimento Portland com coprocessamento, considerando as restrições quanto aos tipos de resíduos coprocessados e equipamentos de controle de emissão.

Objetiva-se também:

- Analisar de modo crítico as novas tecnologias de controle de emissão de poluentes na indústria do cimento.

- Produzir clínquer em laboratório visando o estudo das reações de clínquerização e da emissão de efluentes gasosos.

- Analisar a emissão de SO₂ e de CO₂ durante a fabricação do cimento Portland utilizando diferentes porcentagens de introdução do pneu como combustível alternativo.

- Uma análise crítica da emissão de poluentes segundo a legislação CONAMA, COPAM e CETESB vigentes e referentes ao coprocessamento de resíduos, comparando com a legislação da União Européia.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho é dividido em nove capítulos, além das referências bibliográficas e o Anexo A.

O primeiro capítulo aborda a introdução ao tema escolhido, bem como os objetivos almejados e a estrutura do trabalho.

O segundo capítulo retrata a indústria do cimento Portland. Nele são discutidos o processo e os métodos de fabricação dessa *commodity*, os tipos de cimento existentes no

mercado, as adições e combustíveis mais utilizados, além do gasto energético desse processo industrial.

O terceiro capítulo discute o coprocessamento na indústria de cimento Portland, dando ênfase ao coprocessamento de pneus. Além disso, apresenta-se o uso de combustíveis alternativos, matérias-primas secundárias e de mineralizadores.

O quarto capítulo apresenta um estudo da química do cimento Portland durante a formação do clínquer.

O quinto capítulo traz uma revisão bibliográfica sobre os impactos ambientais causados pela indústria do cimento, focando na emissão dos principais gases poluentes. Apresenta-se a formação dos principais gases poluentes, bem como os métodos de controle de emissão de cada um.

O sexto capítulo analisa a legislação ambiental referente à emissão de poluentes em fornos rotativos. Visa apresentar uma comparação da legislação CONAMA, CETESB e COPAM vigentes com a legislação da União Europeia.

O sétimo capítulo aborda a análise estequiométrica da emissão de poluentes na indústria do cimento Portland com e sem a introdução de pneu como combustível alternativo. São mostrados os resultados da emissão de SO_2 e CO_2 , para o uso de diferentes misturas de combustíveis.

O oitavo capítulo apresenta a análise dos resultados encontrados no capítulo 7, comparando os resultados obtidos com os limites de emissão de poluentes das legislações analisadas no capítulo 8. Este capítulo também mostra os materiais e métodos utilizados para a produção de clínquer em laboratório, descrevendo o experimento laboratorial realizado para esse trabalho.

O nono capítulo traz as conclusões e recomendações para futuros trabalhos.

O Anexo A apresenta as tabelas auxiliares.

Capítulo 2

INDÚSTRIA DO CIMENTO PORTLAND

O cimento é um material de construção essencial, utilizado como aglomerante. O produto é uma das principais *commodities* mundiais. A sua importância é devido ao fato de ele ser responsável por uma revolução na construção civil, pois possui as propriedades de moldabilidade, hidráulica e elevada resistência, além de ser obtido a partir de matérias-primas relativamente abundantes e disponíveis na natureza.

Antigamente, todo o cimento utilizado no Brasil era importado. Somente em 1926 o Brasil instalou sua primeira fábrica de cimento. A produção brasileira sofreu grandes variações de produção durante os anos, como se pode observar na Figura 2.1. Na década de 70, marcada pelo Milagre Econômico, a produção cresceu de 9,0 milhões de toneladas por ano para 27,2 milhões de toneladas nos anos 80. Nessa época ocorreu uma diminuição da produção devido à recessão da economia nacional. A década seguinte foi marcada pelo crescimento da economia brasileira, gerando um aumento da produção (SNIC, 2012).

A partir de 2000, houve uma queda devido à crise mundial que afetou o setor de construção civil. A partir de 2004, ocorreu uma recuperação desse setor ocasionando um aumento na produção de cimento. Devido à crise mundial, a produção de cimento sofreu uma pequena queda de produção de 2008 para 2009, como pode ser observado na Figura 2.1. Entretanto, em 2011 a produção de cimento atingiu um patamar recorde, com 64 milhões de

toneladas de cimento produzidas. O aumento da produção reflete o crescimento da indústria de construção civil no país (SNIC, 2012).



Figura 2.1 – Evolução da produção de cimento no Brasil

Fonte: SNIC, 2012

De acordo com dados do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento – SNIC, o Brasil é o 6º maior produtor de cimento do mundo, com uma produção de 59,2 milhões de toneladas em 2010 e com um aumento de 14% em relação ao ano anterior. A frente dele, em ordem crescente, está o Irã, a Turquia, os Estados Unidos, a Índia e a China, com 1,8 bilhões de toneladas produzidas em 2010, como pode ser observado na Tabela 2.1 a seguir.

Tabela 2.1 – Produção de cimento no mundo

Países		Produção de Cimento (milhões de ton.)	
		2009*	2010*
1	China	1.657,1	1.881,9
2	Índia	190,0	213,9
3	Estados Unidos	64,0	65,5
4	Turquia	57,6	62,7
5	Irã	48,8	61,3
6	Brasil	51,7	59,2

* Dados Preliminares

Fonte: SNIC, 2012

Com relação ao consumo de cimento, o Brasil está em 4º lugar no ranking mundial com o consumo de 60 milhões de toneladas em 2010. A China é o país com o maior consumo, seguida da Índia e dos Estados Unidos.

Atualmente, operam no Brasil 81 fábricas, pertencentes a 15 grupos industriais nacionais e estrangeiros. Mundialmente, a indústria de cimento possui poucas empresas competindo pelo mesmo mercado. Com 15 grupos, o Brasil é um dos países com maior concorrência das Américas. O parque industrial nacional possui capacidade instalada de 78 milhões de t/ano, sendo capaz de atender à demanda interna (SNIC, 2012).

2.1 FABRICAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

Existem quatro tipos de processos para a fabricação do cimento Portland, que seguem basicamente as mesmas etapas de fabricação. Em todos os processos há a extração das matérias-primas, a mistura, a moagem e o aquecimento das mesmas no forno para a formação do clínquer, o componente básico para a produção de cimento Portland. Os quatro processos existentes são o de via seca, o de via úmida, o de via semi-úmida e o de via semi-seca (Silva, 1994).

No processo de via úmida, a matéria-prima sofre moagem em adição com água, sendo introduzida no forno na forma de lama ou pasta. Esse método foi utilizado no início do processo industrial por ser mais simples e não necessitar de sistemas avançados de filtragem de material particulado. Entretanto, ele consome mais energia térmica e, conseqüentemente mais combustível, pois é necessário evaporar a água presente na pasta (Silva, 1994).

O processo de via semi-úmida é semelhante ao de via úmida, já que a matéria-prima também vai para a moagem úmida. Mas antes de ser introduzida no forno, a pasta passa por um processo de secagem.

No processo de via semi-seca, é adicionada a matéria-prima cerca de 10 a 15% de água. Essa quantidade é menor do que nos processos de via úmida e semi-úmida, onde há uma adição de 30 a 40% e de 20% de água em peso, respectivamente. Sendo assim, esse processo

apresenta um menor consumo energético que os outros apresentados anteriormente. Assim como no processo de via semi-úmida, no processo de via semi-seca a matéria-prima passa por uma secagem em uma grelha de pré-aquecimento antes de ser introduzida no forno (Silva, 1994).

No processo de via seca, a mistura é moída e adicionada ao forno seca, em forma de pó. Esse método exige equipamentos de filtragem de material particulado e instalações de moagem e do forno mais complexas em relação ao processo de via úmida. Porém, ele possui uma menor emissão de poluentes e demanda um menor consumo de energia no forno, diminuindo os custos da empresa. Segundo a SNIC (2012), 99% do cimento Portland brasileiro é produzido por via seca. Portanto, nesse trabalho é utilizado o processo por via seca para todas as análises.

Segundo Santi & Sevá Filho (2004), os sítios de produção de cimento são constituídos por duas grandes atividades: a mineração de calcário e a fabricação de cimento. A mina e a área industrial são interligadas fisicamente por teleféricos ou correias transportadoras de minério, que transportam o calcário da mina para a fábrica. A produção de cimento Portland por via seca pode ser dividida em nove etapas, sendo elas descritas a seguir.

2.1.1 EXTRAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As principais matérias-primas do cimento Portland são o calcário, a argila, óxidos de ferro e alumínio e gesso. A proporção das matérias-primas normalmente é de 75-80% de calcário, 20-25% de argila e possivelmente pequenas quantidades de minério de ferro e/ou areia para ajustar a composição geral a fim de satisfazer os requisitos do cimento Portland produzido (Nielsen, 2012).

A extração de calcário no Brasil ocorre em grandes lavras mecanizadas a céu aberto. Os blocos de rocha são descolados com explosivos e posteriormente transportados para a fábrica para o processo de britagem (Santi e Sevá Filho, 2004). Outra matéria-prima extraída nessa etapa é a argila.

O calcário é uma rocha sedimentar que possui pelo menos 30% de carbonato de cálcio (CaCO_3) em sua composição. O calcário pode conter várias impurezas em sua composição, sendo que as principais são as sílicas, argilas, fosfatos, carbonato de magnésio, gipso,

glaucionita, fluorita, óxidos de ferro e magnésio, sulfetos, siderita, sulfato de ferro dolomita e matéria orgânica. As impurezas presentes e a quantidade das mesmas irão depender da origem geológica do calcário. O calcário pode ser dividido em três classes de acordo com o teor de magnésio, sendo elas (Bernardo, 2009):

- a) Calcário calcítico (CaCO_3): o teor de óxido de magnésio (MgO) presente nesse calcário varia de 0 a 4%. Esse calcário é mais quebradiço que os outros devido a maior quantidade de cálcio presente na sua constituição.
- b) Calcário magnesiano (MgCO_3): o teor de MgO presente nesse calcário varia de 4 a 18%.
- c) Calcário dolomítico ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$): o teor de MgO presente nesse calcário é superior a 18%.

Para a fabricação de cimento Portland é utilizado somente o calcário calcítico. Somente ele pode ser utilizado devido ao baixo teor de MgO presente em sua composição. A matéria-prima deve possuir no máximo 3% de MgO , pois em alta concentração no clínquer pode produzir um cimento de baixa durabilidade.

Ao contrário do calcário, existem diversos tipos de argila que podem ser utilizadas na fabricação de cimento Portland. Portanto, a escolha da argila utilizada no processo irá depender da disponibilidade, da distância da jazida em relação a fábrica e da relação sílica/alumínio do material. Durante o fabricação do clínquer, a argila fornece os compostos Al_2O_3 , Fe_2O_3 e SiO_2 . Nem sempre a argila utilizada tem a quantidade de óxidos de ferro e alumínio ideal para o processo, portanto pode ser adicionado óxido de ferro e alumínio à matéria-prima (Bernardo, 2009).

O gesso é a última matéria-prima a ser adicionada ao processo. Ele é adicionado ao cimento na oitava etapa, antes da moagem. Ele é um aglomerante proveniente da gipsita, utilizado em grande escala no setor de construção civil, devido às suas propriedades de aderência. Ele é introduzido com a finalidade de retardar a pega do cimento após a adição de água (Bernardo, 2009). A pega do cimento seria o início da solidificação da mistura de cimento com água, nas reações de hidratação.

2.1.2 BRITAGEM

A britagem consiste na diminuição do tamanho das partículas do calcário que é extraído da mina. Essa etapa é importante, pois quanto menor a dimensão da partícula maior a área de superfície de contato, o que favorece as reações dentro do forno. Além disso, a maior parte das impurezas presentes no calcário é eliminada nessa etapa (Silva, 1994).

2.1.3 PRÉ-HOMOGENEIZAÇÃO PRIMÁRIA E SECUNDÁRIA

Após a britagem, o calcário passa pelo processo de pré-homogeneização, em que ele é misturado para ficar homogêneo e é posteriormente armazenado. A argila proveniente da mina é armazenada sem a necessidade de passar por esse processo.

Posteriormente, o calcário é misturado com a argila em uma pré-homogeneização secundária. Esse processo vai garantir a uniformidade da matéria-prima que será queimada no forno de clínquer (Silva, 1994).

2.1.4 MOAGEM E HOMOGENEIZAÇÃO DA MISTURA CRUA

A mistura das matérias-primas necessita de um processo para reduzir o tamanho de suas partículas. Esse processo de moagem é feito em um moinho de bolas. Esse equipamento consiste em um cilindro horizontal rotativo, como se pode observar na Figura 2.2. Ele tem parte do seu interior preenchido por bolas metálicas. Através da movimentação destas bolas metálicas no interior do moinho, as partículas são fragmentadas através de três mecanismos principais, sendo eles impacto, compressão e cisalhamento. Eles podem ocorrer isoladamente ou em conjunto (Oliveira, 2012).

A quebra das partículas por impacto ocorre por meio da aplicação de uma força superior à resistência das mesmas. Ela forma partículas de granulometria diversa. A compressão ocorre quando as partículas são submetidas à aplicação de uma tensão entre duas superfícies, formando partículas grossas, devido à quebra por pressão, e partículas finas por meio da compressão no ponto onde a carga foi aplicada. Já o cisalhamento ocorre quando a força aplicada na partícula não é o suficiente para quebrá-la por completo, diminuindo o tamanho da partícula original e formando partículas muito finas (Oliveira, 2012).

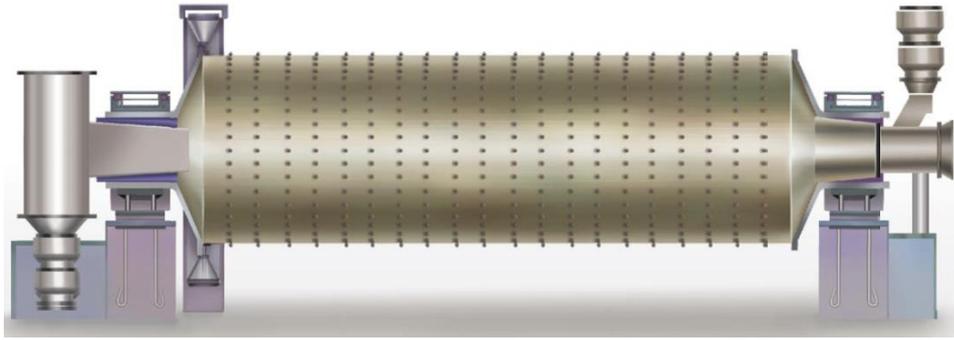


Figura 2.2 – Moinho de Bolas

Fonte: PATFAB ENGINEERS PVT. LTD. (2010)

O sistema de moagem é composto por um moinho de bolas e um separador de partículas. O separador é um equipamento ligado ao moinho que tem como objetivo separar o material que não atingiu o tamanho de partícula desejável, para que volte para o moinho de bolas a fim de reduzir o seu tamanho, como mostra a Figura 2.3. A moagem reduz o tamanho das partículas para 0,05 mm, produzindo um material conhecido como farinha ou cru. Esse material é homogeneizado em silos verticais.

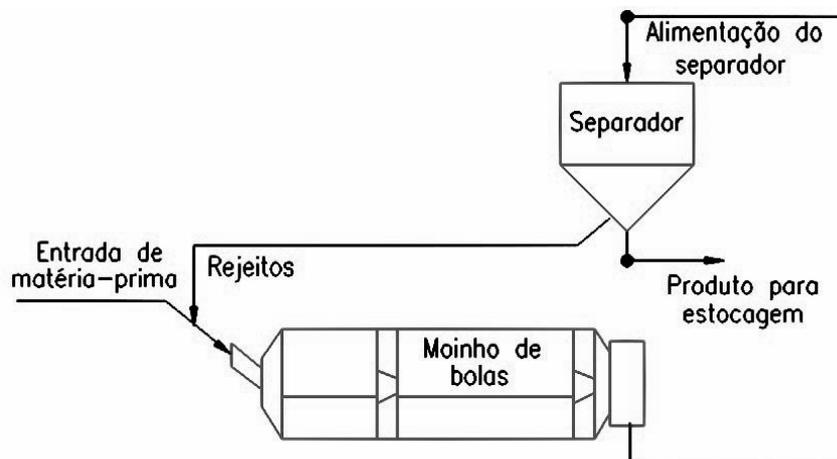


Figura 2.3 – Moinho de bolas com separador

Fonte: Bernardo (2009).

Atualmente, as novas fábricas de cimento no Brasil utilizam o moinho de rolos vertical para a moagem da farinha, como mostra a Figura 2.4. Esse equipamento possui diversas vantagens comparando com o moinho de bolas. Com relação à instalação, o custo é mais baixo e o moinho de rolos ocupa uma área 50% menor que a do moinho de bolas. Os custos

de operação também são menores, pois ele tem um consumo de energia de 30 a 40% menor que o do moinho de bolas (Zenith, 2010).



Figura 2.4 – Moinho de rolos vertical.

Fonte: Simmons M., Gordy L. & Terembula J. (2005)

Os rolos de moagem de alta pressão (High-Pressure Grinding Rolls – HPGR) proporcionam outra alternativa de tecnologia para a moagem da farinha. Esse moinho, apresentado na Figura 2.5, consiste em um par de rolos que funcionam em contra-rotação, sendo um fixo e outro móvel. O princípio do funcionamento desse equipamento é a quebra das partículas por compressão em uma base de partículas comprimidas, enquanto nos outros moinhos, a quebra das partículas ocorre devido ao seu atrito direto entre os dois rolos.

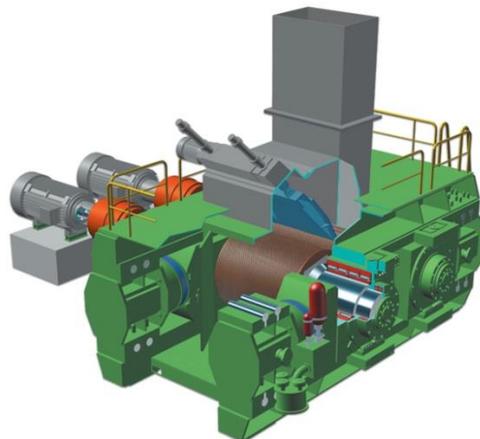


Figura 2.5 – Rolos de moagem de alta pressão.

Fonte: Weir Minerals, 2013.

Comparado com os outros moinhos convencionais, o moinho de rolos de alta pressão possui uma maior eficiência energética. Segundo SME (2006), isso ocorre devido ao carregamento preciso e relativamente uniforme da farinha na zona de compressão do moinho HPGR. Nos outros moinhos é altamente variável, e sendo assim ineficiente. Além disso, o moinho HPGR utiliza o método de maior eficiência energética para a quebra das partículas, que consiste em aplicar lentamente pressão nas mesmas a fim de causar uma falha estrutural interna, de modo que a energia dissipada na forma de calor e ruído é minimizada.

2.1.5 PRÉ-AQUECIMENTO

Após a homogeneização, a farinha segue para a torre de ciclone (Figura 2.6), onde ela será pré-aquecida antes de entrar no forno rotativo. O pré-aquecimento consiste nesse processo, onde a farinha passa por uma série de ciclones verticais, entrando em contato com os gases de exaustão do forno rotativo que se movem em contracorrente com a farinha, como se pode observar na Figura 2.7. Esse processo é responsável por remover a umidade restante na farinha. Dependendo do teor de umidade presente na matéria-prima, uma torre de ciclone pode ter até seis estágios de ciclones, com aumento da recuperação de calor com cada estágio extra.

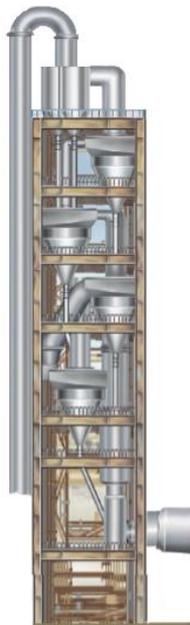


Figura 2.6 – Pré-aquecedor

Fonte: PATFAB ENGINEERS PVT. LTD. (2010).

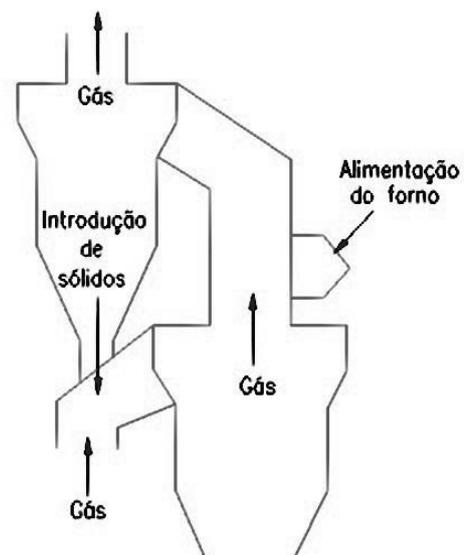


Figura 2.7 – Fluxo de gás e sólidos em ciclones.

Fonte: Bernardo (2009)

Nesse processo, a energia térmica dos gases de exaustão do forno é recuperada, e a farinha é pré-aquecida diminuindo o diferencial de temperaturas entre a mesma e o forno, aumentando a eficiência das reações e economizando combustível. No final do pré-aquecimento, o material já se encontra em uma temperatura em torno de 800°C, ideal para o início da pré-calцинаção.

2.1.6 PRÉ-CALCINAÇÃO

Nessa etapa, a farinha pré-aquecida entra no pré-calcinador, uma câmara de combustão onde o material permanece em uma temperatura em torno de 800°C. Dentro dessa câmara ocorre cerca de 90% da reação de calcinação, que consiste na decomposição do calcário em óxido de cálcio. Somente parte da calcinação ocorre no pré-calcinador para garantir uma temperatura constante no local. Enquanto está ocorrendo a calcinação, a temperatura da câmara permanece constante. Se a calcinação se completasse no pré-calcinador, seria difícil controlar a temperatura que o material entra no forno.

A temperatura permanece constante nesse processo por meio da adição de combustíveis na câmara. Sendo assim, essa etapa permite a queima de combustíveis com um poder calorífico menor do que o permitido para os fornos rotativos, aumentando a utilização de combustíveis secundários com baixo poder calorífico e economizando os combustíveis utilizados no forno.

A decomposição química do calcário irá produzir de 60 a 65% das emissões totais de gases. O restante dos gases é emitido devido à combustão dos combustíveis utilizados, sendo que até 60 % deles podem ser queimados no pré-calcinador.

A seguir encontram-se duas figuras que contemplam o conjunto do pré-aquecedor, pré-calcinador e forno rotativo, sendo a Figura 2.8 mais realista e a Figura 2.9 esquemática. No Brasil, as fábricas de cimento utilizam o pré-aquecedor e o pré-calcinador no processo produtivo, pois o seu uso acarreta em um menor gasto de energia no processo de calcinação (SNIC, 2012).

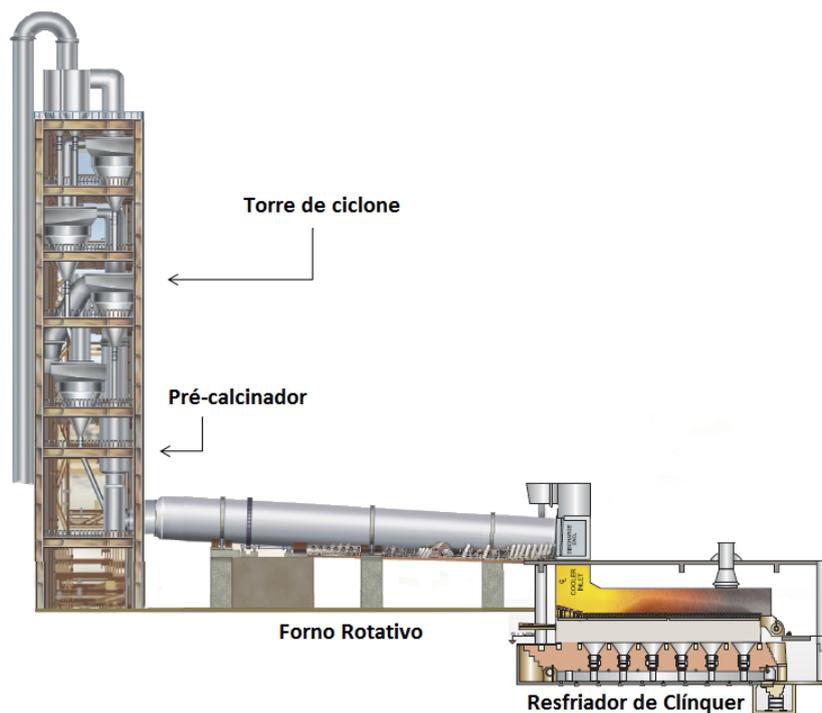


Figura 2.8 – Conjunto do pré-aquecedor, pré-calcinador e forno rotativo de clínquer.

Fonte: Adaptado de PATFAB ENGINEERS PVT. LTD. (2010).

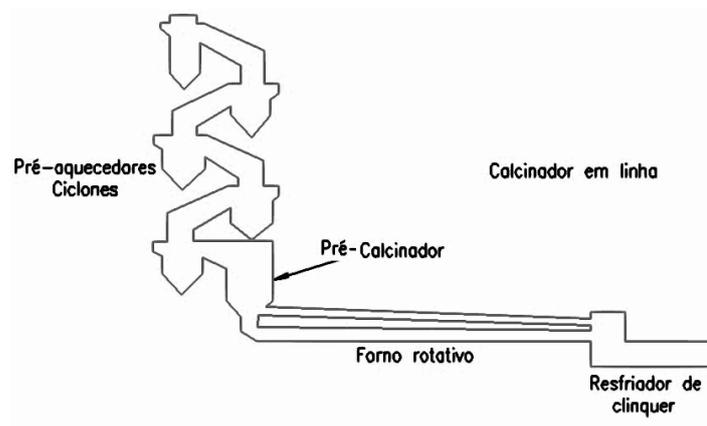


Figura 2.9 – Esquema do conjunto do pré-aquecedor, pré-calcinador e forno rotativo de clínquer.

Fonte: Bernardo (2009).

2.1.7 CLINQUERIZAÇÃO

A farinha produzida na etapa anterior é introduzida no forno rotativo para a produção de clínquer. O forno de clínquer consiste de um cilindro rotativo horizontal ligeiramente

inclinado, com 50 a 150 metros de comprimento e de 4 a 6 metros de diâmetro (Figura 2.10), revestido internamente de material refratário e com chama interna com temperatura de até 2000°C. A farinha é queimada dentro do forno, onde sofre reações químicas, saindo com uma temperatura em torno de 1450°C (US EPA, 2010).

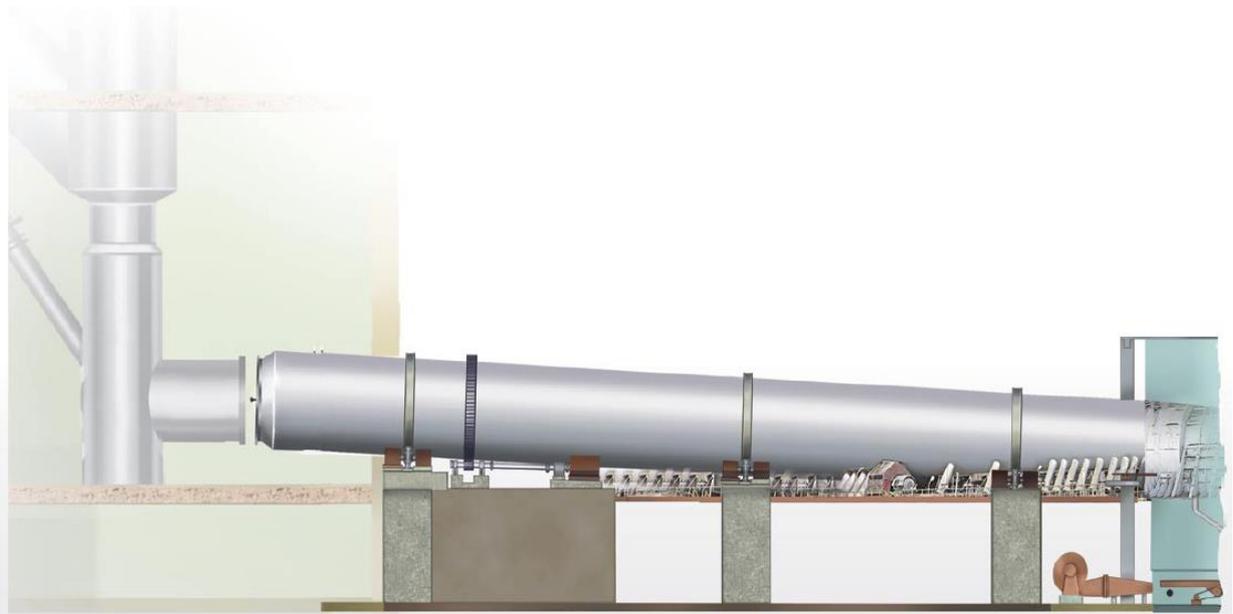


Figura 2.10 – Forno de clínquer.

Fonte: PATFAB ENGINEERS PVT. LTD. (2010).

O material proveniente do forno passa por um resfriador, onde sua temperatura cai bruscamente para aproximadamente 80°C. Esse processo de produção de clínquer que inclui a etapa do forno e do resfriador é chamado de clinquerização.

2.1.8 ADIÇÃO E MOAGEM DO CLÍNQUER

Após o resfriamento, o clínquer é moído junto com outras matérias-primas em um moinho de bolas. Os aditivos utilizados são o gesso, a escória e o calcário. Eles são armazenados em silos separados. A quantidade que é adicionada de cada um deles no clínquer diferencia os tipos de cimento Portland produzidos, sendo que o gesso é o único aditivo que está sempre presente na mistura (Bernardo, 2009).

2.1.9 EXPEDIÇÃO

O cimento produzido é comercializado de duas maneiras: a granel ou em sacos de 50 kg. No caso dos sacos de 50 kg, o ensacamento é feito automaticamente por máquinas que enchem os sacos de papel Kraft até atingirem o peso ideal e os selam.

A seguir, encontra-se um esquema na Figura 2.11 de todo o processo da fabricação do cimento para facilitar a visualização do processo.

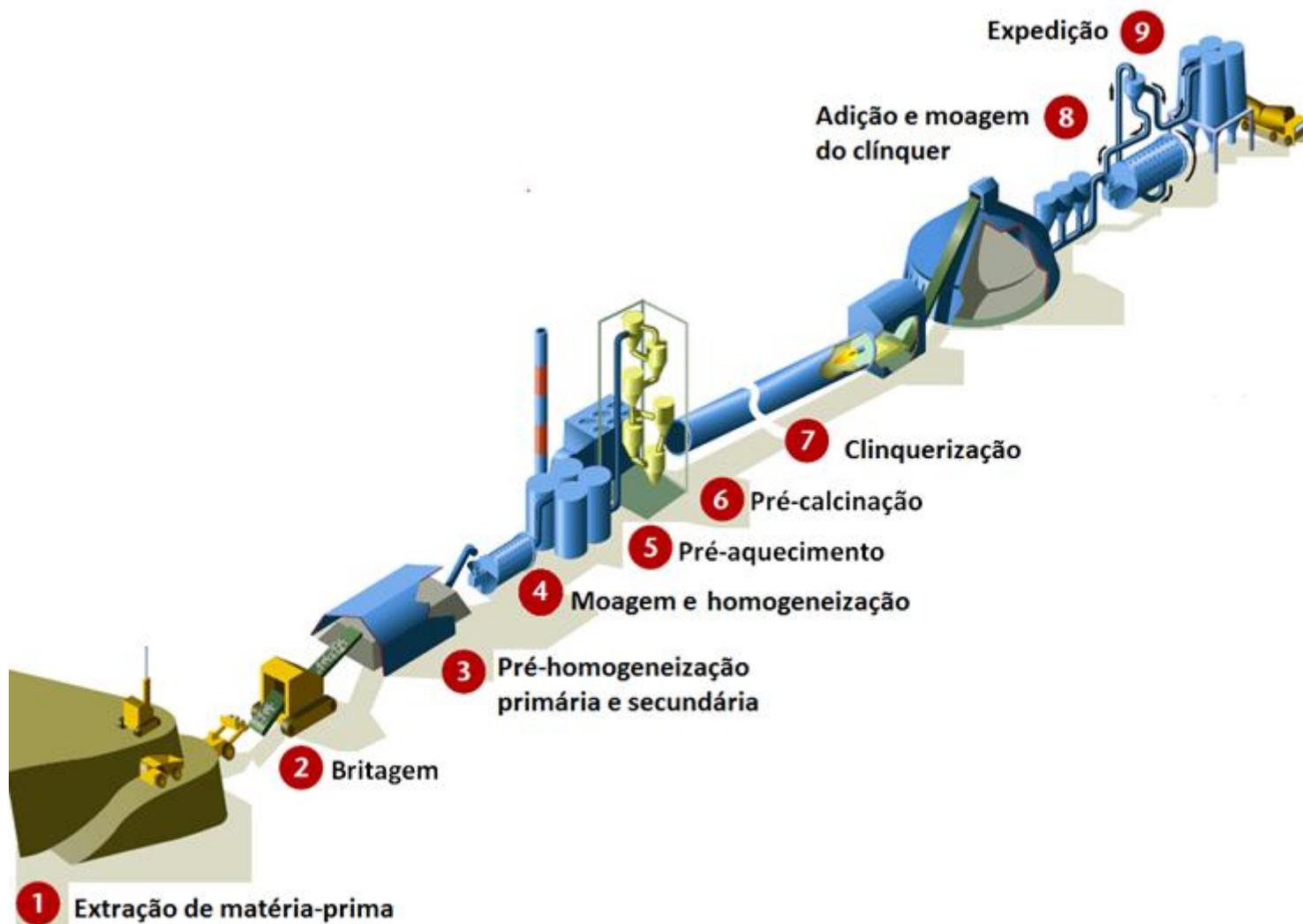


Figura 2.11 – Principais etapas do processo de fabricação do cimento.

Fonte: Adaptado de WBCSD (2009)

2.2 TIPOS DE CIMENTO

No Brasil existem vários tipos de cimento Portland, que se diferenciam principalmente pela sua composição. Os principais tipos utilizados na maioria das construções são o cimento Portland comum, o composto, o de alto-forno e o pozolânico. Existe também no mercado o cimento Portland de alta resistência inicial, o resistente aos sulfatos, o branco, o de baixo calor de hidratação e o para poços petrolíferos. Esses cimentos Portland são produzidos em menor quantidade, devido a menor demanda e devido às suas características específicas.

O cimento Portland comum sem nenhuma adição além o gesso, conhecido como CP I, foi o primeiro cimento fabricado no Brasil. Apesar de atualmente não ser muito utilizado, correspondendo a 1% das vendas no mercado, ele é considerado como referência para comparação com os outros tipos de cimentos existentes com relação a suas características e propriedades. Posteriormente, surgiu o cimento comum com adição, o CP I-S, que possui adições de no máximo 5% de escória, material pozolânico ou material carbonático (ABCP, 2002).

A partir do domínio tecnológico do CP I desenvolveram-se os outros tipos de cimentos. Em 1991, o mercado brasileiro introduziu o cimento Portland composto, conhecido pela sigla CP II. Existem no mercado nacional três tipos de cimentos Portland compostos, sendo eles o CP II-E, o CP II-Z e o CP II-F. Eles são formados por clínquer, gesso e adição de escória granulada de alto-forno, material pozolânico e filler, respectivamente. O filler é um material carbonático obtido da moagem fina do calcário (ABCP, 2002).

Atualmente os cimentos Portland compostos são utilizados na maioria das aplicações usuais e correspondem a 75% da produção industrial brasileira (ABCP, 2002). A Tabela 2.2 apresenta a composição dos tipos de cimentos comuns e compostos presentes no mercado brasileiro.

Tabela 2.2 – Composição dos cimento Portland comuns e compostos.

Tipos de Cimento Portland	Sigla	Composição (% em massa)			
		Clínquer + Gesso	Escória granulada de alto-forno	Material pozolânico	Material carbonático
Comum	CP I	100	-	-	-
	CP I-S	95 - 99	1 - 5		
Composto	CP II-E	56 - 94	6 - 34	-	0 - 10
	CP II-Z	76 - 94	-	6 - 14	0 - 10
	CP II-F	90 - 94	-	-	6 - 10

Fonte: Adaptado de ABCP, 2002

Existem ainda no mercado brasileiro os cimentos Portland de alto-forno e pozolânico, que apresentam na sua composição adição de escória granulada de alto-forno e pozolânicos, respectivamente. A Tabela 2.3 apresenta a composição dos cimentos Portland de alto-forno e pozolânico disponíveis no mercado brasileiro.

Tabela 2.3 – Composição dos cimentos Portland de alto-forno e pozolânico.

Tipos de Cimento Portland	Sigla	Composição (% em massa)			
		Clínquer + Gesso	Escória granulada de alto-forno	Material pozolânico	Material carbonático
Alto-forno	CP III	25 - 65	35 - 70	-	0 - 5
Pozolânico	CP IV	45 - 85	-	15 - 50	0 - 5

Fonte: Adaptado de ABCP, 2002

O cimento Portland de alto-forno e o pozolânico possuem um melhor desempenho com relação à ação de sulfatos e da reação álcali-agregado, possível de ocorrer entre o álcalis do cimento e o agregado no concreto. Apresentam também uma diminuição no calor de hidratação, uma maior resistência a compressão em idades avançadas, melhor trabalhabilidade, entre outros. Isso ocorre porque a escória de alto-forno e o material pozolânico acabam por modificar a microestrutura do concreto, diminuindo a permeabilidade,

a difusibilidade iônica e a porosidade capilar, aumentando a estabilidade e durabilidade do concreto. Sendo assim, esses tipos de cimento Portland são utilizados em obras que necessitam de um grande volume de concreto, como a construção de barragens.

Entretanto, os cimentos com a adição de escória de alto-forno e de materiais pozolânicos possuem uma menor velocidade de hidratação que o clínquer, apresentando uma menor resistência inicial. Para construções que exigem do concreto uma alta resistência nos primeiros dias de aplicação existe no mercado o cimento Portland de alta resistência inicial. A Tabela 2.4 apresenta a composição desse tipo de cimento.

Tabela 2.4 – Composição do cimento Portland de alta resistência inicial.

Tipos de Cimento Portland	Sigla	Composição (% em massa)	
		Clínquer + Gesso	Material carbonático
Alta Resistência Inicial	CP V-ARI	95 - 100	0 - 5

Fonte: Adaptado de ABCP, 2002

A alta resistência inicial do CP V-ARI é proporcionada pela utilização de uma dosagem diferente de calcário e argila nas primeiras etapas de fabricação do clínquer, e também devida a moagem mais fina do cimento, aumentando sua área de superfície de contato.

A Figura 2.12 apresenta a evolução média de resistência à compressão dos tipos de cimentos Portland citados anteriormente.

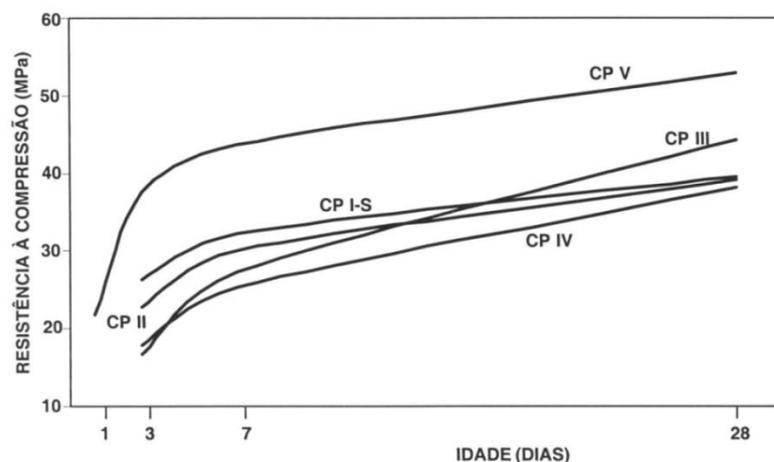


Figura 2.12 – Evolução média de resistência à compressão dos distintos tipos de cimento Portland.

Fonte: ABCP, 2002

Segundo Taylor (1990), as especificações padrão utilizadas para diferenciar os tipos de cimento Portland são baseadas na composição química do cimento, nas suas propriedades físicas e também no seu desempenho em testes de tempo de pega e de resistência à compressão, entre outros. Com relação à composição química, alguns óxidos possuem um limite máximo, pois afetam negativamente nas propriedades físico-químicas do cimento.

A taxa de MgO no cimento Portland deve ser de 4 a 5%, pois em excesso, esse óxido pode ocorrer na forma de periclase, um mineral de óxido de magnésio que reage lentamente com a água podendo causar a expansão destrutiva do concreto endurecido. O SO_3 normalmente apresenta um limite de 3 a 5% na composição do cimento Portland comum, pois em excesso, também pode provocar expansão destrutiva do concreto. A cal livre também apresenta um comportamento similar. Já os álcalis (K_2O e Na_2O) podem sofrer reações expansivas com alguns agregados, apresentando um limite de Na_2O equivalente ($\text{Na}_2\text{O} + 0,66 \text{K}_2\text{O}$) de 0,6%. Outros componentes secundários do cimento Portland tem sua quantidade limitada devido aos efeitos que seu excesso provocam no processo de manufatura ou nas propriedades físico-químicas do cimento (Taylor, 1990).

No Brasil, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) é responsável por estabelecer limites de exigências químicas, físicas e mecânicas para os diferentes tipos de cimento Portland. As Tabelas 2.5 e 2.6 apresentam esses limites para as propriedades físicas e mecânicas e para as propriedades químicas, respectivamente.

Tabela 2.5– Exigências físicas e mecânicas dos principais tipos de cimento Portland utilizados no Brasil segundo a ABNT

Tipos de Cimento Portland	Classe	Finura		Tempo de pega (h)		Expansibilidade máxima (mm)		Resistência mínima à compressão (MPa)				
		Resíduo na peneira 75 mm (%)	Área específica (m ² /kg)	Início	Fim ⁽¹⁾	A frio ⁽¹⁾	A quente	1 dia	3 dias	7 dias	28 dias	91 dias
CP I	25	≤ 12,0	≥ 240						8,0	15,0	25,0	
CP I-S	32	≤ 12,0	≥ 260	≥ 1	≤ 10	5	5	-	10,0	20,0	32,0	-
	40	≤ 10,0	≥ 280						15,0	25,0	40,0	
CP II-E	25	≤ 12,0	≥ 240						8,0	15,0	25,0	
CP II-Z	32	≤ 12,0	≥ 260	≥ 1	≤ 10	5	5	-	10,0	20,0	32,0	-
CP II-F	40	≤ 10,0	≥ 280						15,0	25,0	40,0	
CP III ⁽²⁾	25		-						8,0	15,0	25,0	32,0
	32	≤ 8,0	-	≥ 1	≤ 12	5	5	-	10,0	20,0	32,0	40,0
	40		-						12,0	23,0	40,0	48,0
CP IV ⁽²⁾	25		-						8,0	15,0	25,0	32,0
	32	≤ 8,0	-	≥ 1	≤ 12	5	5	-	10,0	20,0	32,0	40,0
CP V-ARI	-	≤ 6,0	≥ 300	≥ 1	≤ 10	5	5	14,0	24,0	34,0	-	-

⁽¹⁾ Ensaio Facultativo

⁽²⁾ Outras características podem ser exigidas, como calor de hidratação, inibição da expansão devida à relação álcali-agregado, resistência a meios agressivos, tempo máximo de início de pega.

Fonte: Adaptado de ABCP, 2002.

Tabela 2.6– Exigências químicas dos principais tipos de cimento Portland utilizados no Brasil segundo a ABNT

Tipos de Cimento Portland	Resíduo insolúvel (%)	Perda ao fogo (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	CO ₂ (%)	S (%)
CP I	1,0	2,0	6,5	4,0	1,0	-
CP I-S	5,0	4,5			3,0	
CP II-E	2,5					
CP II-Z	16,0	6,5	6,5	4,0	5,0	-
CP II-F	2,5					
CP III	1,5	4,5	-	4,0	3,0	1,0 ⁽¹⁾
CP IV	-	4,5	6,5	4,0	3,0	
CP V-ARI	1,0	4,5	6,5	3,5 4,5 ⁽²⁾	3,0	-

⁽¹⁾ Ensaio facultativo.

⁽²⁾ O teor de SO₃ igual a 3,5% aplica-se quando C₃A varia de 8,0 a 4,5%.

Fonte: Adaptado de ABCP, 2002

As normas técnicas da ABNT para cada tipo de cimento Portland estudado são apresentadas na Tabela 2.7 a seguir. Essas normas fixam os parâmetros exigidos para esses cimentos, como por exemplo, sua designação, composição, exigências químicas, físicas e mecânicas, entre outros.

Tabela 2.7 – Normas técnicas da ABNT para os cimentos Portland.

Nome técnico		Sigla	Classe	Norma ABNT
Cimento Portland comum	Cimento Portland comum	CP I	25	NBR 5732
			32	
	Cimento Portland comum com adição		40	
Cimento Portland composto	Cimento Portland composto com escória	CP II-E	25	NBR 11578
			32	
			40	
	Cimento Portland composto Pozolana	CP II-Z	25	
			32	
			40	
Cimento Portland composto com fíler	CP II-F	25		
		32		
		40		
Cimento Portland de alto-forno		CP III	25 32 40	NBR 5735
Cimento Portland pozolânico		CP IV	25 32	NBR 5736
Cimento Portland de alta resistência		CP V-ARI	-	NBR 5733

Fonte: Adaptado de ABCP, 2002

2.3 ADIÇÕES

As adições são consideradas matérias-primas do cimento que são misturadas ao clínquer, a fim de produzir cimentos Portland com propriedades distintas. Como citado anteriormente, o gesso é a única adição que está sempre presente no cimento Portland, com exceção do cimento Portland comum CP I. A seguir apresentam-se as outras três adições utilizadas atualmente no mercado nacional para compor o cimento Portland.

2.3.1 ESCÓRIA DE ALTO-FORNO

A escória de alto-forno é um resíduo sólido proveniente da produção de ferro gusa. O ferro gusa é obtido a partir da fundição do minério de ferro no alto-forno, onde há a redução dos óxidos contidos nos minerais de ferro e a separação das impurezas. A escória de alto-forno é formada pela fusão dessas impurezas, que possuem em sua composição cal, sílica e alumina. Geralmente, para uma tonelada de ferro gusa produzida, são gerados 300 quilos de escória.

A escória é retirada do alto-forno na fase líquida a uma temperatura entre 1350°C a 1550°C. Quando resfriada lentamente, forma em sua composição uma variedade de fases cristalinas. Essa escória é chamada de escória bruta de alto-forno e devido à sua forma cristalina, não possui poder como aglomerante hidráulico. Ele é amplamente utilizado como agregado para concreto e pavimentação de estradas (John e Agopyan, 2000).

A escória utilizada como adição ao clínquer é a escória granulada de alto-forno. Ela passa por um processo de resfriamento brusco ao sair do alto-forno, impedindo a formação de cristais. Sendo assim, ela se torna um material vítreo, amorfo e reativo com a água.

Apesar de possuir a propriedade de ligante hidráulico muito resistente, as reações de hidratação da escória granulada de alto-forno são lentas. Portanto, é necessário o uso de agentes ativadores químicos e físicos para acelerar o processo de hidratação. O principal ativador químico é a cal liberada durante a hidratação do clínquer e o ativador físico é proporcionado pela diminuição das partículas durante a moagem, aumentando a superfície de contato das partículas de escória.

2.3.2 MATERIAL POZOLÂNICO

Os materiais pozolânicos são materiais silicosos ou silicoaluminosos que apresentam em sua composição sílica na forma reativa. Ou seja, normalmente o material possui pouca ou nenhuma atividade aglomerante. Entretanto, quando dividido em pequenas partículas e na presença de água, as pozolanas reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente, formando compostos com propriedades aglomerantes, tais como os silicatos e aluminatos de cálcio hidratado (Mantuano Netto, 2006). Sendo assim, os materiais pozolânicos são

utilizados junto com o clínquer, que possui como produto da sua hidratação o hidróxido de cálcio.

As pozolanas podem ser classificadas em naturais e artificiais. Os materiais pozolânicos naturais possuem origem vulcânica ou sedimentar com atividade pozolânica. Os mais comumente encontrados são as cinzas vulcânicas, a pumicita, a opalita, micas e calcedônias, terras diatomáceas calcinadas e argila calcinada. Já os materiais pozolânicos artificiais são provenientes de processos industriais ou tratamentos térmicos com atividade pozolânica, e são divididos em argilas calcinadas, cinzas volantes e outros materiais (Linhares, 2010).

O material pozolânico é utilizado como adição no cimento Portland devido à sua importância com relação às taxas de liberação de calor e o refinamento dos poros do concreto. A sua presença no cimento em quantidades adequadas proporciona uma melhor trabalhabilidade do concreto, diminuindo o calor de hidratação e reduzindo a sua permeabilidade. Além disso, as pozolanas reagem com o hidróxido de cálcio, consumindo-o e formando silicato de cálcio hidratado (C-S-H), como apresentado na Equação (2.1) a seguir (Linhares, 2010).



O hidróxido de cálcio é um composto muito vulnerável à ataques químicos, portanto seu consumo pelas pozolanas auxilia na durabilidade da pasta hidratada em contato com ambientes ácidos. Já o silicato de cálcio hidratado formado se apresenta eficiente em preencher espaços capilares, tornando-se o principal produto das reações de hidratação responsável pela resistência e impermeabilidade das pastas de cimento hidratada (Linhares, 2010).

2.3.3 MATERIAL CARBONÁTICO

O material carbonático é composto por rochas trituradas que apresentam carbonato de cálcio em sua composição. Quando presente no cimento é chamado de fíler calcário. Sua presença no cimento como adição tem como objetivo tornar o cimento mais trabalhável, funcionando como um lubrificante. Isso ocorre porque as partículas moídas do material carbonático possuem dimensões adequadas para se alojarem entre as partículas dos demais componentes do cimento.

2.4 ANÁLISE ENERGÉTICA

A indústria do cimento é caracterizada pelo alto consumo de energia, sendo que metade de todo o custo direto de produção de uma fábrica corresponde às despesas com combustíveis e energia elétrica (SNIC, 2012).

Os gastos de energia térmica referente à produção de cimento Portland estão diretamente ligados com o tipo de processo e tecnologia utilizada. O processo de via úmida apresenta um alto consumo de energia, sendo mais de 6.000 MJ/t clínquer. Já um baixo consumo de energia, abaixo de 3.000 MJ/t clínquer, pode ser alcançado adotando o processo de via seca com o uso de pré-calcinador ligado a um forno rotativo de alta capacidade, com baixa umidade e boa capacidade de queima da farinha (CSI, 2009).

Além do tipo de processo utilizado, a demanda do consumo específico de combustível de uma cimenteira é determinada considerando a composição química, mineralógica e a umidade das matérias-primas utilizadas, a capacidade de produção e a situação técnica da planta, as propriedades dos combustíveis e da mistura dos mesmos e a operação do forno rotativo.

A Tabela 2.8 a seguir faz uma comparação do tipo de forno rotativo de clínquer utilizado com relação à taxa média de consumo de energia térmica. Observa-se que atualmente, o estado da arte em tecnologia na fabricação do cimento consiste no processo de via seca com o uso de pré-calcinador. Para o cimento produzido com essas especificações, a média ponderada do consumo de energia térmica específica é de 3380 MJ/t clínquer (GNR, 2006 *apud* CSI, 2009).

Tabela 2.8 – Consumo de energia do processo por tipo de forno rotativo de clínquer

Forno Rotativo	Consumo de Energia MJ/ton de cimento
Via Úmida	5802
Via Seca	4326
Com Pré-aquecedor	3693
Com Pré-aquecedor e Pré-calcinador	3270

Fonte: US EPA, 2010

Para a produção de cimento Portland com uma maior eficiência térmica, deve-se instalar uma torre de ciclones com vários estágios. Segundo um estudo do Research Institute of the Cement Industry, da Alemanha, o gasto de energia térmica para uma fábrica que segue o modelo do estado da arte é de 3400 a 3800 MJ/ton de clínquer para uma torre de ciclone com três estágios. Já a mesma fábrica com uma torre de ciclone de seis estágios, o gasto de energia térmica é em torno de 3000 a 3400 MJ/t clínquer, apresentando uma diminuição de cerca de 12% (CSI, 2009). Com relação ao processo de pré-aquecimento, não há em vista novas tecnologias que apresentem uma maior eficiência térmica.

Com relação ao consumo de energia elétrica na fabricação do cimento Portland, utilizando o processo de via seca, utiliza-se 5% da energia no processo de extração e britagem das matérias-primas, 24% na moagem das matérias-primas, 6% na homogeneização da farinha, 22% na produção do clínquer e moagem dos combustíveis sólidos, 38% na moagem do cimento e 5% no transporte, empacotamento e carregamento (CSI, 2009).

Sendo os processos de moagem responsáveis pelo maior consumo de energia elétrica, a tecnologia utilizada no processo de moagem e britagem em uma fábrica de cimento é um dos fatores mais importantes para a determinação da demanda específica de energia elétrica. Atualmente, é considerado o estado da arte em tecnologia de moagem para a produção de cimento Portland com um menor consumo de energia elétrica a utilização de rolos de moagem de alta pressão (HPGR) e do moinho de rolos vertical e, se necessário, combinado com o moinho de bolas para a moagem do cimento (CSI, 2009).

Além da moagem, considera-se na análise do consumo de energia elétrica a qualidade do cimento, a legislação ambiental vigente, o nível tecnológico da planta e o modo como ela é operada. Também é importante ressaltar que, com relação ao processo de queima no forno rotativo de clínquer, medidas que aumentam a eficiência térmica em geral necessitam de um maior gasto de energia elétrica (CSI, 2009).

No Brasil, o consumo de energia proveniente de todas as fontes energéticas da indústria de cimento representa uma pequena porcentagem do consumo industrial nacional. Em 2012, o consumo total de energia na indústria cimenteira foi de 5,32 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (tep), o que corresponde a cerca de 6% do consumo industrial total nacional no mesmo ano. Essa quantidade é baixa comparada com o consumo de outras

indústrias no mesmo ano (EPE, 2013). O baixo consumo de energia térmica e elétrica na produção de clínquer ocorre devido ao uso de processo de via seca em todas as fábricas de cimento no país.

Dentro das 5,32 milhões de tep, estão incluídos o consumo de carvão mineral, óleo combustível, eletricidade, carvão vegetal, coque de petróleo e outras fontes de energia. No caso da indústria de cimento, essas outras fontes de energia representam os resíduos industriais e passivos ambientais que são utilizados como combustíveis no forno rotativo de clínquer, substituindo uma porcentagem dos combustíveis fósseis durante a queima. Esse processo é conhecido como coprocessamento. Observa-se na Figura 2.13 que o consumo desses outros combustíveis aumentou nos últimos anos, atingindo um consumo de cerca de 11% em 2012.

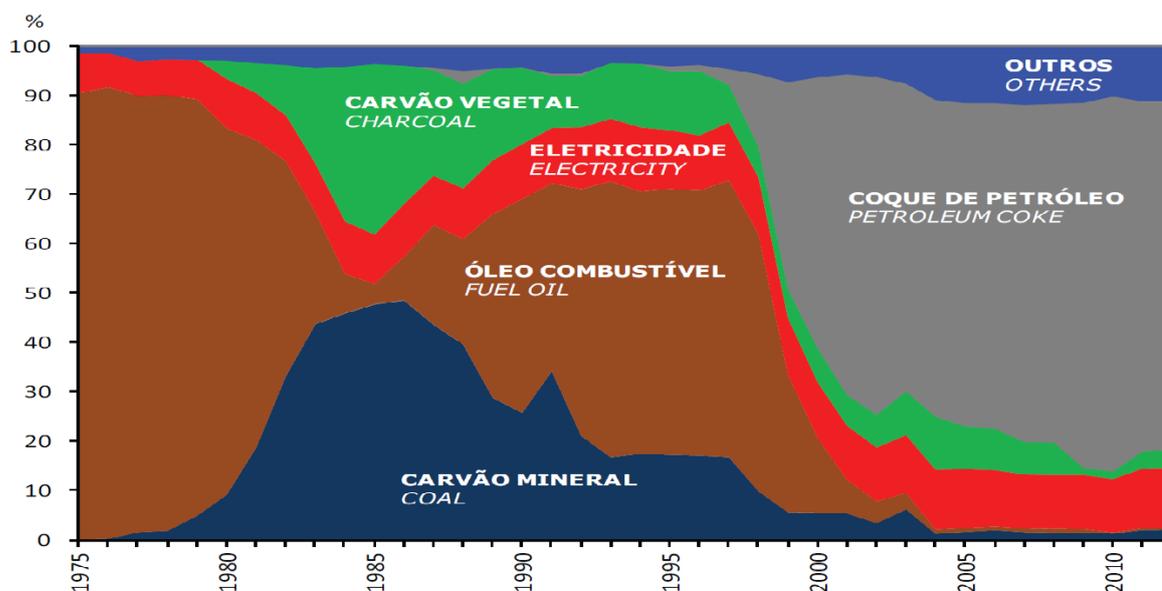


Figura 2.13 – Gráfico com a evolução de consumo de combustíveis na indústria do cimento.

Fonte: EPE (2013).

O coque de petróleo é a fonte de energia mais utilizada na indústria cimenteira, sendo o principal combustível utilizado no forno rotativo de clínquer. Seu consumo nas fábricas de cimento nacionais em 2012 representou 70,7% do total de energia consumida, como se pode observar na Figura 2.13 (EPE, 2013).

2.5 COMBUSTÍVEIS

2.5.1 COQUE DE PETRÓLEO

O coque do petróleo é o combustível mais utilizado pela indústria do cimento. Ele é um material granular negro e brilhante, obtido pelo processo de craqueamento. Seu principal constituinte é o carbono (90 a 95%). Ele também costuma apresentar um alto teor de enxofre, cerca de 5%. Essa alta taxa de enxofre presente no coque de petróleo não representa um problema para a indústria do cimento. Ao ser queimado, o coque libera SO_2 , que irá reagir com diversos compostos presentes na matéria-prima, incorporando-se ao clínquer.

As características do coque de petróleo que fazem dele o combustível mais utilizado pela indústria do cimento é o elevado poder calorífico associado com o baixo custo de aquisição.

Existem dois tipos de coque: o coque verde e o coque calcinado. O coque verde é um dos coprodutos do craqueamento de óleos residuais pesados. O coque de petróleo verde nacional possui um teor de enxofre de no máximo 1%. Atualmente no Brasil somente a Petrobrás é responsável pela sua produção. O coque verde pode ser subdividido em dois tipos principais: o esponja e o agulha (Petrobras, 2013).

O coque esponja representa cerca de 90% de toda produção mundial de coque, sendo assim o mais comum. Ele é obtido a partir de óleos residuais de destilação à vácuo. O coque agulha é obtido a partir de óleos aromáticos pesados (Petrobras, 2013).

O coque calcinado é uma fonte quase pura do carbono proveniente do coque verde. O processo de obtenção consiste na retirada da umidade e dos compostos voláteis do coque verde através da sua passagem em fornos rotativos. O coque calcinado compõe 23% da produção mundial de coque de petróleo, excluindo a China, e é amplamente utilizado pela indústria do alumínio, que consome 75% da produção mundial de coque (Oxbow, 2010). A indústria do cimento não utiliza o coque de petróleo calcinado devido à sua disponibilidade e por apresentar uma dureza superior ao do coque verde.

Em relação à utilização do coque de petróleo no setor energético, 75% da produção mundial é destinada para esse fim. As próprias refinarias de petróleo utilizam 40% da

produção mundial, seguidas pela indústria do cimento com 16% e 14% para geração de energia elétrica. Outras indústrias consomem os 5% restantes da produção com fins energéticos (Santos, 2007).

Para a indústria do cimento, a característica mais importante do coque de petróleo é sua granulometria. Segundo PCA (2004), o coque de petróleo deve possuir uma granulometria com retenção de 2% a 5% da amostra em peso em uma peneira de 0,088 mm. Se o coque de petróleo não for muito fino, será necessário que ele fique um tempo maior na moagem aumentando o gasto energético na sua preparação. Se dividido em partículas com alta granulometria, a queima do coque será mais difícil devido a menor área de contato superficial. Sendo assim, os produtores de cimento devem encontrar a granulometria ideal do coque de petróleo que será utilizado como combustível no forno rotativo.

Um dos principais fatores que influenciam no preço do coque de petróleo é a quantidade de enxofre presente em sua composição. Apesar do aumento das emissões de SO_x não serem proporcionais à taxa de enxofre presente na composição dos combustíveis utilizados no processo produtivo, pode haver um aumento considerável nas emissões se o coque de petróleo apresentar uma quantidade alta de enxofre em sua composição. Isso ocorre porque apenas uma parte do enxofre é capturada pelo clínquer.

Outro fator que é determinante no preço do coque de petróleo é o Índice de Moabilidade Hardgrove (HGI). Esse índice mede a resistência do material ao esmagamento. Sendo assim, ele caracteriza a dureza do combustível. O coque de petróleo apresenta um HGI entre 40 e 55. Quanto menor o valor do HGI do combustível, maior será sua dureza e, portanto, mais difícil será de moer o material, aumentando o gasto de energia durante a moagem (PCA, 2004).

A Tabela 2.9 a seguir apresenta os preços do coque de petróleo referentes ao ano de 2002. Os valores são apresentados de acordo com as principais características do combustível, sendo elas o teor de enxofre presente em sua composição e o índice de moabilidade Hardgrove. Observa-se que quanto menor o teor de enxofre no combustível e maior o seu HGI, mais valorizado será o coque de petróleo.

Tabela 2.9 – Preços internacionais típicos do coque de petróleo verde.

Características do Coque de Petróleo Verde			Preço FOB ⁽¹⁾
Local de Origem	HGI	Quantidade de Enxofre (%)	USD/ton.
Costa do Golfo - EUA	40	4,5	15,0 a 17,0
		6,5	8,0 a 10,0
Costa Oeste - EUA	45	3,0	25,0 a 28,0
		4,5	18,0 a 20,0

⁽¹⁾ Preço FOB - Free On Board

Fonte: Adaptado de PCA, 2004

Devido à alta variação da composição do coque de petróleo, dependendo do seu local de origem, apresenta-se na Tabela 2.10 a composição química e o PCI de amostras típicas de coque de petróleo verde provenientes do Brasil, da Argentina, da China, dos Estados Unidos da América e da Indonésia. Já na Tabela 2.11 apresenta-se a composição química e o PCI do coque de petróleo calcinado proveniente das amostras de coque verde apresentadas na Tabela 2.10. A Tabela 2.12 apresenta a composição química de três amostras típicas de coque de petróleo com alto teor de enxofre.

Tabela 2.10 – Composição química e PCI de amostras de coque de petróleo verde de origens distintas.

Composição do combustível (%)	Coque de Petróleo Verde				
	Brasil	Argentina	China	EUA	Indonésia
Carbono	91,95	91,09	92,10	91,02	92,22
Hidrogênio	3,63	3,61	3,73	3,70	3,94
Oxigênio	0,89	1,56	1,04	0,67	1,32
Nitrogênio	2,63	2,08	2,30	1,67	1,63
Enxofre	0,79	1,45	0,68	2,81	0,53
Cinzas	0,11	0,21	0,15	0,13	0,36
Umidade	5,1	7,2	1,2	6,4	5,7
PCI (kJ/kg)	35946	36425	36293	36362	36439

Fonte: Adaptado de Lee et al, 1998.

Tabela 2.11 – Composição química e PCI de amostras de coque de petróleo calcinado de origens distintas.

Composição do combustível (%)	Coque de Petróleo Calcinado				
	Brasil	Argentina	China	EUA	Indonésia
Carbono	97,46	96,89	97,52	96,22	97,87
Hidrogênio	0,05	0,09	0,10	0,04	0,11
Oxigênio	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nitrogênio	1,65	1,37	1,55	0,90	1,23
Enxofre	0,73	1,46	0,66	2,65	0,46
Cinzas	0,11	0,19	0,17	0,19	0,33
PCI (kJ/kg)	32766	32557	32771	32438	32927

Fonte: Adaptado de Lee et al, 1998.

Tabela 2.12 – Composição química de amostras de coque de petróleo com alto teor de enxofre.

Composição do combustível (%)	Coque de Petróleo		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Carbono	86,39	87,29	81,91
Hidrogênio	3,35	3,76	3,73
Nitrogênio	1,69	1,66	0,92
Oxigênio	1,25	0,82	4,34
Enxofre	7,40	6,49	5,09

Fonte: Milenkova et al, 2003.

2.5.2 CARVÃO VEGETAL

O carvão vegetal é uma biomassa produzida através do processo de carbonização da lenha em fornos de alvenaria, que atingem uma temperatura média de 500°C. O Brasil é o maior produtor de carvão vegetal do mundo, produzindo em 2012 o equivalente a 7,4 milhões de tep. Dessa quantidade de carvão produzido em 2012, 87% foi utilizado no setor industrial (EPE, 2013).

O carvão vegetal é muito utilizado na indústria siderúrgica no Brasil, devido às suas características como combustível e principalmente, devido à alta produtividade de biomassa

do país em função do alto índice solarimétrico. Durante o processo produtivo nas siderúrgicas, o carvão vai se fragmentando por causa da sua alta friabilidade, gerando um pó que é conhecido como fino ou moinha de carvão. Os finos possuem um diâmetro abaixo de 10 mm, o que impede o seu reaproveitamento nos alto-fornos das siderúrgicas por estarem abaixo da granulometria especificada. Entre o início do processo produtivo e a sua entrada no alto-forno, o carvão vegetal gera 25% de moinha em peso, o que representa uma grande perda energética (Oliveira, 1988 *apud* Machado e Andrade, 2004). Uma das soluções encontradas pelas siderúrgicas foi a venda da moinha para indústrias que podem incorporá-la no seu processo produtivo.

Atualmente, a moinha é utilizada pela indústria do cimento nos fornos rotativos. Entretanto, a moinha de carvão esta sendo utilizada em menor escala nas indústrias de cimento no Brasil. Outras indústrias brasileiras estão utilizando-o aumentando sua demanda, e conseqüentemente o seu preço. Assim, a utilização de moinha de carvão está menos viável economicamente para a utilização como combustível alternativo para a fabricação de cimento.

2.5.3 CARVÃO MINERAL

O carvão mineral é um combustível fóssil proveniente de fontes naturais extraídos, por meio da mineração, de depósitos encontrados na superfície ou em grandes profundidades. Ele é um sólido preto ou marrom, liso, macio e quebradiço.

Seus depósitos foram formados devido à fossilização de restos vegetais pré-históricos, que com o tempo, foram soterrados por camadas de argilas e areias aumentando a pressão e a temperatura, provocando o processo de carbonização dos restos vegetais (ABCM, 2013).

O carvão pode ser dividido em quatro principais classes segundo a quantidade de carbono fixo presente em sua composição. Quanto mais antiga a sua formação geológica, maior será a taxa de carbono. Segundo a Associação Brasileira de Carvão Mineral – ABCM (2013), os tipos em ordem de formação mais recente para a mais antiga são:

- linhito: tem um desgaste mais rápido, pode entrar em combustão espontaneamente e possui baixo valor calorífico;
- sub-betuminoso: é utilizado nas estações geradoras;

- betuminoso: carvão mais comum, utilizado em grande escala para produção de coque;
- antracito: carvão de combustão lenta, utilizado para uso doméstico.

O carvão utilizado na indústria do cimento é o betuminoso. Atualmente, o carvão mineral não é utilizado individualmente nos fornos de clínquer, mas sim em junção com o coque. Isso porque o coque possui um maior poder calorífico, é mais fácil de moer e possui um baixo conteúdo de cinzas.

O carvão brasileiro possui um baixo teor de enxofre. Entretanto, ele apresenta uma elevada formação de cinzas durante a queima, que acaba desvalorizando-o como combustível. Todo o carvão brasileiro é extraído da Formação Rio Bonito da Bacia do Paraná, localizada no sul do país. O Brasil possui a segunda maior reserva recuperável de carvão do hemisfério ocidental, com 11,9 bilhões de toneladas métricas (USGS, 2006).

Além do carvão nacional, atualmente o Brasil se apresenta como um grande consumidor do carvão colombiano. O carvão colombiano é considerado um carvão de alta qualidade, pois possui um baixo teor de cinzas e de enxofre, com a maioria das amostras apresentando uma quantidade menor que 1% desse composto (USGS, 2006).

A Tabela 2.13 apresenta a composição química e o PCI de duas amostras de carvão nacional e de duas amostras do carvão colombiano.

Apesar do baixo teor de enxofre na sua composição e baixo custo, o carvão brasileiro não é utilizado em grande escala pela indústria do cimento como combustível, devido ao seu alto teor de cinzas. As cinzas acabam sendo incorporadas no clínquer durante o processo produtivo. Portanto seria necessário ajustar a composição das matérias-primas de acordo com as cinzas, de modo que a sua presença não interfira na qualidade final do cimento. Sendo assim, a alta formação de cinzas pelo carvão nacional acaba apresentando grandes problemas para a indústria cimenteira.

Tabela 2.13 – Composição química e PCI de amostras do carvão brasileiro e do carvão colombiano.

Composição do combustível (%)	Carvão Brasileiro		Carvão Colombiano	
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 1	Amostra 2
Carbono	32,05	33,17	78,04	74,61
Hidrogênio	2,22	1,95	4,85	4,88
Enxofre	0,80	0,35	0,93	0,59
Oxigênio	7,45	9,05	5,05	9,51
Nitrogênio	0,56	0,62	1,57	1,46
Água	11,48	0,76	1,03	4,55
Cinzas	45,44	54,1	8,53	4,4
PCI	12521	12318	30936	29168

Fonte: Adaptado de USGS, 2006

Portanto, o carvão que é amplamente utilizado como combustível na indústria cimenteira nacional é de origem colombiana. O carvão colombiano, apesar de apresentar um custo mais elevado, possui uma baixa taxa de enxofre em sua composição e uma baixa formação de cinzas.

CAPÍTULO 3

COPROCESSAMENTO

3.1 INTRODUÇÃO

A indústria do cimento é responsável por 2% do consumo de energia primária mundial (Nielsen, 2012). Como visto anteriormente no Capítulo 2, fica claro que a produção de clínquer é responsável pela maior parte do consumo de energia da cimenteira que, segundo Santi e Sevá Filho (2004), chega a cerca de 63%. A fim de diminuir o consumo de combustíveis fósseis consumidos nesse processo, a indústria do cimento adotou a atividade de coprocessamento. Essa técnica consiste na queima, nos fornos rotativos de clínquer, de resíduos industriais e passivos ambientais que, devido ao seu alto poder calorífico, são utilizados como combustíveis. Os resíduos que são coprocessados são chamados de combustíveis alternativos ou secundários.

Combustíveis fósseis vêm sendo substituídos com sucesso por diferentes tipos de resíduos industriais e passivos ambientais desde o início dos anos 70 pela Europa, Japão, EUA, Canadá e Austrália.

A proporção do uso de combustíveis alternativos pela indústria do cimento Portland varia muito dependendo da região e do país. Dados de 2006, da Cement Sustainability Initiative (CSI, 2006 *apud* WBCSD, 2009), mostram que os países da Europa substituem em

20% os combustíveis convencionais por alternativos. Já a América do Norte, o Japão, a Austrália e a Nova Zelândia apresentam uma taxa média de 11% de substituição. Por sua vez, os países da América Latina tem uma taxa de 10%. A Ásia atingiu em 2006 apenas 6% de uso de combustíveis alternativos (CSI, 2006 *apud* WBCSD, 2009).

O gráfico da Figura 3.1 apresenta a estimativa do uso de combustíveis alternativos na indústria do cimento para os próximos 37 anos. Observa-se que os países em desenvolvimento apresentam um prognóstico de crescimento constante no uso de combustíveis alternativos. Já os países desenvolvidos apresentam uma previsão de crescimento até sua estabilização em 2030, após atingir o nível máximo de porcentagem do uso de combustíveis alternativos. Essa utilização máxima irá depender, em cada região, da disponibilidade dos combustíveis alternativos e a competição por eles com outras indústrias.

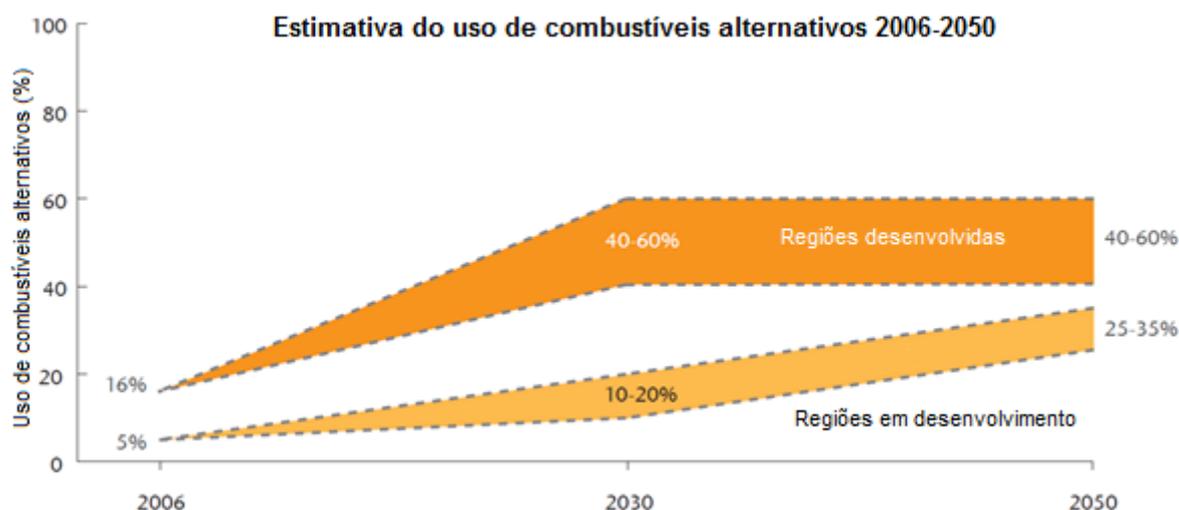


Figura 3.1 – Estimativa da porcentagem do uso de combustíveis alternativos para países desenvolvidos e em desenvolvimento a partir de 2006 até 2050.

Fonte: WBCSD, 2009.

Apesar da prática do coprocessamento variar de acordo com a região na qual a planta cimenteira se encontra, as características do processo de fabricação do cimento garantem a viabilidade do processo. Segundo a EIPPCB (European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau) (2009) *apud* UNEP (2010b), as principais características do processo que garantem o completo consumo dos combustíveis alternativos são:

- a temperatura máxima de aproximadamente 2000°C (temperatura da chama) nos fornos rotativos;
- a retenção dos gases de aproximadamente 8 segundos em temperaturas acima de 1200°C nos fornos rotativos;
- a temperatura do material de aproximadamente 1450°C na zona de sinterização dos fornos rotativos;
- a oxidação dos gases da atmosfera nos fornos rotativos;
- o tempo de retenção do gás no sistema de queima secundário (pré-calcinador) de mais de 2 segundos em temperaturas acima de 850°C. No pré-calcinador, o tempo de retenção é mais longo às temperaturas mais altas;
- as temperaturas dos sólidos de 850°C no sistema de queima secundário e/ou no pré-calcinador;
- as condições de queima uniforme para flutuações de carga devido às altas temperaturas e tempos de retenção suficientemente longos;
- a destruição de poluentes orgânicos devido às altas temperaturas em tempos de retenção suficientemente longos;
- a absorção de componentes gasosos como o HF, HCl, e SO₂ pelos reagentes alcalinos;
- a alta capacidade de retenção de partículas de metais pesados;
- o tempo de retenção curto dos gases de exaustão na faixa de temperatura conhecida por levar à formação de dibenzo-para-dioxinas policloradas (PCDD) e dos dibenzofuranos policlorados (PCDF);
- a completa utilização das cinzas do combustível como componente do clínquer e, portanto, uma reciclagem de material e uma recuperação de energia simultaneamente;
- a não geração de produtos da queima dos resíduos devido a completa utilização do material na matriz do clínquer;

- incorporação química-mineralógica de metais pesados não-voláteis na matriz do clínquer.

Portanto, pode-se concluir que as altas temperaturas e o longo tempo de residência nos fornos rotativos garantem a destruição dos compostos orgânicos. Além disso, o ambiente naturalmente alcalino do forno garante a absorção dos ácidos e óxidos e os produtos da queima dos combustíveis convencionais e alternativos são reciclados. Com essas características, a indústria cimenteira é ideal para se realizar a reciclagem energética dos resíduos industriais e passivos ambientais.

Em geral, as pesquisas indicam que o coprocessamento oferece muitas vantagens, entre elas a eliminação térmica de resíduos perigosos e passivos ambientais e a diminuição do consumo de combustíveis derivados do petróleo.

Há ainda alguns estudos que mostram uma redução na emissão de poluentes, entre eles o CO₂, o NO₂ e o SO₂, dependendo do tipo de combustível alternativo processado. Entretanto, as ONGs, as comunidades locais e as agências ambientais se preocupam com os impactos ambientais gerados pelas atividades de produção do cimento, principalmente com relação à emissão de poluentes e material particulado (GTZ/Holcim, 2006).

Sendo assim, apesar dos fornos de clínquer serem tecnicamente capazes de utilizar até 100% de combustíveis alternativos, existem limitações práticas. Em relação ao processo produtivo, combustíveis alternativos com propriedades químicas significativamente diferentes dos combustíveis convencionais como baixo poder calorífico, teor de umidade elevado e alta concentração de cloro e outras substâncias-traço, devem ser geridos com cuidado.

Mas não são as limitações práticas que impedem uma maior taxa de substituição de combustíveis, e sim as limitações políticas e jurídicas. Uma maior taxa de substituição de combustíveis convencionais por alternativos só ocorre se a legislação local ou regional de gestão de resíduos restringirem a disposição em aterros e a incineração e permitir a coleta de resíduos controlados e o tratamento dos combustíveis alternativos. Além disso, o sistema de coleta de resíduos deve ser adequado.

O grau de aceitação da população local também pode ser uma barreira. A população pode ter receios de que o nível de emissões de poluentes atmosféricos aumente, caso o coprocessamento seja adotado pela empresa (GTZ/Holcim, 2006).

Em função da polêmica relacionada com o coprocessamento, a Holcim® em parceria com a GTZ (Agência de Cooperação Técnica Alemã) criaram princípios básicos que devem ser seguidos pelas empresas para evitar que seja adotado um coprocessamento inadequado de acordo com a visão técnica, ambiental e social. Esses princípios encontram-se na Tabela 3.1.

As empresas devem seguir esses princípios para evitar que o coprocessamento provoque mais impactos socioambientais negativos do que positivos. O mau planejamento dessa prática de disposição de resíduos pode resultar em uma maior emissão de poluentes que a queima com combustíveis convencionais. Caso os princípios sejam adotados, a queima de resíduos industriais e passivos ambientais é considerada a melhor opção de destinação final para esses materiais independente do país. Mas, segundo a GTZ/Holcim (2006), pode demorar um tempo para implementar completamente essa abordagem nos países em desenvolvimento.

Segundo a SNIC (2011), 36 das 48 fábricas integradas (com fornos) instaladas no Brasil estão licenciadas para coprocessar resíduos. Isso significa que 80% da produção nacional de clínquer é produzida utilizando-se a técnica do coprocessamento. Entretanto, apenas cerca de 950 mil toneladas de resíduos industriais diversos são coprocessados anualmente, contra as 2,7 milhões de toneladas geradas. Comparando com outros países, observa-se que o Brasil utiliza pouco o coprocessamento. Como citado anteriormente, apenas 11% das fontes de energia consumidas na indústria de cimento é proveniente de combustíveis alternativos, contra 42% na Alemanha e 47% na Suíça.

Os principais resíduos coprocessados pela indústria de cimento Portland nacional são os pneumáticos, borrachas, lodo de esgoto, plástico, tintas e solventes, papel e papelão, borras ácidas, resíduos de madeira, borras oleosas e graxas, entulhos da construção civil e terra contaminada (SNIC, 2011).

Tabela 3.1 – Principais princípios para o coprocessamento adequado de resíduos em fornos rotativos de clínquer.

Princípio	Descrição
A hierarquia de gestão de resíduos deve ser respeitada	<ul style="list-style-type: none"> – Os resíduos devem ser coprocessados em fornos de cimento somente se não houver uma forma de recuperação mais ecológica e economicamente viável – O coprocessamento deve ser considerado como parte integrante da gestão de resíduos – O coprocessamento deve estar em conformidade com as Convenções de Basel e Estocolmo e outros acordos internacionais de relevância ambiental
Emissões adicionais e impactos negativos à saúde humana devem ser evitados	<ul style="list-style-type: none"> – Os efeitos negativos da poluição sobre o ambiente e a saúde humana devem ser evitados ou reduzidos ao mínimo – As emissões atmosféricas provenientes do coprocessamento de resíduos em fornos de cimento não podem ser mais altas estatisticamente que as provenientes dos que não aplicam o coprocessamento.
A qualidade do cimento deve permanecer inalterada	<ul style="list-style-type: none"> – O produto (clínquer, cimento, concreto) não deve ser utilizado como um sumidouro de metais pesados – O produto não deve causar nenhum impacto negativo ao meio ambiente (por exemplo, como determinado por testes de lixiviação) – A qualidade do produto deve permitir a recuperação do produto ao final da vida.
As empresas que coprocessam devem ser qualificadas	<ul style="list-style-type: none"> – Assegurar o cumprimento de todas as leis e regulamentos – Cumprir todas as regras ambientais e de segurança – Ter as pessoas, processos e sistemas comprometidos com a proteção ao meio ambiente, saúde e segurança – Ser capaz de controlar os insumos do processo de produção – Manter boas relações com os agentes públicos e outros atores dos sistemas de gestão de resíduos local, nacional e internacional.
A implementação do coprocessamento deve considerar as circunstâncias nacionais	<ul style="list-style-type: none"> – As necessidades e os requisitos específicos de cada país devem estar refletidos nos regulamentos e procedimentos – A implementação em fases permite a acumulação da capacidade necessária e a configuração de acordos institucionais – A introdução do coprocessamento em um país deve ser feita junto com mudanças nos processos do setor de gestão de resíduos.

Fonte: Adaptado de GTZ/HOLCIM (2006).

No Brasil, a legislação que regulamenta a atividade de coprocessamento é a Resolução CONAMA 264, de 26 de agosto de 1999. Nela estão definidos os procedimentos, critérios e aspectos técnicos específicos do processo de coprocessamento de resíduos em fornos rotativos de clínquer (Brasil, 1999b).

Em 2010, foi criada a Política Nacional de Resíduos Sólidos a partir a Lei nº 12.305, de Agosto de 2010, que apresenta os princípios, objetivos, instrumentos e diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, às responsabilidades dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis (Brasil, 2010). Com sua criação, espera-se que a indústria cimenteira nacional apresente um aumento na taxa de coprocessamento.

Essa nova política determina que os resíduos sólidos não podem ser considerados rejeitos até que se esgotem todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, apresentando o coprocessamento como uma das alternativas para a destinação final dos resíduos sólidos através da sua recuperação energética.

Outros dois conceitos importantes introduzidos pela nova lei é do sistema de logística reversa e da responsabilidade compartilhada. O sistema de logística reversa obriga o retorno dos produtos e resíduos remanescentes aos comerciantes, distribuidores, importadores e fabricantes. Sendo assim, eles se tornam responsáveis por sua destinação final ambientalmente correta (Brasil, 2010). Com os resíduos sólidos retornando ao seu local de origem, seu encaminhamento para as fábricas de cimento para o uso como combustível alternativo torna-se prático e viável.

Mas para que esse sistema funcione, os cidadãos, o setor produtivo e o poder público devem cada um desempenhar o seu papel na gestão dos resíduos. Sendo assim, a Política Nacional de Resíduos Sólidos apresenta o conceito de responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos, que consiste em um conjunto de atribuições individualizadas e encadeadas de todos os participantes do ciclo de vida de um produto com o objetivo de diminuir os impactos ambientais recorrentes da produção, consumo e destinação final dos resíduos (Brasil, 2010).

Com relação à prática de coprocessamento no futuro, é possível que ela se torne economicamente inviável devido ao custo do CO₂ no mercado de carbono. Segundo o WBCSD (2009), o uso de combustíveis alternativos será economicamente viável para a indústria do cimento somente até 2030, época em que o preço dos combustíveis alternativos serão 30% mais caros que os dos combustíveis convencionais. Em 2050 prevê-se que essa diferença será de 70%. O real problema em relação ao uso dos combustíveis alternativos no futuro é o fato de que a maioria apresenta um PCI baixo. Ao substituir o combustível nobre, precisará ser queimada uma maior quantidade de combustível secundário liberando assim mais CO₂ em relação à queima de combustível primário.

3.2 MATÉRIAS-PRIMAS SECUNDÁRIAS

Atualmente, o coprocessamento engloba, além da queima de combustíveis alternativos, a introdução de resíduos industriais e passivos ambientais no processo produtivo para substituição das matérias-primas. Devido o baixo PCI, esses resíduos não podem ser coprocessados como combustível secundário devido à legislação vigente. Caso sua composição química seja semelhante a das matérias-primas, esses resíduos podem ser queimados a fim de substituí-las. Eles são conhecidos como matérias-primas secundárias.

Durante o processo de fabricação de cimento, são necessárias até 1,7 toneladas de matérias-primas para cada tonelada de clínquer produzido. Por isso, nos Estados Unidos resíduos industriais como escória de alto-forno e cinzas provenientes da combustão de carvão são utilizados como matérias-primas secundárias com o propósito de diminuir o uso de matérias-primas convencionais (Kapur et al, 2009).

A substituição das matérias-primas convencionais possui vários impactos ambientais positivos como o aumento da vida útil das jazidas de argila e calcário. Além disso, os resíduos industriais e passivos ambientais coprocessados teriam como destinação final os aterros sanitários ou a incineração. Com o coprocessamento desses materiais haverá um aumento da vida útil dos aterros. Para as cimenteiras, o uso da matéria-prima secundária diminui o custo da produção, sendo assim vantajoso ambiental e economicamente. A Tabela 3.2 a seguir

apresenta exemplos de alguns resíduos industriais que podem ser utilizados como matérias-primas secundárias, substituindo os principais componentes químicos da farinha.

Tabela 3.2 – Classificação de matérias-primas alternativas segundo os compostos substituídos

Compostos	Resíduos industriais	Fontes industriais
Minerais da argila / Al_2O_3	- Resíduos de revestimento - Lodo da reciclagem do alumínio	- Fundições - Indústria do alumínio
Calcário / $CaCO_3$	- Cal industrial - Lama de cal	- Processo de neutralização - Tratamento de efluentes líquidos
Silicatos / SiO_3	- Areia de fundição - Solo contaminado	- Fundições - Remediação do solo
Óxidos de ferro / Fe_2O_3	- Ustulação da pirita - Tratamento mecânico do lodo - Lama vermelha	- Tratamento de superfícies metálicas - Indústria metalúrgica - Tratamento de efluentes líquidos industriais
Si - Al - Ca - Fe	- Cinzas volantes - Areia de britagem	- Incinerador - Fundições
Enxofre	- Gesso proveniente da dessulfurização de gases - Gesso sintético	- Incinerador - Processo de neutralização
Flúor	- CaF_2 proveniente de lodo de filtro	- Indústria do alumínio

Fonte: GTZ / Holcim, 2010.

Alguns resíduos possuem um alto PCI e ainda contêm em sua composição componentes como o cálcio, sílica e alumínio, que podem ser utilizados como matéria-prima. Portanto, esses materiais podem substituir as matérias-primas convencionais e também serem queimados como combustíveis secundários. Já outros resíduos não possuem nenhuma dessas características, portanto, sua queima em fornos rotativos de cimento deve ser considerada como destruição de resíduo, não havendo nenhuma substituição térmica.

Para facilitar a análise dos resíduos que podem ser coprocessados, a Holcim® em parceria com a GTZ criaram um gráfico de Aceitação/Rejeição. Nele analisa-se o objetivo da queima do resíduo nos fornos rotativos, caso ela seja possível. Eles levaram em consideração o PCI e a composição do material.

Na Figura 3.2, encontra-se o gráfico de Aceitação/Rejeição adaptado para a legislação atualmente vigente no Brasil. Segundo a Deliberação Normativa COPAM nº 154, de 25 de agosto de 2010, os resíduos que podem ser coprocessados devem ter um PCI mínimo de 8380 kJ/kg (Minas Gerais, 2010).

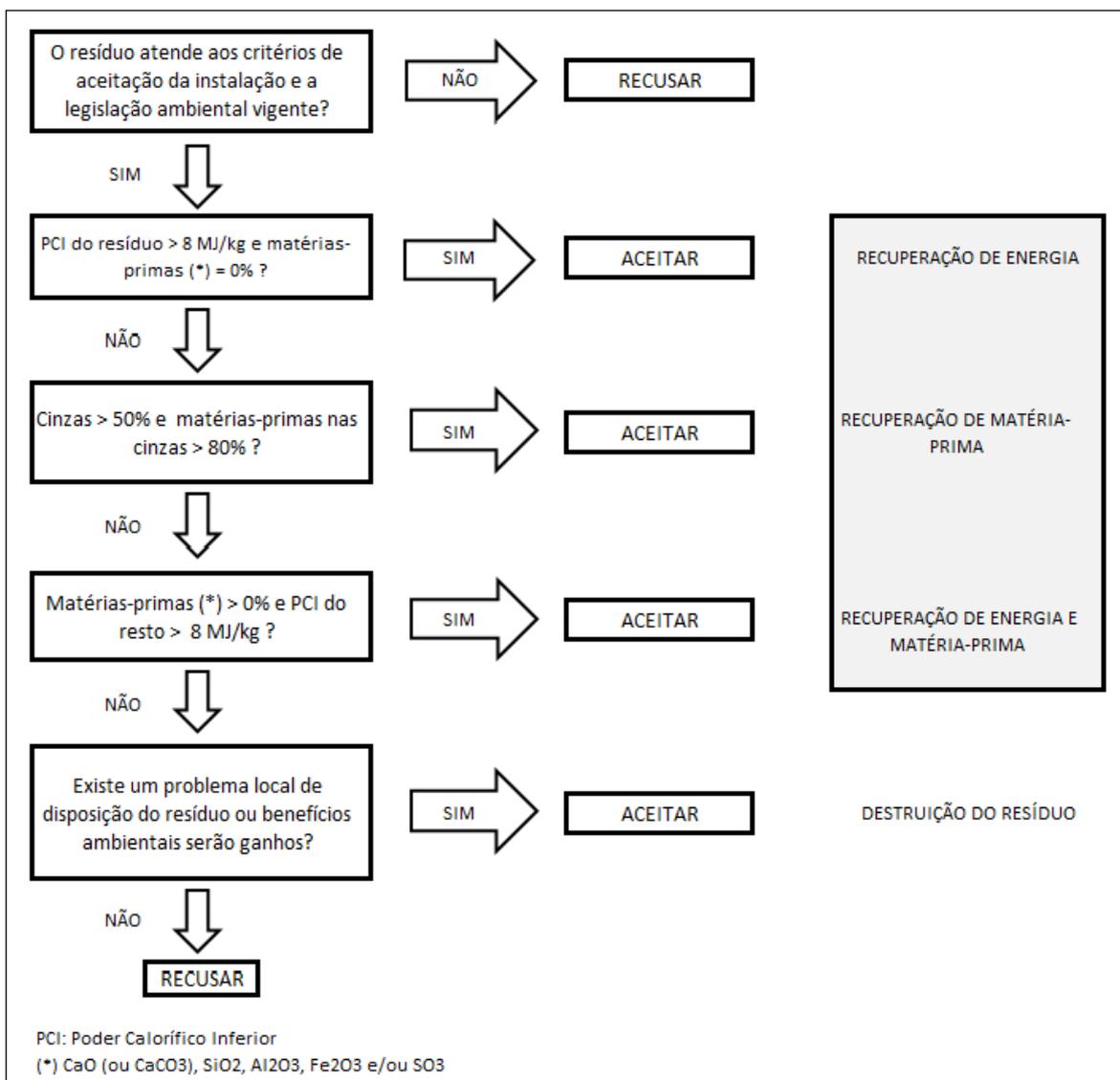


Figura 3.2 – Gráfico de Aceitação/Rejeição

Fonte: Adaptado de GTZ/HOLCIM (2006).

3.3 COPROCESSAMENTO DE PNEUS

Um dos resíduos mais utilizados como combustível alternativo é o pneu inservível. Em 2009, 180 mil toneladas de pneus foram coprocessados, o que corresponde a 36 milhões de unidades (SNIC, 2010). Uma das grandes vantagens da queima de pneus para a indústria do cimento é o seu poder calorífico, que normalmente se apresenta superior ao do carvão.

Ademais, o coprocessamento de pneus inservíveis apresenta-se como uma das melhores opções para a disposição final ambientalmente correta desse resíduo. Infelizmente no Brasil, a disposição ilegal é bastante comum e acarreta problemas ambientais e de saúde pública.

Os pneus inservíveis são considerados um dos grandes passivos ambientais da atualidade. Somente em 2012, foram produzidos 62,7 milhões de pneus, de acordo com as estatísticas da ANIP. Da instalação da primeira fábrica até a primeira legislação sobre o descarte adequado de pneus, passaram-se 76 anos. Durante esse período, milhões de pneus foram descartados de forma inadequada em lixões, terrenos baldios, rios e lagos. Os dados desse passivo ambiental são incertos, podendo variar entre 100 e 900 milhões de pneus inservíveis dispostos de maneira incorreta no Brasil. Esses pneus representam um grave problema ambiental e também de saúde pública, pois é um criadouro de vetores de doenças como a dengue e a leptospirose (Nohara, 2005).

Com relação à disposição adequada, o pneu inservível pode ir para um aterro sanitário ou para a incineração. Apesar dos aterros se mostrarem como uma opção para a destinação adequada do pneu, ela não é a melhor. O pneu é composto de materiais de difícil decomposição e não biodegradáveis, fazendo com que demore aproximadamente 600 anos para se decompor. Nos aterros, eles ocupam grande espaço devido ao seu volume e peso diminuindo a vida útil dos mesmos. Ao serem compactados e enterrados inteiros, os pneus tendem a voltar à sua forma original, retornando à superfície. Esse processo causa a movimentação do solo, provocando problemas nos aterros (Gomes et al., 1993, *apud* Nohara et al, 2005). No Brasil, a disposição de pneus inservíveis em aterros sanitários é proibida desde 1999, segundo a Resolução CONAMA nº 258, de 26 de agosto de 1999 (Brasil, 1999a).

Já a incineração é um processo de destruição térmica em altas temperaturas (900 a 1200°C) de resíduos. Esse processo resolve o problema do espaço ocupado pelos pneus nos

aterros, pois irão sobrar somente cinzas. Entretanto, essa disposição ainda não é a mais adequada, pois a incineração libera poluentes atmosféricos, causando impactos ambientais negativos.

A coincineração, por outro lado, apresenta os benefícios da incineração além de aproveitar o potencial energético do pneu. Essa recuperação de energia do pneu é muito utilizada através coprocessamento em fábricas de cimento no Brasil. Vários estudos mostram que o coprocessamento de pneus, quando feito de maneira correta, diminui a concentração de emissão de alguns poluentes atmosféricos em relação à queima apenas de combustíveis convencionais no forno rotativo de clínquer.

Devido à nova Lei nº 12.305, de agosto de 2010, que se refere à Política Nacional de Resíduos Sólidos, espera-se que o descarte inadequado de pneu diminua já que os fabricantes se tornam responsáveis pela destinação final adequada dos pneus produzidos (Brasil, 2010).

A ANIP (Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos), que engloba 10 das 17 empresas de pneus presentes no Brasil, possui um projeto de coleta e destinação adequada de pneus inservíveis que está em funcionamento desde 1999, chamado Reciclanip. O projeto consiste na instalação de pontos de coleta de pneus espalhados pelo país. Os pneus coletados têm o aço retirado e encaminhado para a indústria siderúrgica e a borracha triturada, como pode-se observar respectivamente nas Figuras 3.3 e 3.4.



Figura 3.3 – Retirada do aço do pneu
Fonte: Reciclanip (2013)



Figura 3.4 – Pneu triturado.
Fonte: Reciclanip (2013)

Atualmente, a Reciclanip possui 743 pontos de coleta espalhados pelo Brasil. Desde 2010, quando foi criada a Política Nacional de Resíduos Sólidos, houve um aumento de 29% na quantidade de pontos de coleta instalados. Ademais, durante todos esses anos de projeto, a Reciclanip conseguiu, a pedido do poder público, eliminar oito grandes depósitos de pneus, totalizando mais de 11 milhões de pneus retirados e destinados de forma correta (Reciclanip, 2013).

A destinação de mais da metade dos pneus coletados pela Reciclanip são as fábricas de cimento, onde são queimados como combustível alternativo. Os pneus são encaminhados para as cimenteiras sem nenhum custo para as mesmas. O restante é destinado para a fabricação de manta asfáltica e asfalto-borracha, de pisos de quadra poliesportiva, artefatos de borracha, tapetes para automóveis ou solados de sapato (Reciclanip, 2013).

Devido a uma série de experiências bem sucedidas do uso do pneu no coprocessamento, a Alemanha adicionou o material a sua lista de materiais adequados para serem utilizados como combustíveis alternativos. Dependendo do local em que os pneus são queimados no forno rotativo, podem contribuir para a redução da emissão de óxido de nitrogênio (CEMBUREAU, 2009).

Segundo Pipilikaki et al (2005), 88% do pneu é composto de carbono e oxigênio, o que ocasiona sua rápida combustão e o poder calorífico relativamente alto (aproximadamente 31.400 kJ/kg). Esse alto poder calorífico do pneu faz dele um efetivo combustível alternativo, permitindo que a cada tonelada de pneu introduzida no forno rotativo, 1,25 toneladas de carvão possam ser reduzidas. A Tabela 3.3 apresenta a composição de várias amostras de pneus com os seus respectivos PCIs.

No coprocessamento, a separação do aço dos pneus não se faz necessária, pois o ferro é oxidado completamente devido à alta temperatura do forno, incorporando-se ao clínquer. Isso ocorre devido à alta temperatura e o longo tempo de residência, característicos da operação do forno rotativo. No processo de produção do clínquer, adiciona-se minério de ferro, que pode ser reduzido com o uso de pneus inteiros como combustíveis, já que eles têm uma alta porcentagem de ferro em sua composição. Segundo Kearny (1990) *apud* Akkapeddi (2008), uma planta de cimento na Califórnia que substituiu em 25% a energia requerida no processo

por pneus triturados apresentou uma diminuição de 50% nos custos com óxido de ferro que é introduzido como matéria-prima.

Tabela 3.3 – Composição química e PCI em kJ/kg de amostras de raspas de pneu

Composição do combustível (%)	Raspas de Pneu			
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Carbono	72,30	75,90	77,60	79,00
Hidrogênio	7,10	6,50	5,90	5,40
Enxofre	1,54	2,00	1,10	1,47
Oxigênio	5,00	0,50	0,30	1,80
Nitrogênio	0,36	0,50	0,10	0,06
Umidade	0,14	0,07	0,40	0,09
Cinzas	13,70	14,60	15,00	12,20
Voláteis	61,70	59,10	61,50	38,30
PCI (kJ/kg)	33650	38970	35118	36055

Fonte: Adaptado de Akkapeddi, 2008.

Portanto, os pneus podem ser coprocessados inteiros, picados ou em raspas. A queima de pneus inteiros é mais complexa, pois o controle do processo se torna difícil com a entrada de ar falso no forno junto com os pneus. Outro problema da queima do pneu inteiro é que o seu poder calorífico é menor comparado ao do pneu picado devido à presença do aço (Pipilikaki et al, 2005).

O aço é um material inerte, sendo a sua destruição térmica em fornos rotativos de cimento uma destinação final adequada, mas não a melhor. Como dito anteriormente, ao picar o pneu, o aço é separado e é aproveitado pela indústria siderúrgica, representando uma disposição final mais adequada para esse resíduo.

Caso o pneu seja queimado inteiro, é comum uma substituição de 10 a 15% do total dos combustíveis utilizados no processo. Esse limite é proposto devido ao alto poder calorífico do pneu, que pode ocasionar um excesso de oferta de energia e assim, um superaquecimento no local de introdução do combustível e condições redutoras. Isso promove a volatilização do

enxofre, que provoca a acumulação do enxofre no forno rotativo e no pré-calcinador (Akkapeddi, 2008).

Entretanto, o processo de aquisição dos pneus inteiros é mais simples, pois eles podem ser transportados diretamente do ponto de geração para a fábrica de cimento, sem ter que serem processados. Portanto, cabe a cada cimenteira decidir se a queima será efetuada com pneu picado ou inteiro, analisando a disponibilidade de cada material, o custo e o impacto no processo produtivo da fábrica.

Para a introdução de pneus inteiros, às vezes devem ser feitos ajustes no alimentador de combustíveis do pré-calcinador ou do próprio forno. No Brasil, onde a maioria das fábricas possui pré-aquecedor e pré-calcinador, é adotado um sistema de introdução de pneus como o da Figura 3.5.

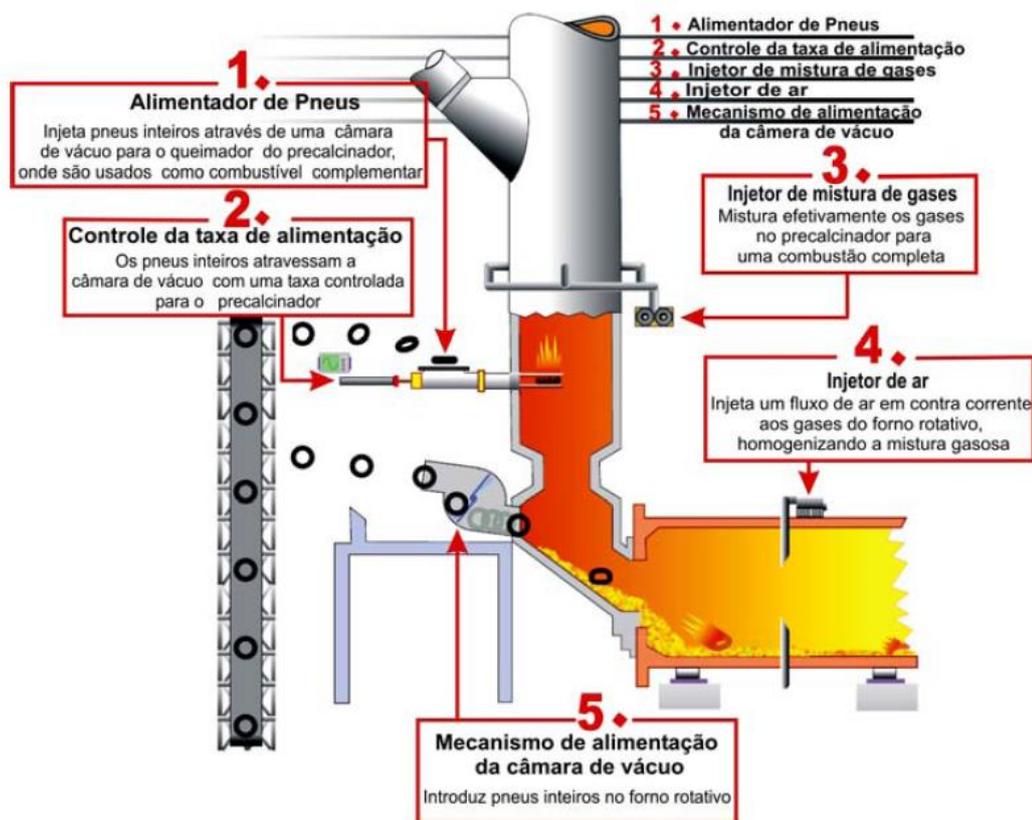


Figura 3.5 – Sistema de introdução de pneus inteiros em fornos com pré-aquecedor e pré-calcinador

Fonte: Signoretti (2008)

Nos sistemas de alimentação, os intervalos das aberturas das comportas ocorrem em função do tipo e do PCI do combustível que está sendo introduzido. Como os pneus necessitam de uma taxa de alimentação específica, um sistema de alimentação especial é necessário.

O controle da taxa de alimentação do pneu inteiro é considerado de extrema importância, pois o modo que ele é queimado no forno rotativo pode influenciar a emissão de CO nos gases de exaustão do forno (Signoretti, 2008). O alimentador de pneu é capaz de controlar a taxa de entrada dos pneus através de uma câmara à vácuo com comportas. Os pneus entram no pré-calcinador ou no forno com a abertura das comportas.

Com relação à composição química do pneu, a presença de zinco em sua composição pode contribuir negativamente na hidratação e no endurecimento do cimento. Portanto, os pneus não podem ultrapassar 30% do combustível do forno, caso contrário irá alterar negativamente as características físico-químicas do cimento.

Um componente químico do pneu que também deve ser cuidadosamente analisado é o enxofre. O pneu possui de 1% a 2% de enxofre em sua composição, conforme a Tabela 3.3. Essa quantidade é inferior à da maioria dos carvões utilizados nos fornos rotativos de clínquer, que irão conter quantidades inferiores a 1% de enxofre. Sabe-se que o carbonato de cálcio, a principal matéria-prima do cimento, reage com o gás sulfúrico contribuindo para o controle das emissões de enxofre nos fornos. Dados de diferentes fornos de clínquer relativos à emissão de enxofre demonstram uma queda com o uso de pneus como combustível alternativo.

Além da composição química, para analisar se é possível utilizar o pneu como combustível secundário é necessário o estudo dos subprodutos da queima do mesmo, pois podem se formar uma série de gases poluentes. Durante a queima, o nível de poluentes liberados não deve ultrapassar a legislação vigente. Nessa análise, os principais parâmetros que devem ser analisados são a temperatura a qual o resíduo será queimado e o tempo de residência do mesmo no forno rotativo ou no pré-calcinador, onde normalmente o pneu é introduzido.

Os pneus, como todos os combustíveis alternativos, possuem uma porcentagem máxima que pode ser queimada no forno, levando em conta o poder calorífico e principalmente a

restrição de emissão de poluentes. Muitos estudos indicam que a queima de pneus não deve ultrapassar 20% do total de calor requerido no processo, que é o que acontece na maioria das fábricas de cimento no Brasil (Paula, 2009).

Fiksel et al (2010) estudaram o ciclo de vida do pneu. Um dos cenários estudados foi a destinação final do pneu sendo o coprocessamento. Nesse estudo, foram utilizados dados de oito fábricas de cimento da Holcim® dos Estados Unidos. Os três fornos rotativos de clínquer considerados nessa pesquisa foram o forno de via úmida, o forno longo de via seca e o forno de via seca com pré-calcinador.

No caso base, foram considerados a extração e o processamento do carvão e do coque de petróleo, utilizados como combustíveis convencionais, a produção de clínquer e a extração das matérias-primas. No caso alternativo foi incluída a queima de pneus inservíveis, junto com o processo de trituração dos mesmos, como mostra a Figura 3.6. Entretanto, como a energia elétrica gasta para a trituração é pequena, ela foi desconsiderada pelos autores. Portanto, os combustíveis utilizados no caso alternativo para a queima foram o carvão, o coque e o pneu, inteiro ou triturado.

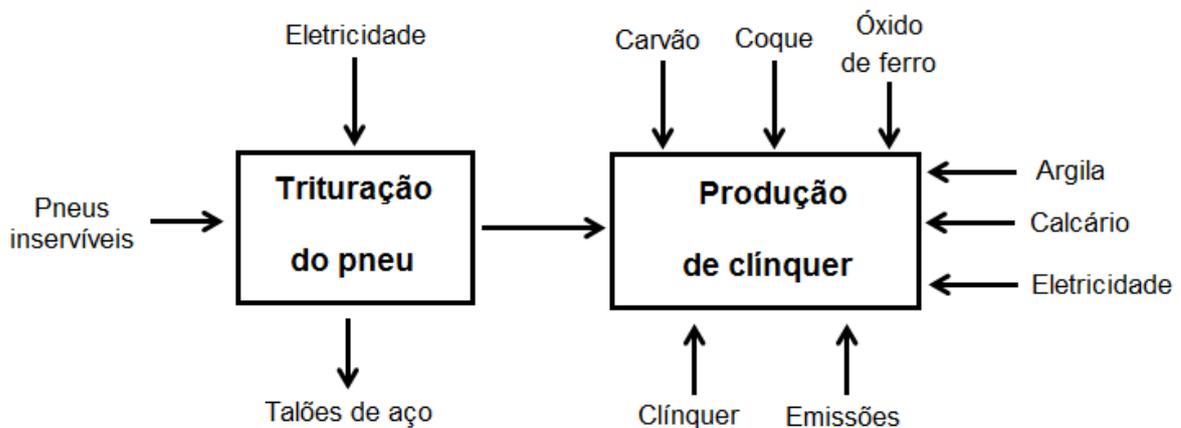


Figura 3.6 – Diagrama de blocos da utilização de pneus inservíveis no processo de produção de clínquer

Fonte: Adaptado de Fiksel et al (2010).

Os resultados foram positivos para a utilização do pneu como combustível alternativo. Quando utilizado, as emissões de gases do efeito estufa (GEE) reduziram em 543 kg por tonelada de pneu queimado. Considerando que cerca de 27% das emissões de CO₂ são provenientes da queima de borracha natural, é possível reduzir do total da emissão o CO₂

absorvido pela seringueira. Com isso, a redução de GEE liberados na atmosfera durante todo o processo de fabricação do cimento seria de 613 kg por tonelada. Houve também uma redução da emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs), particulados, NO_x , SO_x , CO, dioxinas e metais pesados (Fiksel et al, 2010).

Os resultados de Fiksel et al (2010) mostram que o uso do pneu como combustível alternativo contribui para a diminuição do aquecimento global, devido a menor emissão de GEE, além de trazer benefícios ambientais e para a saúde da população local com a redução da emissão dos outros poluentes atmosféricos.

3.4 MINERALIZADORES

Os mineralizadores são compostos orgânicos que aceleram o processo de reação na fase sólida, na fase líquida e na interface sólido-líquida. Eles têm a capacidade de reduzir a temperatura das reações de clínquerização e acelerar a taxa de formação das fases do clínquer. Sendo assim, haverá um menor consumo de energia durante o processo de fabricação do clínquer, diminuindo assim, o consumo de combustíveis no forno rotativo.

Segundo Emanuelson et al (2003), os mineralizadores transformam as estabilidades termodinâmicas relativas dos minerais de clínquer por substituições e/ou atuando como um fluxo. Como fluxo, o mineralizador diminui a viscosidade e a tensão superficial do óxido fundido e/ou diminui a temperatura na qual o primeiro óxido fundido é formado. Assim ele acaba facilitando o transporte de reagentes, permitindo a formação da alita em temperaturas mais baixas.

Os fluoretos e os sulfatos são compostos que têm o seu uso como mineralizadores na indústria do cimento sendo amplamente estudado atualmente. Os dois compostos atuam separadamente como mineralizadores, mas a sua combinação apresenta efeitos benéficos no processo de clínquerização e nas propriedades do clínquer.

Os sulfatos são compostos que, além de atuarem como mineralizadores, formam uma fase líquida em temperaturas baixas, entre 1000 e 1200°C, que permite a formação de silicatos

em baixas temperaturas. Entretanto, o sulfato auxilia a estabilização da belita, inibindo assim, a formação de alita. Esse efeito pode ser combatido com a adição de fluoreto (Emanuelson et al, 2003).

Óxidos alcalinos, óxidos alcalinos terrosos e óxidos de metais pesados, de acordo com sua porcentagem na mistura e sua natureza, agem de maneira diferente nas reações de clínquerização. Cloretos, carbonatos sulfatos e fosfatos também apresentam um efeito mineralizador adequado na formação do clínquer.

O efeito mineralizador de compostos, previamente puros levaram os pesquisadores a estudarem resíduos industriais que contem em sua composição uma quantidade de um ou mais mineralizadores. Eles testaram o efeito de vários resíduos poluentes industriais na temperatura de queima do clínquer e o seu efeito nas propriedades do cimento, como a escória de alto-forno, as cinzas volantes, o borogesso, o fluorogesso e o fosfogesso. Sendo assim, esses resíduos industriais tem a possibilidade de serem utilizados como mineralizadores e simultaneamente como matérias-primas, diminuindo o consumo de combustíveis e de farinha durante o processo de fabricação do clínquer.

Um dos compostos mais estudados como mineralizador e matéria-prima secundária é o fosfogesso (FG). O fosfogesso é um passivo ambiental oriundo da produção de ácido fosfórico, principal insumo utilizado na fabricação de fertilizantes. Para cada tonelada de ácido fosfórico produzido, são descartadas 4,5 toneladas de fosfogesso. A produção do fosfogesso ocorre por meio da reação química representada pela Equação (3.1).



Sendo $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 = \text{fluorapatita}$

$\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ácido sulfúrico}$

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{fosfogesso}$

$\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{ácido fosfórico}$

$\text{HF} = \text{ácido fluorídrico}$

Atualmente, o ácido fosfórico produzido é utilizado em parte como corretivo de solos. Entretanto, com uma alta produção anual, ele acaba sendo armazenado em pilhas a céu aberto junto às usinas, inutilizando grandes áreas. Esse tipo de armazenamento apresenta grande potencial poluidor. Segundo Saueia (2006) *apud* CETEM (2010), esse armazenamento a céu aberto pode provocar a contaminação das águas subterrâneas, a contaminação atmosférica por fluoretos e outros elementos tóxicos, a inalação de poeira radioativa, a emissão de radônio, um gás radioativo, e a exposição direta à radiação gama. É importante ressaltar que apesar de ser um composto radioativo, fosfogesso é classificado pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) como um rejeito de baixo nível de radioatividade.

Segundo a CETEM – Centro de Tecnologia Mineral (2010), o Brasil possui um estoque de cerca de 150 milhões de toneladas desse resíduo e uma produção anual de cinco milhões de toneladas. Sendo assim, a disposição final do fosfogesso é um grande desafio do ponto de vista ambiental para indústria de fertilizantes devido a sua produção acelerada associada com sua dificuldade de disposição.

Kacimi et al (2006) elaborou uma série de experimentos analisando e comparando amostras de clínquer com e sem a presença de fosfogesso como mineralizador na queima.

Em uma das etapas do experimento, foi feita uma caracterização das amostras de clínquer através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), que permitiu a análise das amostras através de imagens em alta resolução da sua superfície. Observa-se na micrografia da amostra de clínquer sem fosfogesso, mostrada na Figura 3.7, que a alita e a belita apresentam formas hexagonal e circular, respectivamente. Já o clínquer com fosfogesso, mostrado na Figura 3.8, apresenta uma morfologia irregular devido à presença de flúor no clínquer

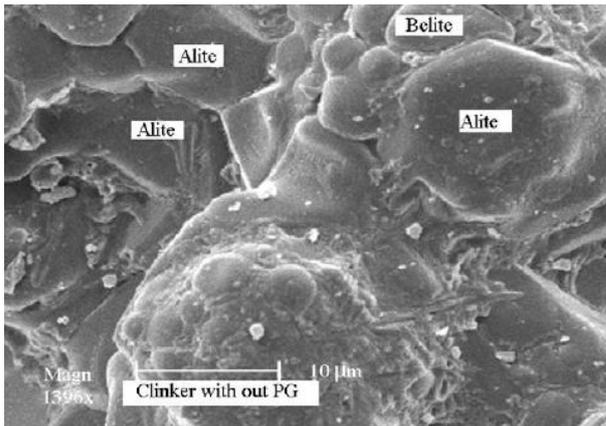


Figura 3.7 – Microscopia eletrônica de varredura do clínquer sem fosfogesso queimado à 1450°C

Fonte: Kacimi et al, 2006.

Ademais, observa-se que os cristais de alita no clínquer com fosfogesso são menores devido à substituição do cálcio por íons menores e à baixa formação de massa líquida, que inibe a aglomeração dos cristais.

Com relação à resistência mecânica do cimento contendo fosfogesso (resistência à compressão e à flexão), ele apresentou nos estágios iniciais uma menor resistência que as duas amostras de cimento sem fosfogesso. Depois de sete dias, a velocidade da evolução dessas resistências aumentou até alcançar, em 28 dias, valores maiores que do cimento sem fosfogesso. Isso é explicado pela presença de SO_3 na superfície dos minerais do clínquer com fosfogesso, em particular o C_3S , que diminui a hidratação e conseqüentemente a dureza do cimento devido à precipitação de sulfoaluminatos e sulfosilicatos na superfície da alita. Isso leva a alguma expansão e deformação da argamassa. Durante o processo de hidratação, a água destrói essas camadas e o cimento continua suas reações de hidratação, acelerando o desenvolvimento da resistência e assim se tornando maior que dos cimentos comuns (Kacimi et al, 2006).

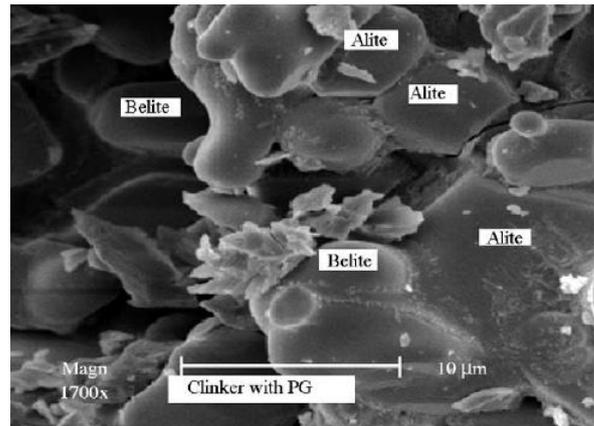


Figura 3.8 – Microscopia eletrônica de varredura do clínquer com fosfogesso queimado à 1200°C

Fonte: Kacimi et al, 2006.

CAPÍTULO 4

QUÍMICA DO CIMENTO

4.1 INTRODUÇÃO

A fim de estudar as reações que ocorrem durante o processo de produção do clínquer, é importante conhecer a notação utilizada pelo setor cimenteiro. Para facilitar o estudo das reações, os principais óxidos presentes na farinha são representados por uma letra conforme a Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Notação e nomenclatura dos óxidos presentes na farinha

Composto	Nomenclatura	Notação
CaO	Óxido de Cálcio	C
SiO ₂	Dióxido de Silício	S
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio	A
Fe ₂ O ₃	Óxido férrico	F

Fonte: Adaptado de Silva (1994)

Durante a fabricação do cimento Portland, as primeiras reações acontecem no pré-aquecedor. Primeiramente, ocorre a evaporação da água presente na farinha em uma temperatura de 100°C.

Posteriormente, ocorre a decomposição do carbonato de cálcio (MgCO_3) entre 400°C a 500°C no mesmo local (Paula, 2009). Nessa reação é liberado parte do CO_2 emitido durante a produção do clínquer, conforme a reação apresentada na Equação (4.1) abaixo.



No pré-calcinador ocorre 90% da calcinação. Os outros 10% ocorrem no forno rotativo. A reação endotérmica é representada a seguir pela Equação (4.2).



Segundo Nilsen (2012), essa reação consome cerca de 60% da energia requerida no processo de fabricação do cimento Portland. A energia requerida para essa reação em condições normais de temperatura e pressão (25°C e 1 atm) é de 1782 kJ/kg CaCO_3 .

A seguir, a farinha passa do pré-calcinador para o forno rotativo de clínquer, onde irá ocorrer a formação do clínquer a partir das reações de clinquerização.

4.2 FORMAÇÃO DO CLÍNQUER

O clínquer é formado principalmente por quatro compostos, sendo eles o silicato tricálcico (C_3S), o silicato dicálcico (C_2S), o aluminato tricálcico (C_3A) e o ferro-aluminato tetracálcico (C_4AF). Esses compostos são conhecidos como compostos de Bouge (Silva, 1994). A Tabela 4.2 apresenta os principais compostos do clínquer com sua respectiva nomenclatura e notação.

As matérias-primas utilizadas para a fabricação do cimento possuem uma série de impurezas, sendo os óxidos de magnésio (MgO), de potássio (K_2O) e de sódio (Na_2O) as principais encontradas na farinha. Sendo assim, é impossível encontrar no clínquer os

compostos C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF no seu estado puro. Esses compostos no estado impuro são chamados de alita, belita, aluminato e ferrita, respectivamente (Karstensen, 2010).

Tabela 4.2 – Principais Compostos do Clínquer

Composto	Nomenclatura	Notação	
$3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Silicato tricálcico	C_3S	Alita
$2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Silicato dicálcico	C_2S	Belita
$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminato tricálcico	C_3A	Aluminato
$4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Ferro-aluminato tetracálcico	C_4AF	Ferrita

Fonte: Adaptado de Karstensen (2010)

A belita e a alita são os minerais responsáveis pela resistência do concreto. A alita reage rapidamente com a água durante a hidratação e provê a resistência inicial do cimento, sendo a fase constituinte do cimento mais importante para o desenvolvimento da resistência do concreto nos primeiros 28 dias. A belita reage mais lentamente com a água, assegurando ao cimento sua resistência final. Segundo Taylor (1990), as resistências obtidas por um concreto com pura alita e pura belita são praticamente a mesma após um ano.

A ferrita e o aluminato não contribuem para a resistência do cimento (Hewlett, 1998 *apud* Nilsen, 2012). O aluminato reage rapidamente com a água, e pode causar o início rápido e indesejável da pega do cimento. Por isso é necessário a adição de um agente de controle para retardar o início da pega, sendo normalmente utilizado o gesso (Taylor, 1990).

Além da belita, alita, ferrita e aluminato, pode-se encontrar cal livre, óxido de magnésio, sulfatos alcalinos terrosos e outros componentes secundários na composição final do clínquer (Nilsen, 2012).

O cimento Portland é caracterizado por sua composição específica. Segundo Hewlett (1998) *apud* Nilsen (2012), o cimento Portland deve se enquadrar em três requisitos. Primeiramente, deve ter em sua composição mais de 67% em peso de silicatos de cálcio (alita e belita), sendo que o restante deve ser constituído em sua maioria de Fe_2O_3 , Al_2O_3 e outros óxidos. O óxido de magnésio não pode estar presente em uma concentração maior que 5% em massa. Ademais, a razão CaO/SiO_2 pela massa não pode ser menor que 2,0. A Tabela 4.3 apresenta a composição típica do cimento Portland.

Tabela 4.3 – Composição Típica dos Compostos de Clínquer

Compostos do Clínquer		Faixa de Porcentagem (% em peso)
C ₂ S	Silicato dicálcico	15 - 45
C ₃ S	Silicato tricálcico	30 - 60
C ₃ A	Aluminato tricálcico	3 - 10
C ₄ AF	Ferro-aluminato tetracálcico	7 - 15
CaSO ₄ .2H ₂ O	Sulfato de Cálcio Hidratado	3 - 5

Fonte: Silva, 1994.

A Figura 4.1 apresenta um diagrama de fases da produção do clínquer. Nela pode-se observar que as reações de clínquerização ocorrem entre 700 e 1450°C. Primeiramente, é iniciada a partir de 700°C a formação da belita (C₂S). Durante sua formação as fontes de quartzo e o CaO livre são consumidos, como pode ser observado no diagrama.

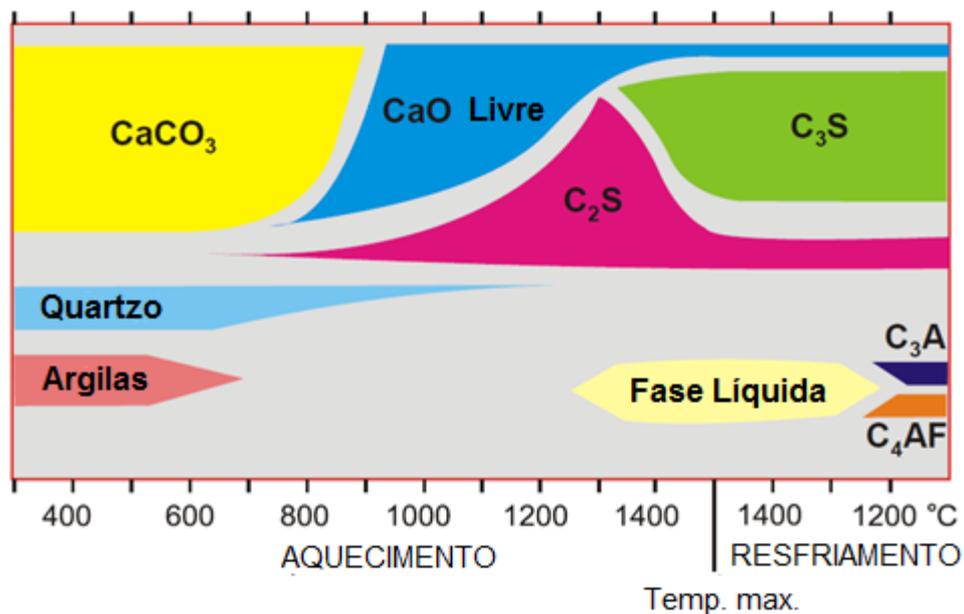


Figura 4.1 –Diagrama de fases da produção de clínquer.

Fonte: Nilsen (2012)

A partir de 1300°C é formada uma fase líquida contendo alumina (Al₂O₃) e óxido de ferro III (Fe₂O₃). A alita é formada totalmente dentro dessa fase líquida por meio da reação da belita com a cal livre. Segundo Silva (1994), a taxa de reação entre a belita e o cal livre para a

formação da alita irá depender da taxa de dissolução do cal na fase líquida do clínquer, que depende do tamanho das partículas e da temperatura do meio.

Apesar da alumina e do óxido de ferro não serem essenciais na composição final do cimento Portland, a fase líquida possui um papel importante no processo de formação do clínquer. Ela atua como um meio que aumenta o transporte por difusão, facilitando formação dos cristais de alita pela reação da belita com o CaO livre. Além disso, a fase líquida facilita o fluxo diminuindo a energia requerida no processo (Nilsen, 2012).

Finalmente, o aluminato e a ferrita vão cristalizar a partir da fase líquida quando a temperatura cair para cerca de 1230°C durante o resfriamento, que ocorre de 1400°C para 1200°C. Essa etapa deve ser feita abruptamente, com uma elevada taxa de resfriamento do clínquer, a fim de atingir uma alta taxa de resistência. Segundo Hewlett (1998) *apud* Nilsen (2012), observações microscópicas demonstram que um resfriamento lento do material de 1400°C para 1200°C pode fazer com que a alita seja parcialmente transformada novamente em belita e cal livre, diminuindo a porção de alita presente no clínquer.

A seguir são apresentadas as reações de formação do clínquer que ocorrem no interior do forno rotativo. Algumas das reações foram discutidas anteriormente. Como já visto anteriormente, as reações não ocorrem necessariamente nessa ordem, e sim simultaneamente em zonas distintas do forno.

1ª Reação: álcalis reagem com o SO₃

O óxido de sódio (Na₂O) e o óxido de potássio (K₂O) reagem com o SO₃, todos presentes na composição da matéria-prima, segundo as reações representadas pelas Equações (4.3) e (4.4) abaixo.



Os sulfatos resultantes dessas reações são agregados ao clínquer. Sua presença é indesejável, pois eles diminuem a qualidade do cimento.

2ª Reação: formação de C₄AF

O óxido de cálcio, o óxido férrico e o óxido de alumínio reagem formando um dos principais compostos do clínquer, o Ferro Aluminato Tetracálcico (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃). A reação desses compostos é apresentada na Equação (4.5) a seguir.

3ª Reação: formação de C₃A

O óxido de alumínio remanescente da reação anterior reage com o óxido de cálcio formando outro composto do clínquer, o Aluminato Tricálcico (3CaO.Al₂O₃), segundo a reação representada pela Equação (4.6) a seguir.

4ª Reação: formação de C₂S

O óxido de cálcio irá reagir agora com o dióxido de silício formando outro composto do clínquer, o Silicato Dicálcico (2CaO.SiO₂), segundo a reação apresentada na Equação (4.7) abaixo.

5ª Reação: formação de CaSO₄

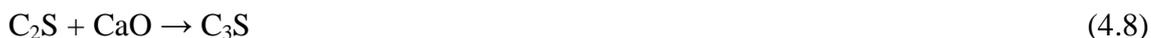
Posteriormente, o óxido de cálcio irá reagir com o SO₃ que sobrou das reações com os álcalis (Eq. 4.3 e Eq. 4.4) formando sulfato de cálcio, segundo a reação representada pela Equação (4.8) a seguir.



Somente 90% desse SO₃ é absorvido pelo CaO, sendo que o resto será liberado na atmosfera.

6ª Reação: formação de C₃S

A cal livre remanescente da reação com SO₃ irá reagir com o C₂S, resultante da reação apresentada na Equação (4.7), formando o Silicato Tricálcico, segundo a reação abaixo representada pela Equação (4.8). Excluindo a cal livre presente no final do processo, todo o CaO é consumido nessa reação.



A presença de C₃S no clínquer faz com que ele se torne mais duro, dificultando sua moagem. Entretanto, a presença de C₂S no cimento faz com que a resistência do concreto seja adquirida mais lentamente, o que pode atrasar as obras civis. O controle da presença desses dois componentes químicos se faz por meio dos testes de controle da qualidade do cimento.

A fim de facilitar a compreensão da ordem em que as reações ocorrem, a seguir é apresentado o processo e a temperatura ao qual elas acontecem na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Principais etapas de reações na fabricação do clínquer

Temperatura	Processo	Calor trocado
100°C	Evaporação da água livre	Endotérmico
340°C	Decomposição do Carbonato de Magnésio	Endotérmico
550°C	Desidroxilação da argila e reação do SiO ₂ , Al ₂ O ₃ e Fe ₂ O ₃ com o calcário	Exotérmico
305°C a 1000°C	Decomposição do carbonato de cálcio	Endotérmico
1000°C a 1200°C	Formação de C ₂ S e desaparecimento do SiO ₂ livre	Exotérmico
1250°C a 1280°C	Início da formação de líquido	Exotérmico
1400°C a 1450°C	Complementação da formação de C ₃ A e C ₃ AF Desaparecimento de CaO livre por reações com o C ₂ S, para formar C ₃ S.	Exotérmico

Fonte: Locher (2005) apud Signoretti (2008)

Conhecer o tempo de retenção dos gases e do material durante o processo de fabricação do clínquer é importante. Todas as reações que ocorrem dentro do forno rotativo de clínquer necessitam de um tempo mínimo para ocorrer. O tempo de retenção do material no forno rotativo de clínquer irá depender do seu comprimento, podendo ser de 20 até 60 minutos. A Figura 4.2 apresenta o tempo de retenção dos gases e do material, além dos perfis de temperatura dos mesmos, durante o processo de fabricação de cimento Portland em um sistema com forno rotativo, pré-aquecedor e pré-calcinador. Os perfis de temperatura irão variar dependendo do tipo de forno rotativo, pré-calcinador e pré-aquecedor utilizado. Entretanto os picos de temperatura dos gases e do material permanecem sempre os mesmos (Karstensen, 2010).

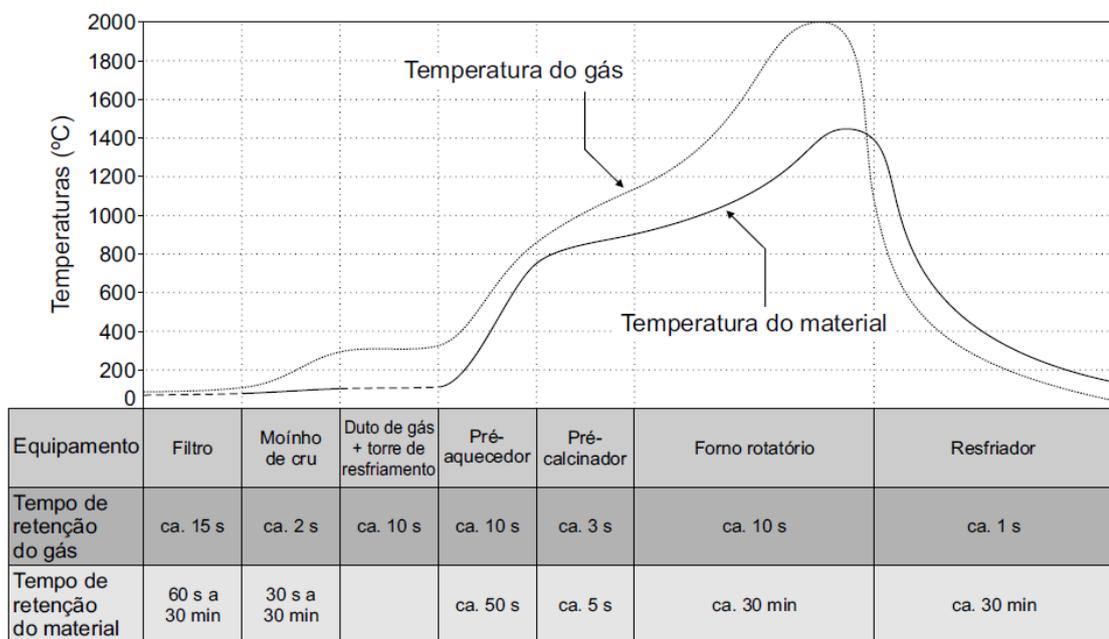


Figura 4.2 – Tempo de retenção e perfil de temperatura dos gases e do material em um sistema de forno com ciclones de pré-aquecimento e pré-calцинаção e funcionamento composto.

Fonte: Karstensen, 2010.

Na Figura 4.3, as reações são apresentadas na zona do forno rotativo que elas ocorrem, ilustrando os fornos de via úmida e via seca que são atualmente utilizados. Para esse estudo, considera-se a utilização de um forno rotativo de via seca com pré-aquecedor e pré-calcinador, o mais utilizado nas fábricas de cimento no Brasil.

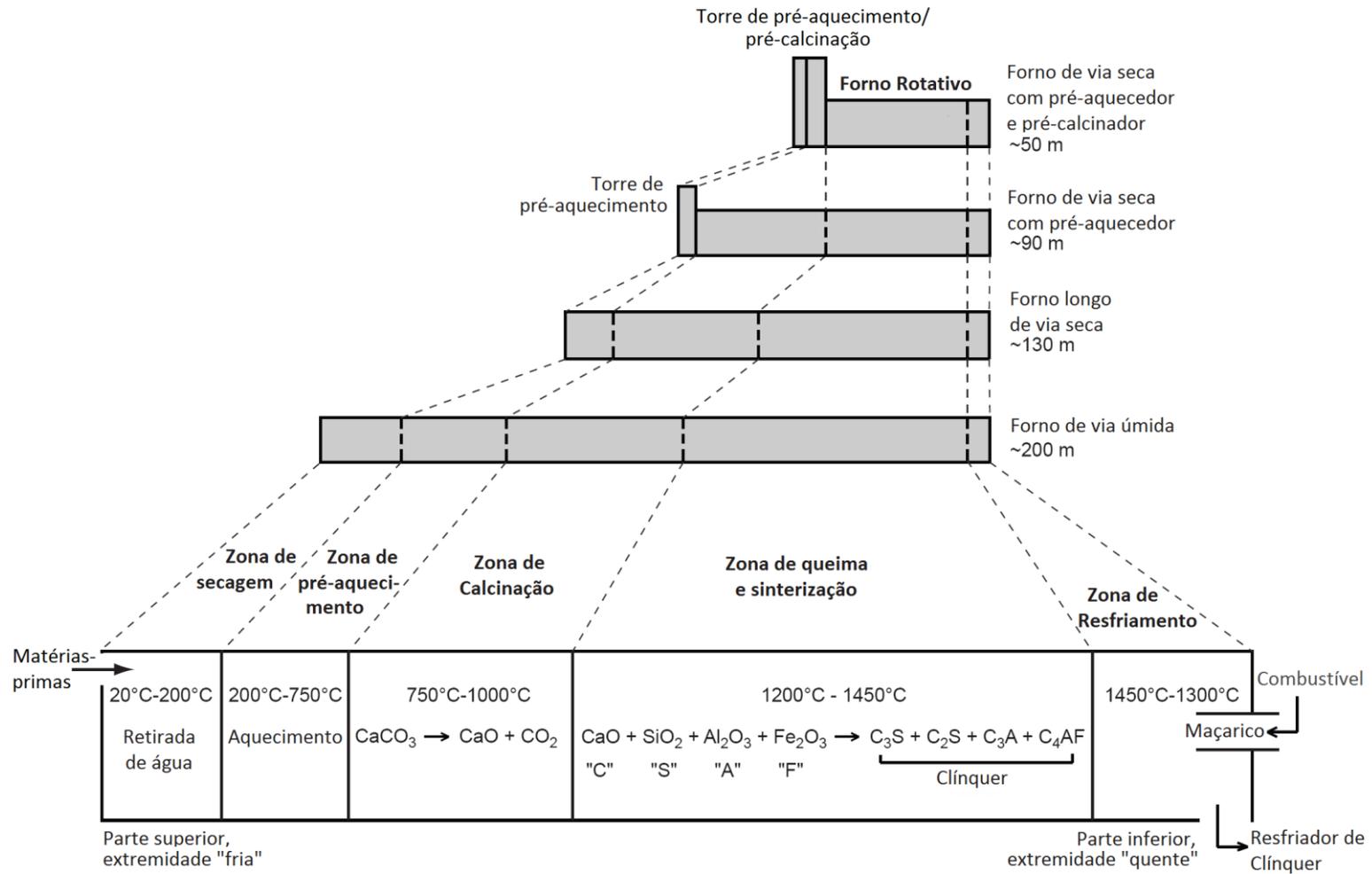


Figura 4.3 – Diagrama das zonas de reação para diferentes fornos rotativos de clínquer

Fonte: van Oss (2005) *apud* UNEP, 2010

4.3 MÓDULOS DE CONTROLE DA MISTURA

As análises químicas dos cimentos, do clínquer e das fases individuais são normalmente expressas por meio da relação dos componentes óxidos presentes na farinha. Isso se deve ao fato da quantidade desses óxidos na farinha influenciar na reação entre eles, dificultando ou facilitando as reações de formação do clínquer e da sua aptidão à queima. Segundo Silva (1994), a aptidão à queima de um cru é a dificuldade de um material de transformar-se, independente do momento ou temperatura do processo.

Sendo assim, os três principais parâmetros utilizados para analisar a queimabilidade da farinha são o Fator de Saturação de Cal (FSC), o Módulo de Sílica (MS) e o Módulo de Alumina (MA) (Silva, 1994).

4.3.1 FATOR DE SATURAÇÃO DE CAL

O Fator de Saturação de Cal é utilizado a fim de analisar a taxa de alita, belita e cal livre presente no clínquer. Esse parâmetro mostra se o clínquer é susceptível a conter uma quantidade inaceitável de cal livre, sendo que valores do FSC próximos a 1,0 ou mais indicam que esse composto estará presente no estado de equilíbrio à temperatura de clinquerização, permanecendo no produto (Taylor, 1990).

O FSC é representado pela Equação (4.9) a seguir. Essa equação é utilizada para a análise do clínquer, mas pode ser aplicada para os cimentos corrigindo a equação ao subtrair $0,7 \cdot \text{SO}_3$ do CaO no numerador da equação (Taylor, 1990).

$$\text{FSC} = \frac{\text{CaO}}{2,8 \cdot \text{SiO}_2 + 1,1 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,7 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (4.9)$$

É importante observar que, mantendo a quantidade de cal livre constante, a proporção de alita aumenta e de belita diminui com o aumento do FSC (Silva, 1994). O clínquer normalmente apresenta um FSC de 0,92 a 0,98. Na prática, valores acima de 1,02 são aceitáveis (Taylor, 1990).

A Figura 4.4 a seguir apresenta a relação do Fator de Saturação de Cal (FSC) com o calor teórico de formação do clínquer. Observa-se que com o aumento do FSC, há um aumento no consumo de calor durante o processo de fabricação do clínquer.

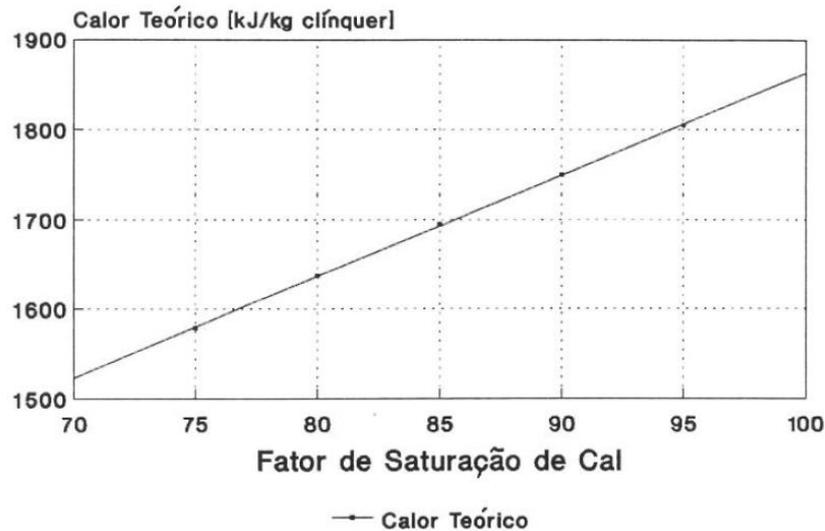


Figura 4.4 – Variação do Calor Teórico de Formação do Clínquer com o Fator de Saturação de Cal (FSC)

Fonte: Silva, 1994.

4.3.2 MÓDULO DE SÍLICA

O Módulo de Sílica determina a proporção de silicato de cálcio no clínquer, sendo representado pela Equação (4.10) a seguir (Silva, 1994).

$$MS = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (4.10)$$

O aumento do módulo de sílica diminui a proporção de fase líquida em qualquer temperatura do forno, tornando assim o clínquer mais difícil de ser queimado. Com o aumento do MS, há ainda um aumento na quantidade de belita e alita no clínquer, e conseqüentemente uma diminuição na quantidade de aluminato e ferrita. Para valores acima de 2,5, há além da diminuição da aptidão à queima, a diminuição da aptidão à granulação na zona de clínquerização, resultando em um clínquer muito fino (Silva, 1994). Para tipos comuns de clínquer, o MS apresenta um valor entre 2,0 a 3,0 (Taylor, 1990).

A Figura 4.5 a seguir apresenta a relação entre a temperatura de clinquerização e o módulo de sílica.

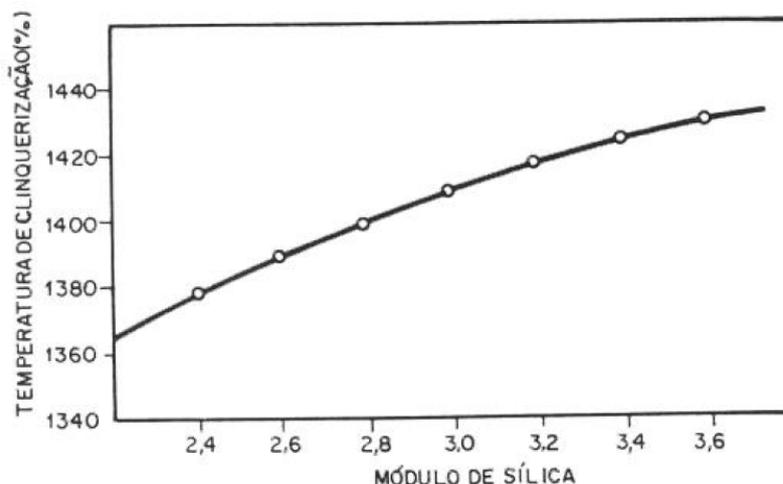


Figura 4.5 – Temperatura de clinquerização em função do Módulo de Sílica.

Fonte: Silva, 1994

4.3.3 MÓDULO DE ALUMINA

O Módulo de Alumina determina a relação entre a porcentagem de alumina e ferro na farinha, como representado na Equação (4.11) a seguir (Silva, 1994).

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (4.11)$$

O ferro tem uma influência positiva na velocidade de reação entre a cal e a sílica. Portanto, quanto maior for o módulo de alumina, mais difícil será a queima do clínquer. Segundo Silva (1994), quando o MA apresenta um valor elevado, a proporção de aluminatos será grande, a fase líquida viscosa e a temperatura de clinquerização elevada. Isso porque o MA controla a composição e natureza da fase líquida, influenciando sobre a temperatura de clinquerização e sobre a granulação do clínquer. Para tipos comuns de clínquer, o MA apresenta um valor entre 1,0 a 4,0 (Taylor, 1990).

A Figura 4.6 a seguir apresenta a relação entre a temperatura de clinquerização e o módulo de alumina.

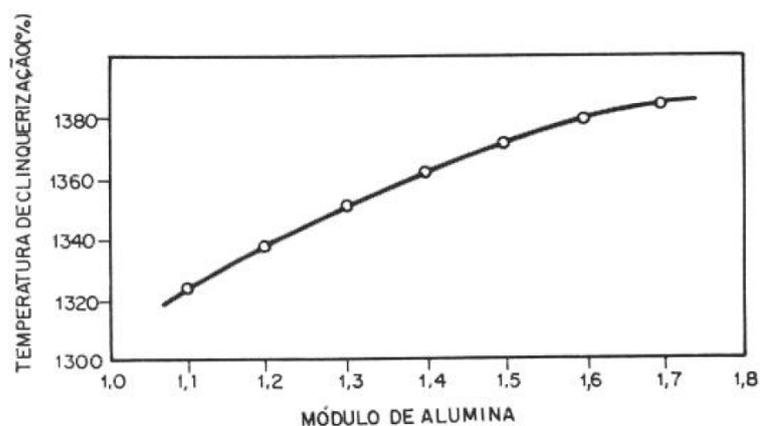


Figura 4.6 – Temperatura de clinkerização em função do Módulo de Alumina

Fonte: Silva, 1994

4.4 EQUAÇÃO DE BOGUE

Com base na composição inicial da farinha pode-se estimar a composição final do clínquer utilizando a Equação de Bogue. Essa equação criada em 1929 por R. H. Bogue é amplamente utilizada até hoje, principalmente na Europa. Ela é baseada, a partir de análises químicas, na relação estequiométrica dos quatro principais componentes do clínquer alita, belita, ferrita e aluminato. Para a aplicação dessa equação, considera-se que o clínquer é queimado a uma temperatura de 2000 °C (Bezerra et al, 2011).

Ademais, considera-se que o óxido Fe_2O_3 reage totalmente formando C_4AF e o restante do Al_2O_3 forma C_3A . Subtrai-se o cal livre do CaO utilizado no cálculo da Equação de Bogue. As Equações (4.12), (4.13), (4.14) e (4.15) apresentadas a seguir formam a Equação de Bogue (Taylor, 1990).



Devido às limitações propostas pela equação, é esperado que os resultados da Equação de Bogue se mostrem diferentes da composição final real do clínquer. Primeiramente, a soma final das quatro fases mais a cal livre não irá chegar a 100%, já que na composição final os compostos óxidos secundários são ignorados. Também se espera que o valor final da alita seja subestimado e da belita superestimado. Isso ocorre porque quando a Equação de Bogue foi desenvolvida, considerou-se que a principal fonte de erro é a falha ao atingir na prática o equilíbrio durante o resfriamento do clínquer. Apesar de isso realmente ocorrer, a principal fonte direta de erro é o fato da composição final das fases do clínquer ser significativamente diferente dos compostos puros (Taylor, 1990).

CAPÍTULO 5

ANÁLISE DOS IMPACTOS AMBIENTAIS

5.1 INTRODUÇÃO

A indústria de cimento é caracterizada pelo seu elevado potencial poluidor. Apesar do processo de fabricação do cimento não produzir resíduos sólidos, já que as cinzas provenientes da queima dos combustíveis no forno rotativo são incorporadas no clínquer, há uma alta emissão de poluentes gasosos e material particulado. Os tipos de poluentes emitidos e a taxa de emissão vão variar dependendo das características operacionais do sistema e da composição química das matérias-primas e combustíveis utilizados.

Os principais poluentes primários emitidos no meio ambiente durante a fabricação do cimento Portland são os óxidos de nitrogênio, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, dióxido de carbono e material particulado. Pode-se mencionar também a emissão de menores quantidades de compostos orgânicos voláteis, amônia, cloro, cloreto de hidrogênio e produtos provenientes da combustão incompleta. Além disso, os metais pesados presentes na composição das matérias-primas e dos combustíveis podem ser emitidos na forma de particulado ou vapor, mesmo se presentes em pequena quantidade (Santi, 2003). A taxa de

emissão de cada metal pesado irá depender do seu grau de volatilidade e a taxa de absorção do mesmo pelo clínquer.

O perfil térmico característico e as características físico-químicas das substâncias presentes no meio proporcionam a formação de ciclos químicos internos e externos no processo de fabricação do clínquer. Os ciclos internos são formados por elementos voláteis que, ao evaporarem, passam para a corrente gasosa. Ao serem encaminhados para regiões mais frias do sistema condensam-se e passam a fazer parte do fluxo de matérias-primas, e assim são novamente introduzidos no forno. Os ciclos internos se iniciam na zona de pré-aquecimento e vai até a zona de resfriamento do clínquer. Já os ciclos externos abrangem toda a planta de clinquerização e são formados pelo material particulado coletado nos sistemas de controle de poluição atmosférica instalados na fábrica (filtros de manga, precipitador eletrostático ou filtro híbrido), que é reintroduzido no sistema junto com a farinha (Santi, 2003).

O estudo dos ciclos químicos presentes na fabricação do cimento Portland é importante, pois se os mesmos não forem interrompidos, ciclos fechados são formados aumentando a concentração de alguns elementos e compostos no processo. A saturação de um ciclo químico pode ocorrer em questão de horas ou até mesmo meses, dependendo do grau de vaporização do composto, a taxa de adsorção dos vapores nas partículas em suspensão no pré-aquecedor, no moinho de cru e nos filtros e da extensão da incorporação dos compostos no clínquer. Para evitar problemas ocasionados pela saturação de algum composto no sistema, pode-se instalar sistemas de purga no processo (Santi, 2003).

5.2 EMISSÃO DE GASES POLUENTES

5.2.1 MATERIAL PARTICULADO

O material particulado (MP) é o conjunto de partículas sólidas ou líquidas presentes em suspensão na atmosfera. Seu tamanho varia de 0,001 a 500 μm , sendo que a maior parte do material particulado apresenta diâmetro entre 0,1 a 10 μm . Essas partículas menores que 10

µm causam um grande dano à saúde humana, pois ficam retidas no trato respiratório superior, sendo que partículas menores de 2,5 µm tem um alto potencial de atingir os pulmões e se depositarem. Além dos riscos a saúde humana, a emissão de MP aumenta as taxas de reação na atmosfera e reduzem a visibilidade alterando os níveis de radiação solar que chega ao solo, alterando sua temperatura e influenciando no crescimento das plantas (Carvalho Jr. e Lacava, 2003).

A indústria do cimento emite uma grande quantidade de material particulado na atmosfera. As principais fontes potenciais dentro dessa indústria responsáveis pela emissão fugitiva de material particulado são a manipulação, moagem, mistura e transporte das matérias-primas, a estocagem e moagem do clínquer e do cimento e o empacotamento do cimento Portland, sendo esta a última etapa do processo produtivo. Já as principais fontes de emissão estacionárias de MP nessa indústria são os locais de armazenamento ligados ao moinho de cru, o forno rotativo de clínquer, o resfriador e os moinhos de carvão e de clínquer (Gupta et al, 2012).

A maior parte do material particulado emitido pela indústria do cimento apresenta um diâmetro entre 0,05 a 5,0 µm. Em plantas de cimento sem controle de emissão de MP utilizando o processo de via seca, 42% da emissão de particulados apresentaram um diâmetro menor que 10 µm e 18% apresentaram um diâmetro menor que 2,5 µm. Com a presença de uma tecnologia de controle efetivo de emissão de MP, 85% da emissão de particulados apresentaram um diâmetro menor que 10 µm para o processo de via úmida ou de via seca. Utilizando filtros de manga como coletores de MP em plantas com o processo de via seca, cerca de 45% do particulado emitido na atmosfera possui um diâmetro menor que 2,5 µm (Gupta et al, 2012).

Os coletores de material particulados tradicionalmente utilizados na indústria do cimento são os filtros de manga e os precipitadores eletrostáticos. Ambos possuem uma eficiência de despoeiramento que pode chegar a 99,99% (Sutherland, 2008).

Os filtros de manga possuem um método de funcionamento simples. Os gases de exaustão carregados de material particulado passam através dos poros do tecido filtrante, onde as partículas maiores que os poros do tecido ficam retidas e depositadas na sua superfície,

formando rapidamente um tapete ou torta de poeira. Essa torta de poeira acaba por funcionar como um filtro altamente eficiente, capaz de remover as partículas menores, enquanto que o tecido serve como uma estrutura de suporte para a torta de poeira (Sutherland, 2008).

O filtro de manga mais comumente utilizado é composto por uma câmara grande, como é ilustrado na Figura 5.1. Em seu interior encontra-se uma série de elementos filtrantes dispostos de forma vertical. Essa câmara é dividida em duas partes, sendo a primeira onde a poeira fica retida e a segunda onde o gás de exaustão limpo é liberado na atmosfera (Sutherland, 2008).



Figura 5.1 – Filtro de manga com elementos verticais

Fonte: Sutherland, 2008.

Apesar de não possuírem 100% de eficiência, os filtros de manga podem operar com uma eficiência acima de 99% caso tenha sido selecionado o tecido ideal e o tamanho e o projeto do filtro seja adequado para as necessidades da fábrica. Entretanto, a eficiência de filtragem dos filtros de manga não é constante. Durante o uso, a eficiência vai crescendo enquanto a permeabilidade diminui devido ao efeito da torta. A Figura 5.2 apresenta as características do desempenho que um filtro de manga normalmente apresenta (Sutherland, 2008).

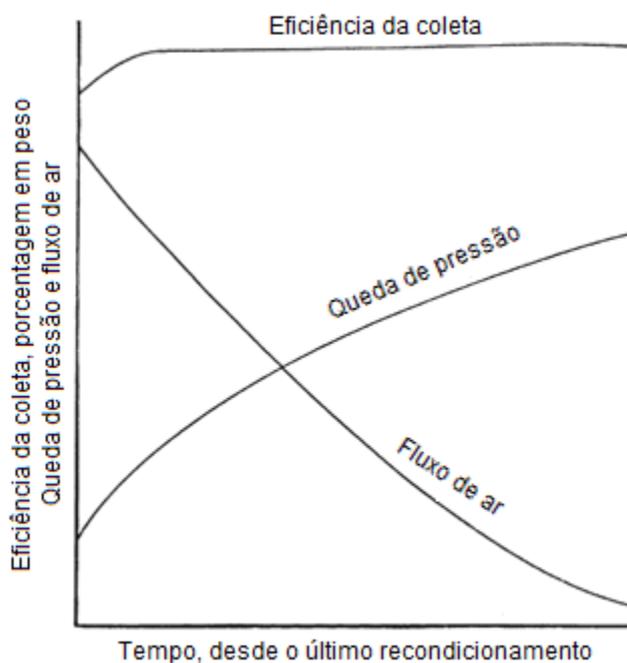


Figura 5.2 – Desempenho típico de um filtro de manga.

Fonte: Sutherland, 2008

Pode-se observar no gráfico da Figura 5.2 que o ponto final do ciclo de utilização, quando o tecido deve ser limpo, ocorre quando a resistência ao fluxo de ar provoca uma queda na vazão de ar para valores abaixo do mínimo aceitável. Para a limpeza dos filtros de manga os métodos mais comumente utilizados são a remoção por agitação mecânica ou a inversão do sentido do fluxo de ar no equipamento (Sutherland, 2008).

Os precipitadores eletrostáticos tem como princípio de funcionamento o uso de forças eletrostáticas para a coleta do material particulado presente nos gases de exaustão. Como é demonstrado na Figura 5.3, as partículas de poeira são carregadas negativamente por um eletrodo de descarga e são atraídas por eletrodos de coleta carregados positivamente. Após coletadas por esses eletrodos de coleta, as partículas são descarregadas através de batidas no coletor e recolhidas. Pode-se atingir uma maior eficiência de despoejamento utilizando mais de um campo elétrico atuando em série (Karstensen, 2010).

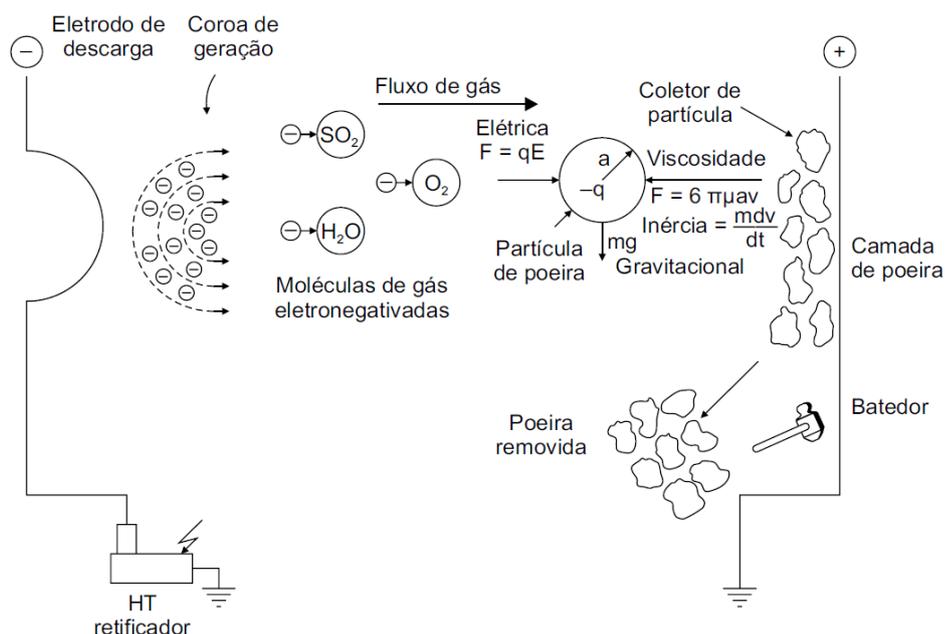


Figura 5.3 – Princípio do precipitador eletrostático.

Fonte: Karstensen (2010)

Uma desvantagem na utilização dos precipitadores eletrostáticos nas fábricas de cimento é o fato de serem suscetíveis a alterações do processo com os picos de emissão de CO, o que não ocorre com os filtros de manga (Karstensen, 2010). Por ser o CO um gás inflamável, altas concentrações do poluente dentro do precipitador eletrostático ativa um dispositivo de segurança que desliga o equipamento, fazendo com que o material particulado retido seja liberado de uma só vez na atmosfera, provocando uma nuvem de poeira em todo o entorno da planta de cimento.

Além dos tradicionais filtros de manga e precipitadores eletrostáticos, atualmente algumas fábricas de cimento estão adotando o filtro híbrido para a remoção dos particulados. Como o próprio nome sugere, esse filtro é formado por duas seções, como se pode observar na Figura 5.4. A primeira seção consiste em um precipitador eletrostático capaz de coletar até 90% do particulado com um baixo consumo de energia. A segunda seção consiste em filtros de manga que coletam as partículas finas restantes.

Devido à ionização e o efeito de aglomeração na seção do precipitador eletrostático, a perda de pressão no filtro de mangas apresenta uma redução de mais de 40%, diminuindo o consumo de ar comprimido. Ademais, como apenas 10% dos particulados chegam ao filtro de

mangas, a necessidade de manutenção do mesmo se torna menos frequente e o desgaste do sistema é menor, estendendo sua vida útil (ELEX, 2013).

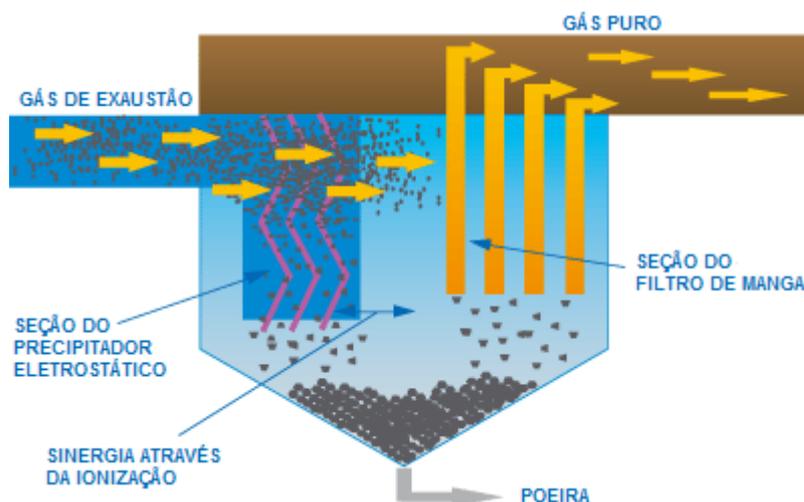


Figura 5.4 – Esquema de um filtro híbrido

Fonte: ELEX, 2013

O filtro híbrido apresenta um custo de instalação mais baixo que o custo de instalação de um novo filtro de mangas e possui um custo de operação menor, além do baixo consumo de energia. Além disso, esse sistema apresenta uma diminuição constante nas emissões de particulados, ao contrário do precipitador eletrostático e do filtro de mangas que, individualmente, apresentam condições de operações variáveis.

Atualmente, as cimenteiras que já possuíam o sistema de precipitador eletrostático estão seguindo a tendência de reformá-lo para um filtro híbrido. Entre as empresas que fornecem a instalação desse sistema estão a ELEX® e a tradicional FLSmidth®. Esta última já instalou mais de 20 filtros híbridos desde 1997. Um exemplo concreto das vantagens do filtro híbrido é apresentado no próprio site da FLSmidth®. A empresa foi responsável pela conversão de um precipitador eletrostático em um filtro híbrido em uma fábrica de cimento da TITAN Group® na Grécia. Para a instalação do filtro híbrido, o investimento inicial teve uma redução de um milhão de euros, comparando com a instalação de um novo filtro de mangas. Ademais houve uma redução de 40% no consumo de energia (FLSmidth, 2013).

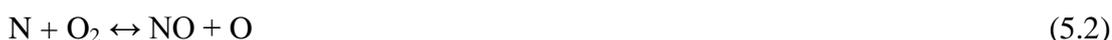
5.2.2 ÓXIDOS DE NITROGÊNIO

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) representam uma família de compostos químicos poluentes que engloba o NO , NO_2 , N_2O , N_2O_3 , N_2O_4 , entre outros. A emissão de NO_x na atmosfera esta ligada a uma série de impactos ambientais. Sendo um poluente secundário, o NO_x reage com outros componentes químicos, formando substâncias que contribuem para a destruição da camada de ozônio, formação da chuva ácida e do efeito smog. Além disso, o NO_x apresenta um risco para a saúde humana, pois ao atingir as vias respiratórias, ele reage com a hemoglobina, diminuindo a capacidade de transporte de oxigênio no organismo.

Na indústria cimenteira, as altas temperaturas e a atmosfera oxidante dentro dos fornos rotativos de clínquer favorecem a formação de NO_x . No interior dos fornos, o NO_x é formado durante a queima dos combustíveis por três mecanismos principais, sendo eles o NO térmico, o NO do combustível e o NO imediato.

O mecanismo mais predominante durante a produção do clínquer é a oxidação do nitrogênio atmosférico gerando o NO térmico, sendo essa a fonte de grande parte do NO_x emitido na atmosfera durante esse processo industrial. Os fatores que contribuem para a formação de NO térmico são a temperatura da fase gasosa, o formato da chama, a taxa de excesso de ar e o tempo de permanência do gás e do material na zona de queima em altas temperaturas, entre outros (Signoretti, 2008).

O NO térmico é formado pela reação do nitrogênio gasoso (N_2) com o oxigênio em altas temperaturas seguindo as reações a seguir apresentadas pelas Equações (5.1), (5.2) e (5.3) (Hill e Smoot, 2000).



Sendo assim, apesar de ocorrer a oxidação do NO em N_2 nas zonas de baixa temperatura do forno, o N_2 compõe menos de 10% da porcentagem de emissão de NO_x durante a

fabricação do cimento devido a sua reação com oxigênio formando NO térmico nas zonas de alta temperatura do forno (Silva, 1994).

Outro mecanismo de formação de NO_x é denominado NO do combustível e é formado pela oxidação dos compostos de nitrogênio presentes no combustível. Esses compostos volatizam-se, sendo uma parte desse nitrogênio convertida em HCN e o restante em NH_3 , que são oxidados a NO e posteriormente reduzidos a N_2 segundo as Equações (5.4) e (5.5) a seguir (Signoretti, 2008).



A formação de NO e N_2 a partir do HCN e do NO irá depender do local da reação. Em ambientes ricos em combustíveis e, portanto, com alta concentração de nitrogênio, os compostos de nitrogênio serão reduzidos formando N_2 . Já em ambientes pobres em combustível, os compostos serão oxidados formando NO. Portanto, é possível controlar as emissões de NO controlando o ambiente em que o nitrogênio é liberado do combustível.

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

Há também a formação de NO imediato, que é o produto da reação do nitrogênio atmosférico com radicais dos hidrocarbonetos. Esses óxidos são assim denominados devido a sua alta velocidade de formação na zona da frente da chama. Entretanto, é comum em modelagens ignorar a reação do NO imediato devido à alta complexidade da química do nitrogênio e pelo fato das reações interagirem com as etapas de oxidação do combustível.

Um fato importante é com relação ao N_2O . O óxido nitroso (N_2O) pode ser formado durante a combustão por um grande número de reações dentro do forno rotativo de clínquer. Entretanto, esse poluente reage rapidamente com os radicais H e OH formando N_2 . Segundo Hill e Smoot (2000), sistemas de queima com carvão mineral apresentam uma emissão

máxima de N_2O menor que 2%, sendo sua formação não significativa na zona de pós-chama (900-1250°C).

A diminuição da emissão de NO_x na indústria do cimento não depende somente da instalação de um equipamento. Devido aos fatores que contribuem para a formação de NO_x , em especial as características da queima, algumas etapas são necessárias para a diminuição da emissão desse poluente.

Primeiramente, deve-se estudar as características da planta a fim de estabelecer os parâmetros do processo e as condições do forno. Com esses dados é possível modificar o controle automático do processo utilizado para estabilizar as reações do forno otimizando o processo da queima. Esse procedimento pode melhorar a qualidade do clínquer, aumentar a vida útil da fábrica e principalmente, reduzir as emissões de NO_x devido ao aumento da eficiência na queima do combustível (US EPA, 2007).

Outro tipo de controle que também modifica o processo sem a necessidade da instalação de um equipamento é o CemStar®. Esse processo foi desenvolvido em 1994 pela Texas Industries® e consiste na substituição de parte da farinha por escória de aciaria elétrica, reduzindo as emissões de NO_x para 20% ou mais. Além disso, devido à substituição de parte da farinha, esse processo diminui a emissão de CO_2 proveniente da calcinação, aumenta a capacidade de produção da planta e diminui o consumo de energia (NESCAUM, 2000).

Pode-se aplicar também a combustão estagiada, que tem como princípio combinar regiões ricas e pobres na câmara de combustão por meio da injeção fracionada do combustível, evitando condições favoráveis de temperatura e concentrações para a formação de NO_x e buscando a redução do NO_x para N_2 . No caso das fábricas de cimento, além do controle da introdução dos combustíveis, a injeção do ar de combustão e da farinha são controlados a fim de diminuir a formação de NO_x .

Uma série de mecanismos podem ser utilizados para controlar a emissão de NO_x . No interior do forno rotativo de clínquer, o NO_x formado na zona de combustão é reduzido quimicamente mantendo-se uma atmosfera redutora na extremidade da alimentação do forno por meio da queima dos combustíveis nessa área. Já no calcinador, a atmosfera redutora é mantida por intermédio do controle do ar de combustão de modo que o combustível é

primeiramente queimado em condições redutoras a fim de reduzir o NO_x . Posteriormente, o combustível é queimado em condições oxidantes a fim de completar a reação de combustão. Através desses mecanismos pode-se controlar a formação do NO térmico e do combustível (US EPA, 2007).

No calcinador, a câmara de combustão permite um maior controle sobre a injeção de ar terciário na região da calcinação, ajudando a promover um ambiente reduzido apropriado para o controle da formação de NO_x . Além disso, o controle da introdução da farinha permite o controle da temperatura no interior do calcinador.

É importante ressaltar que os processos que ocorrem dentro do pré-aquecedor e do pré-calcinador, incluindo a retirada da umidade da farinha, a calcinação e a sinterização das matérias-primas, podem ser consideradas como combustão estagiada. Todos os calcinadores possuem um grau de combustão estagiada, em especial os pré-calcinadores com queimadores com baixa emissão de NO_x (Low- NO_x Burners - LNBs).

Os queimadores com baixa emissão de NO_x têm como princípio de funcionamento o retardamento da combustão através da entrada de ar e combustível em estágios adequados. A principal característica desses queimadores é diminuição da concentração de oxigênio na seção inicial da chama, apresentando níveis de excesso de ar extremamente baixos. A sequência de uma região rica em combustível seguida de uma pobre, necessárias para a diminuição das emissões de NO_x , é obtida por meios aerodinâmicos. O uso desses queimadores pode levar a uma diminuição de até 30% nas emissões de NO_x (Signoretti, 2008).

Os queimadores com baixa emissão de NO_x estão presentes na indústria cimenteira há mais de 35 anos, e são desenvolvidos para reduzir a turbulência da chama, atrasar a mistura de combustível/ar e para estabelecer zonas ricas em combustível para a combustão inicial (US EPA, 2007). Atualmente, esses queimadores são utilizados na zona de queima primária dos fornos rotativos de clínquer e principalmente, nos pré-calcinadores, apresentando resultados satisfatórios.

Sendo assim, uma das soluções apresentadas pela FLSmidth (2013) para a diminuição de NO_x a instalação de um calcinador em linha (In-Line Calciner - ILC) com sistema de baixa emissão de NO_x .

Nesse calcinador, o combustível é injetado logo abaixo do local de injeção do ar terciário, na base do calcinador. Essa área, conhecida como zona redutora apresenta uma atmosfera deficiente de oxigênio que promove a redução do NO_x . A temperatura ótima nessa zona é controlada pela divisão da entrada de farinha em diferentes áreas do calcinador, como se pode observar na Figura 5.5. Acima da zona redutora se encontra a zona oxidante e principal reservatório do calcinador, que é dividido em uma ou mais seções, a fim de criar uma turbulência que garante a mistura do combustível, da farinha e do gás, melhorando a transferência de calor e a combustão (FLSmidth, 2013).

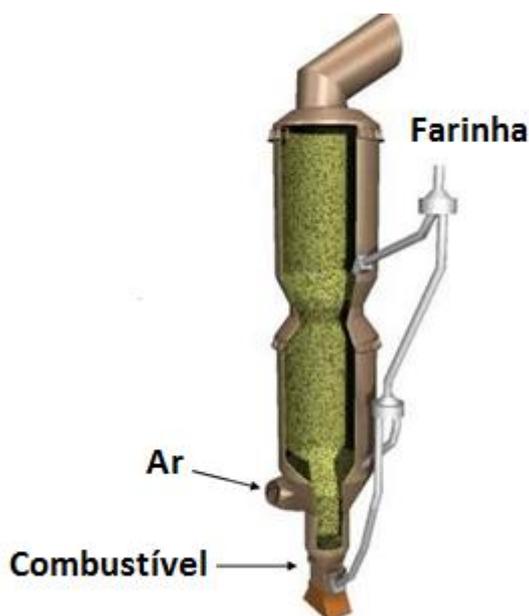


Figura 5.5– Calcinador em linha com sistema de baixa emissão de NO_x

Fonte: Adaptado de FLSmidth, 2013

Todos os métodos supracitados promovem a redução do NO_x evitando sua formação durante o processo produtivo. No caso da fábrica de cimento adotar uma ou mais de uma das medidas de controle de emissão de NO_x citadas anteriormente e mesmo assim, apresentar uma alta emissão de NO_x , pode-se adotar uma tecnologia de pós-combustão. Ao contrário das medidas anteriores, que tem como princípio evitar a formação de NO_x , as tecnologias de pós-

combustão eliminam o NO_x já formado durante o processo. Existem dois tipos de tecnologia de pós-combustão que visam a eliminação do NO_x : a redução seletiva catalítica (RSC) e a redução seletiva não catalítica (RSNC).

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



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

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

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

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

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

5.2.3 ÓXIDOS DE ENXOFRE

Os óxidos de enxofre (SO_x) englobam uma série de óxidos, entre eles o SO , SO_2 , SO_3 , S_2O_3 , S_2O_7 , SO_4 entre outros. Entretanto, somente o SO_2 e o SO_3 são considerados importantes como gases poluentes. No meio ambiente, o SO_3 reage rapidamente com a água formando ácido sulfúrico. Já o SO_2 reage com a água formando ácido sulfuroso. Esses ácidos são os principais componentes responsáveis pela formação da chuva ácida.

A formação dos óxidos de enxofre varia consideravelmente dependendo da temperatura, do nível de excesso de oxigênio, do nível de álcalis, do nível de cloro e da presença de monóxido de carbono e de outros elementos menores durante a combustão.

As principais fontes de enxofre na indústria de cimento são os sulfatos e sulfetos presentes da composição da farinha e do enxofre presente nos combustíveis. Durante o processo de fabricação do clínquer, 50 a 90% do enxofre é absorvido, sendo incorporado ao clínquer ou emitido na forma de material particulado. Há ainda uma parte do enxofre que é retido no sistema na forma de incrustações ou como parte do ciclo volátil. Já durante a combustão, praticamente todo o enxofre proveniente dos combustíveis será oxidado em SO_2 (Signoretti, 2008).

A Tabela 5.1 apresenta as principais reações químicas de formação e remoção de SO_2 no processo de fabricação do cimento Portland.

Tabela 5.1 – Principais reações químicas de formação e remoção do SO_2 em diferentes partes da planta.

Parte da planta	Formação de SO_2	Absorção de SO_2
Zona de moagem de cru	Não tem formação	$\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$
Zona de pré-aquecimento	$\text{Sulfetos} + \text{O}_2 \rightarrow \text{óxidos} + \text{SO}_2$ $\text{Comp. Org. (s)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$	$\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$
Zona de calcinação	$\text{Comb. (s)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$ $\text{CaSO}_4 + \text{C} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{CO}$	$\text{CaO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3$ $\text{CaSO}_3 + 1/2 \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$
Zona de queima	$\text{Comb. (s)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$ $\text{K}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4$ $\text{CaO} + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$

Fonte: Seebach et. al. (2001) *apud* Signoretti (2008)

Como se pode observar na Tabela 5.1, no processo de moagem das matérias-primas não há formação de SO_2 , mas sim sua absorção pelo calcário. Isso ocorre porque o moinho apresenta condições favoráveis para a absorção do SO_2 pelo CaCO_3 devido a alta umidade combinada com o fluxo quente de gases presentes em seu interior. A Tabela 5.2 apresenta o percentual da eficiência de remoção de SO_2 durante a moagem da matéria-prima segundo três autores diferentes (Goldmann et. al, 1981; Shütte, 1989; Sheth, 1991). Portanto, fábricas que já utilizam os gases de exaustão no processo de moagem da farinha apresentam uma emissão de SO_2 reduzida.

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

Referência Autor e Ano	Eficiência de remoção (%)
Goldmann et. al (1981)	50
Shütte (1989)	68
Sheth (1991)	50

Fonte: Signoretti, 2008.

O primeiro passo para diminuir a emissão de SO_x na indústria cimenteira é adoção de medidas para evitar a formação de SO_2 . A fábrica de cimento pode começar simplesmente utilizando combustíveis com baixo teor de enxofre em sua composição. Ou promover uma mudança na fonte dos aditivos da farinha ou das matérias-primas, a fim de utilizar materiais com baixa quantidade de enxofre na composição química dos mesmos.

Se a taxa de emissão de SO_2 estiver alta apesar da fábrica de cimento ter adotado todas as medidas viáveis para evitar a formação desse poluente, a FLSmidt® apresenta como uma solução viável a instalação do seu sistema D- SO_x . O sistema desvia cerca de 5% do gás de saída do calcinador para o ciclone do D- SO_x , que separa a maior parte do pó que está misturado com o gás. Esse pó é formado em sua maioria por cal livre (CaO), que reage com o SO_2 formando CaSO_3 e CaSO_4 , atingindo uma redução de 25 a 30% de emissão do poluente. O gás de saída do sistema D- SO_x então retorna para saída do segundo estágio da torre de ciclones. Como se observa na Figura 5.6, esse sistema aproveita do projeto da torre de ciclones existente e não necessita da instalação de um ventilador adicional.

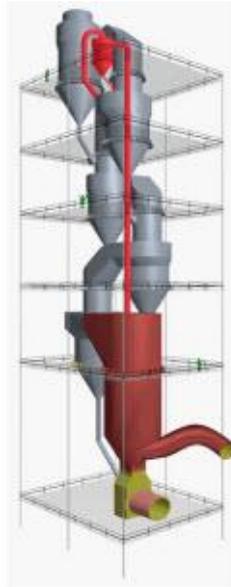


Figura 5.6 – Esquema do conjunto do pré-aquecedor, pré-calcinador e sistema D-SO_x

Fonte: FLSmidth, 2013.

Outra alternativa para diminuir a emissão de SO₂ é a instalação de um sistema de injeção de cal hidratada. Como se pode observar na Figura 5.7, cal hidratada (Ca(OH)₂) é injetada diretamente no pré-aquecedor, absorvendo o SO₂ proveniente da farinha (FeS₂). Segundo a FLSmidth, esse sistema apresenta uma redução de até 60% na taxa de emissão de SO₂.

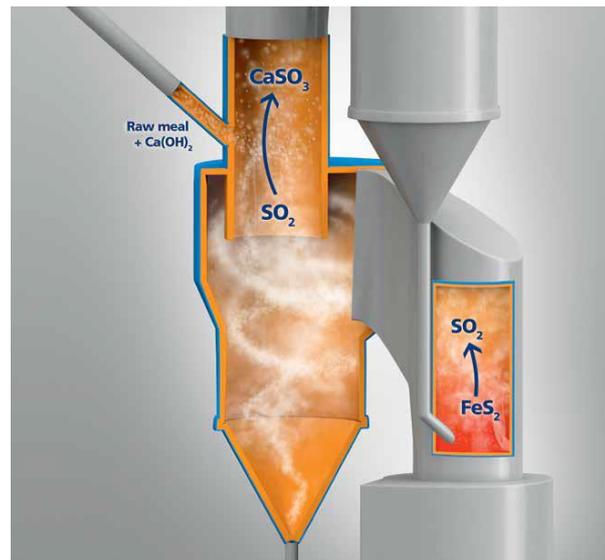


Figura 5.7 – Esquema do sistema de injeção de cal hidratada.

Fonte: FLSmith, 2013

5.2.4 MONÓXIDO DE CARBONO

O monóxido de carbono (CO) é o principal produto da queima incompleta de combustíveis e representa uma perda de energia durante o processo. O CO emitido durante a produção de cimento Portland tem como fontes principais o carbono orgânico presente na matéria-prima e a combustão incompleta no pré-calcinador ou no forno rotativo de clínquer. Sua formação durante a combustão depende dos processos químicos e físicos que ocorrem dentro da câmara de combustão e também das condições existentes na própria câmara. Portanto, sua formação depende de uma série de fatores, como o tempo de residência do gás, a concentração de oxigênio e a temperatura de chama.

A cinética envolvendo os hidrocarbonetos deve ser analisada quando se estuda a formação de CO durante a combustão. Pode-se considerar que a combustão de hidrocarbonetos ocorre em duas etapas distintas: primeiramente, há a quebra do combustível formando CO e posteriormente, a oxidação do CO, formando CO₂ (Carvalho Jr. e Lacava, 2003). As reações (5.8) a (5.11) representam as principais reações envolvidas na oxidação de CO.



A fim de reduzir a emissão de CO proveniente da combustão incompleta dos combustíveis, é importante que exista um excesso de ar durante a queima dos mesmos no forno rotativo de clínquer.

5.2.5 DIOXÍDO DE CARBONO

A Terra recebe energia do sol, principalmente como radiação visível, aquecendo a superfície terrestre. O dióxido de carbono (CO₂), juntamente com alguns outros gases como

vapor d'água, metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), clorofluorcarbonos (CFCs) e ozônio absorvem e reemitem de volta para a superfície tais radiações, fazendo com que a temperatura da superfície terrestre seja aproximadamente 30°C mais quente do que se o planeta não tivesse atmosfera. Esse fenômeno natural é conhecido como efeito estufa e esses gases são chamados de gases de efeito estufa (GEE) (D.A. Everest UKCEED, 1989).

Desde a Revolução Industrial, está ocorrendo uma intensificação do efeito estufa, provocando um aumento na temperatura global. Segundo dados do IPCC (2007), o potencial de aquecimento global aumentou aproximadamente 70% desde 1970, com o CO_2 sendo a principal fonte, apresentando um aumento de 80% nas emissões. Portanto, o aumento do efeito estufa se deve principalmente à queima de combustíveis fósseis e ao desmatamento, que somente em 2004 representaram 56,6% e 17,3% da emissão de CO_2 antropogênico, respectivamente (IPCC, 2007).

Alguns processos industriais apresentam pelas suas características um alto potencial de geração de CO_2 , sendo a fabricação do cimento Portland uma grande fonte geradora desse poluente. Segundo WBCSD (2009), a indústria do cimento é responsável por cerca de 5% do CO_2 de fonte antrópica liberado anualmente na atmosfera.

No processo de queima da farinha, algumas reações que ocorrem no forno rotativo de clínquer com a mistura de matérias-primas têm como um dos seus produtos finais o dióxido de carbono (CO_2).

Durante o aquecimento da farinha, entre 400°C a 500°C , ocorre a decomposição do carbonato de magnésio (MgCO_3) presente no calcário, liberando parte do CO_2 emitido durante a produção do clínquer.

Outra reação que libera CO_2 é a calcinação, que consiste na decomposição do calcário (CaCO_3) em óxido de cálcio (CaO). Essa reação é responsável por cerca de 50% do CO_2 liberado na atmosfera durante a produção do clínquer (Bosoaga et al, 2009).

A queima dos combustíveis no forno de clínquer é outra fonte de liberação de CO_2 , que ocorre através da reação do carbono presente nos mesmos com o oxigênio presente no forno. Essa fonte é responsável por 40% das emissões de CO_2 durante a fabricação do cimento

Portland. Já o transporte e a eletricidade utilizados durante o processo produtivo correspondem aos 10% da emissão de CO₂ restante, sendo 5% de cada fonte (Bosoaga et al, 2009).

A taxa de emissão de CO₂ proveniente da queima dos combustíveis esta relacionada com a quantidade de carbono presente na sua composição. A Tabela 5.3 apresenta a fator de emissão de CO₂ para combustíveis queimados em fábricas de cimento nos Estados Unidos da América.

Tabela 5.3 – Fator de emissão (kg CO₂/GJ) em fabricas de cimento nos EUA.

Fator de Emissão de CO ₂ (kg/GJ)					
Gás Natural	Óleo Combustível	Carvão Sub-betuminoso Ocidental ¹	Pneus	Carvão Sub-betuminoso Oriental ²	Coque de Petróleo
45,16	72,81	80,34	80,60	85,80	90,40

¹ Origem: Bacia de Rosemont Powder River (EUA)

² Origem: Logan, West Virginia (EUA)

Fonte: Staudt, 2008 *apud* US EPA, 2010.

A diminuição da liberação de CO₂ durante o processo de fabricação do cimento é feita atualmente pela indústria brasileira através do uso do coprocessamento, da diminuição do clínquer na composição final do cimento e da melhoria da eficiência energética do parque industrial. Através dessas medidas, diminuíram-se em 13% as emissões específicas (CO₂ liberado por tonelada de cimento produzido) na indústria cimenteira do Brasil entre o período de 1990 e 2005 (SNIC, 2009).

Sendo assim, o Brasil vem se destacando como referência na questão da diminuição das emissões de CO₂. Em 2009, a International Energy Agency (IEA, 2009 *apud* SNIC, 2009) elaborou um estudo onde se analisou o potencial de redução das emissões da indústria do cimento de vários países. A indústria brasileira apresentou o menor potencial, como se pode observar na Figura 5.8.

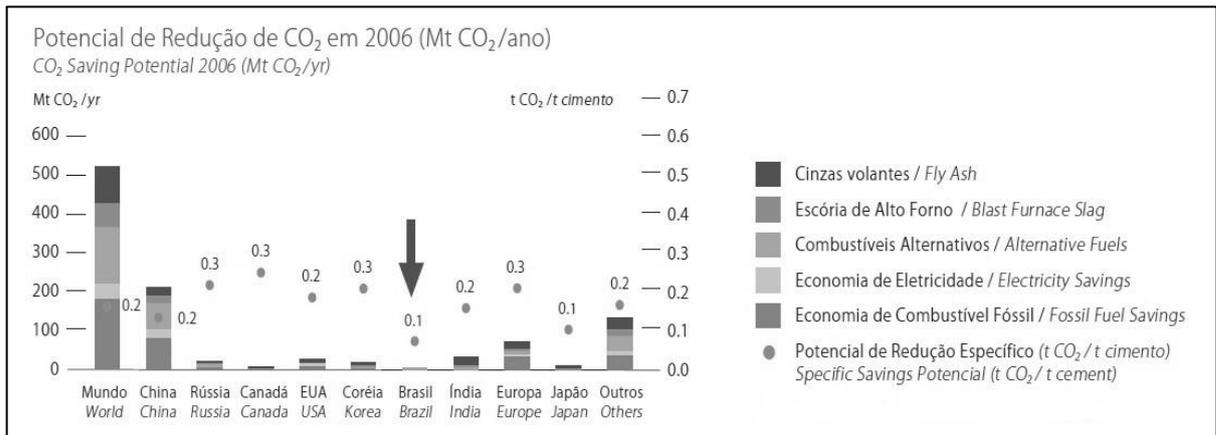


Figura 5.8 – Gráfico do Potencial de Redução de CO₂ em 2006

Fonte: IEA – International Energy Agency (2009) *apud* SNIC (2009)

O gráfico da Figura 5.9 apresenta a emissão dos três principais GEE pela indústria do cimento no Brasil entre o período de 1990 até 2010.

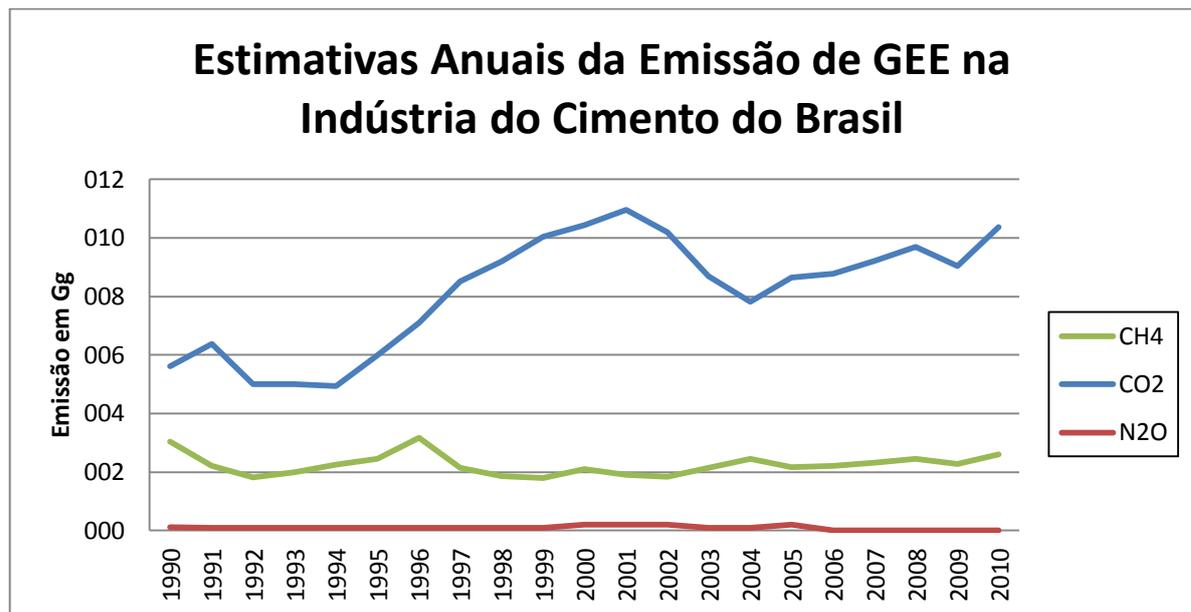


Figura 5.9 – Gráfico com a taxa anual de emissão de GEE em Gg na indústria do cimento no Brasil

Fonte: Adaptado de MCTI, 2013

Observa-se no gráfico da Figura 5.9 que a emissão de CO₂ na indústria do cimento sofreu uma queda significativa a partir de 2000 devido à crise mundial que afetou o setor civil, como citado anteriormente. Além disso, em 2001 o Brasil sofreu uma crise energética que

provocou o racionamento de energia, reduzindo as atividades industriais. Com a recuperação do mercado a partir de 2004, a taxa de emissão de CO₂ aumentou nos últimos anos, mas é menor, quando comparada com dez anos atrás, quando a produção era cerca de 40% menor. Portanto, pode-se concluir que a indústria de cimento no Brasil vem tomando medidas de prevenção para diminuir a emissão de CO₂ por tonelada de cimento produzido.

Apresenta-se a seguir os principais métodos utilizados atualmente pelos fabricantes de cimento para diminuir a emissão de CO₂, sendo eles o coprocessamento, o aumento a eficiência energética do processo e a comercialização de cimento Portland com adição. Além disso, é discutida uma nova tecnologia que está sendo desenvolvida para o controle de emissão de CO₂ conhecida como captura e armazenamento de CO₂.

Coprocessamento

A emissão do CO₂ proveniente da queima de combustíveis pode diminuir significativamente com a utilização de combustíveis alternativos que possuem um menor teor de carbono em sua composição comparado com a dos combustíveis tradicionais. A mistura de combustíveis pode chegar a ter uma diminuição de 20 a 25% de carbono em sua composição com relação ao carvão mineral (WBCSD, 2009). Além disso, a substituição de combustíveis convencionais por combustíveis alternativos provenientes de fontes renováveis, como a moinha de carvão vegetal, pode ser considerada como uma compensação de CO₂.

Atualmente, o coprocessamento engloba, além da queima de combustíveis alternativos, a queima de resíduos industriais e passivos ambientais para substituição das matérias-primas. Durante o processo de fabricação de cimento, são necessárias até 1,7 toneladas de matérias-primas para cada tonelada de clínquer produzido. Por isso, nos Estados Unidos resíduos industriais como escória de ferro e cinzas provenientes da combustão de carvão são utilizados como matérias-primas secundárias com o propósito de diminuir o uso de matérias-primas convencionais (Kapur et al, 2009). Segundo US EPA (2010), a redução da quantidade necessária de matérias-primas devido a substituição por matérias-primas secundárias pode ocasionar uma redução de até 1182,0 MJ por tonelada de cimento produzido. A Tabela 5.4 a seguir apresenta a quantidade de CO₂ proveniente da calcinação que teve sua emissão evitada

e a redução da entrada de calor no processo de fabricação do clínquer devido o uso de alguns materiais descarbonatados como matérias-primas alternativas.

Tabela 5.4 – Emissões de CO₂ evitadas e a redução da entrada de calor devido ao uso de materiais descarbonatados como matérias-primas.

Material Descarbonatado	CO ₂ Evitado (tons CO ₂ /ton material)	Redução da Entrada de Calor (MJ/ton material)
Escória de Alto-forno	0,35	1162
Escória de Aciaria	0,51	16780
Cinzas Residuais Classe C	0,20	644
Cinzas Residuais Classe F	0,02	74

Fonte: EPA, 2010.

Entretanto, um estudo aponta que apesar da substituição de matérias-primas convencionais por escória de alto-forno reduzir a emissão de CO₂ em até 98 kg CO₂/ ton cimento, é possível que acabe tendo um aumento da emissão de até 2 kg CO₂/ton cimento, devido ao aumento do consumo de energia elétrica (ECRA, 2009 *apud* US EPA, 2010). Mas é importante ressaltar que o potencial de redução de emissão de CO₂ nesse caso é específico para cada planta de cimento.

Portanto, o coprocessamento é um dos principais métodos utilizados para a redução da emissão de CO₂ durante o processo produtivo de fabricação do cimento Portland. É importante ressaltar que além de diminuir a utilização de matérias-primas e combustíveis convencionais, o coprocessamento utiliza de resíduos industriais e passivos ambientais que teriam como destinação final a incineração ou aterros sanitários, com emissões de gases do efeito estufa correspondentes.

Eficiência Energética

O aumento da eficiência energética do parque industrial ocorre gradativamente através da sua modernização e construção de novas fábricas de cimento, que normalmente possuem os equipamentos mais modernos disponíveis no mercado. Esses equipamentos, apesar de

possuírem um custo de instalação mais elevado, apresentam em sua maioria uma maior eficiência energética, promovendo uma economia no gasto com energia térmica e elétrica.

Entretanto, com relação ao consumo específico de energia elétrica, algumas barreiras podem impedir que a indústria cimenteira consiga atingir o mínimo de consumo. Para indústrias de cimento em operação, os retrofits necessários são limitados e possuem um custo de investimento alto. Outra barreira é a demanda por um cimento de alto desempenho, que exige uma moagem muito fina com um maior gasto de energia.

Os métodos utilizados para reduzir a emissão de CO₂ também podem aumentar o gasto de energia. Uma nova tecnologia conhecida como captura e armazenamento de carbono (CCS - Carbon Capture and Storage), que ainda está em processo de desenvolvimento, pode ser essencial para a diminuição das emissões de CO₂. Entretanto, estima-se que essa técnica aumente o gasto de energia elétrica da fábrica de cimento em 50 a 120% (WBCSD, 2009). O uso de escória e cinzas como matéria-prima secundária a fim de reduzir a emissão de CO₂, também pode provocar o aumento do consumo de energia elétrica no processo de moagem final do clínquer.

Cimento com Adição

Durante a produção do clínquer, não é possível impedir a formação de CO₂ proveniente da calcinação. Uma das alternativas seria a diminuição do clínquer na composição final do cimento através da adição de materiais à composição final do cimento Portland. Esses materiais são divididos em materiais cimentícios e pozolanas. Os materiais cimentícios apresentam características próximas às do cimento, sendo a escória de alto-forno granulada um dos principais aditivos utilizados dessa categoria. Já a pozolana é um material que, ao ser misturado com hidróxido de cálcio, apresenta características cimentícias. Diatomita, argila calcinada, xisto calcinado, metacaulino, sílica de fumo e as cinzas provenientes da combustão do carvão são alguns exemplos de pozolanas utilizadas como aditivos (US EPA, 2010).

A escolha do material utilizado como aditivo vai depender de vários fatores, incluindo a sua disponibilidade, as propriedades do material, o preço, a aplicação do cimento, a composição química e a qualidade das pozolanas, as legislações vigentes e a aceitação no mercado.

No Brasil, uma das estratégias utilizada pela indústria cimenteira para diminuir a emissão de CO₂ nas fábricas de cimento foi a comercialização de cimentos com adição, sendo a escória granulada de alto-forno o principal aditivo utilizado pela indústria.

O cimento CP II é um dos mais utilizados e possui três tipos de adição. O cimento CP II-E possui adição de escória granulada de alto-forno. O cimento CP II-F tem de 6 e 10% de fíler calcário em sua composição final. O cimento CP-Z tem em sua composição pozolana, com um teor de 6 a 14% (ABCP, 2010).

Atualmente no Brasil, existe o cimento CP III ou cimento Portland de alto-forno, que possui de 35 a 70% de escória e até 5% de material cabornático em sua composição final, como visto anteriormente. Diminuindo a quantidade de clínquer necessário para a fabricação do cimento, diminui-se indiretamente a emissão de CO₂ proveniente da calcinação. Além disso, há o aproveitamento da escória, um resíduo proveniente da indústria siderúrgica. Devido a esses benefícios, o cimento CP III é considerado o cimento mais ecológico produzido no país.

Captura e Armazenamento de CO₂

A captura e armazenamento de CO₂ (carbon capture and storage - CCS) consistem, como o nome já propõe, em um conjunto de tecnologias que tem como objetivo a captura do CO₂ antes que ele seja emitido na atmosfera, seu transporte e armazenamento em um local seguro.

A primeira etapa é a captura do CO₂, que consiste na separação do CO₂ dos outros gases produzidos durante o processo industrial. Ela pode ocorrer antes ou após a combustão, sendo esses processos conhecidos como tecnologia de pré-combustão e de pós-combustão respectivamente. No caso da indústria do cimento, estudos apontam que o processo de pré-combustão não é o ideal devido ao fato dele não capturar o CO₂ emitido durante a calcinação, que representa 60% do CO₂ emitido durante a fabricação do cimento Portland (Bosoaga et al, 2009; Barker et al, 2009). A captura de CO₂ pode ocorrer também através da combustão oxy-fuel.

A captura de CO_2 por pós-combustão ocorre quando o CO_2 é capturado dos gases de exaustão através da absorção do mesmo por um solvente. Antes do transporte, o CO_2 absorvido é liberado do solvente e comprimido, como é ilustrado na Figura 5.10. Já no processo de captura de CO_2 por oxy-fuel, o combustível é queimado com a introdução de oxigênio puro e os gases de exaustão no forno rotativo de clínquer, ao invés de ar. Nessa atmosfera rica em oxigênio e livre de nitrogênio atmosférico, há uma emissão principalmente de CO_2 e H_2O , facilitando a sua purificação devido à alta concentração de CO_2 no fluxo de gases. Um modelo do sistema de CCS com oxy-fuel em uma fábrica de cimento é ilustrado na Figura 5.11.

Após a captura do CO_2 , é necessário transportá-lo para um local de armazenamento seguro. Sendo assim, a segunda etapa consiste na compressão e transporte do CO_2 através de dutos, caminhões, barcos ou outros meios de transporte. Atualmente, já é feito o transporte de CO_2 , mas para a quantidade que será gerada com a aplicação do CCS em grande escala ainda existem alguns desafios.

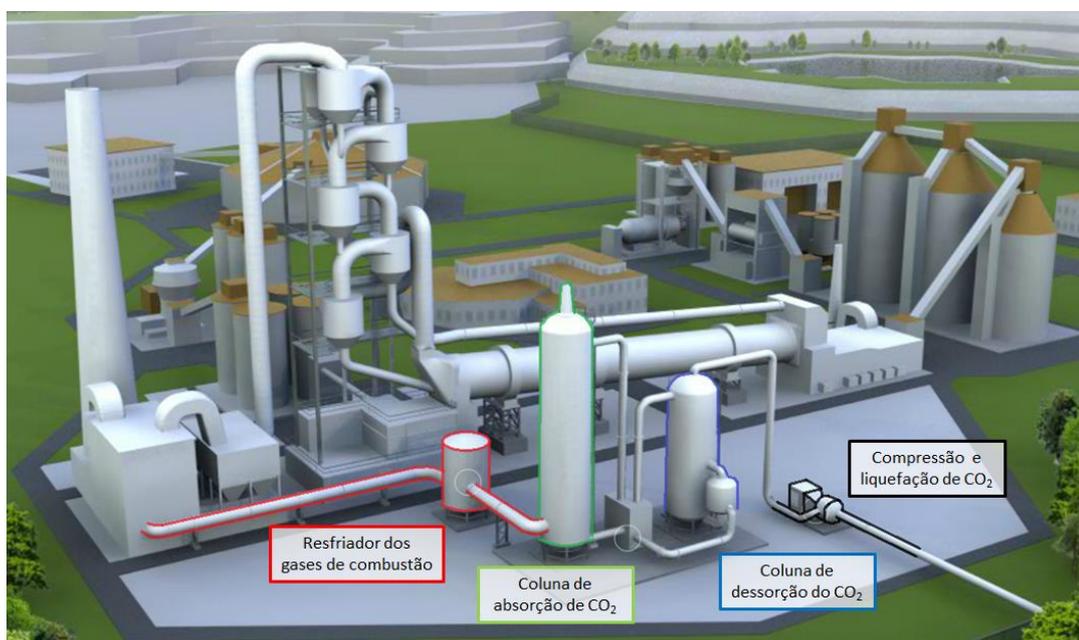


Figura 5.10 – Modelo de uma fábrica de cimento com sistema CCS de pós-combustão.

Fonte: Adaptado de ECRA, 2013.

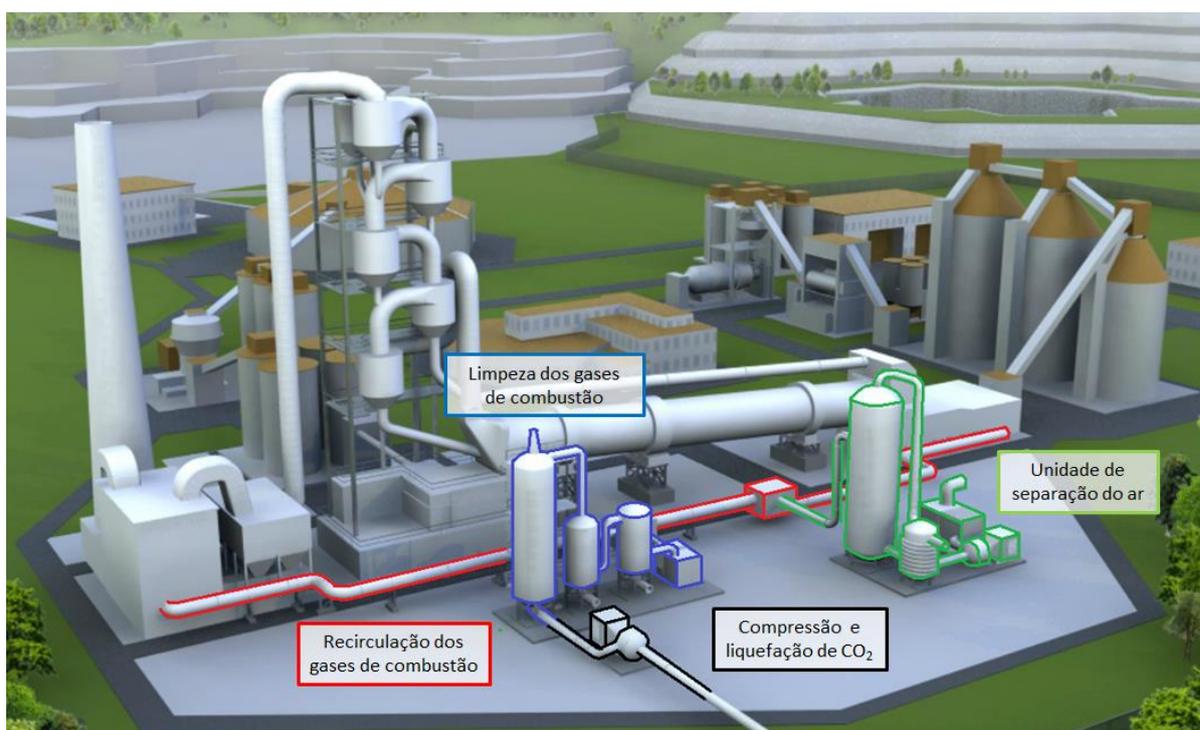


Figura 5.11 – Modelo de uma fábrica de cimento com sistema CCS de oxy-fuel.

Fonte: Adaptado de ECRA, 2013

A terceira e última etapa do processo de CCS é o armazenamento do CO_2 , onde ele é injetado em formações rochosas subterrâneas profundas, como antigos campos de petróleo e gás natural, formações salinas profundas e campos de petróleo em esgotamento. A Figura 5.12 apresenta quatro locais típicos para o armazenamento de CO_2 , que normalmente se encontram entre um a três quilômetros abaixo da superfície da Terra. Nesses locais, o dióxido de carbono será armazenado na fase líquida ou supercrítica.

Existem três mecanismos de armazenamento que ocorrem durante a injeção de dióxido de carbono no subsolo. Primeiramente, ocorre o mecanismo conhecido como armazenamento estrutural. Assim que o CO_2 é injetado, ele se move para cima até atingir uma camada da rocha impermeável, formando uma espécie de tampão que garante o armazenamento do gás com segurança. Durante a movimentação do CO_2 no interior da formação rochosa, uma parte do gás acaba sendo retido nos poros da rocha ficando ali armazenados. Esse mecanismo é conhecido como armazenamento residual.

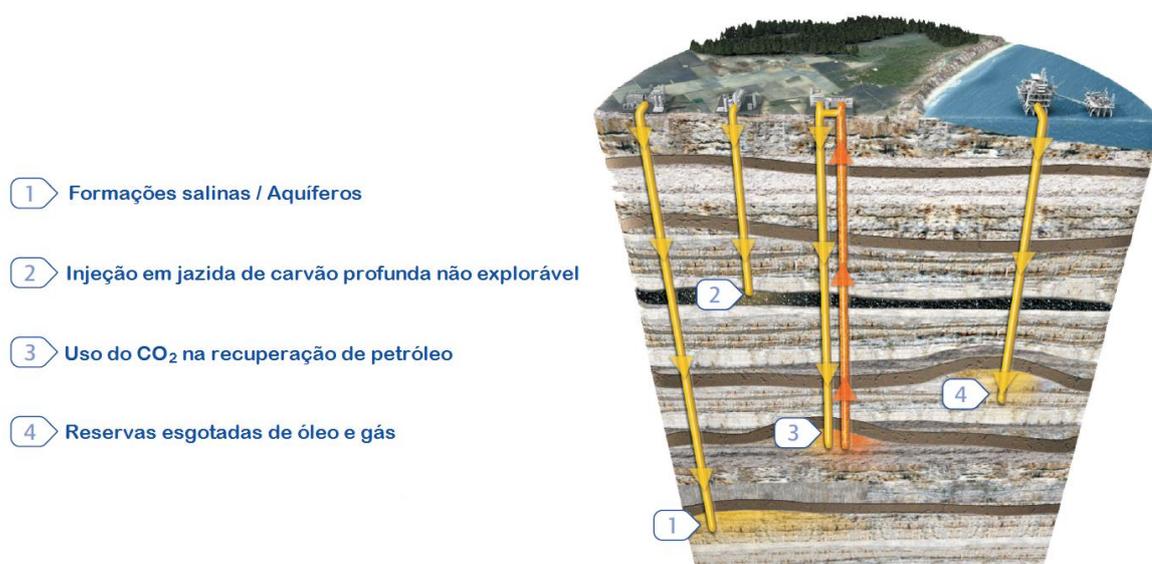


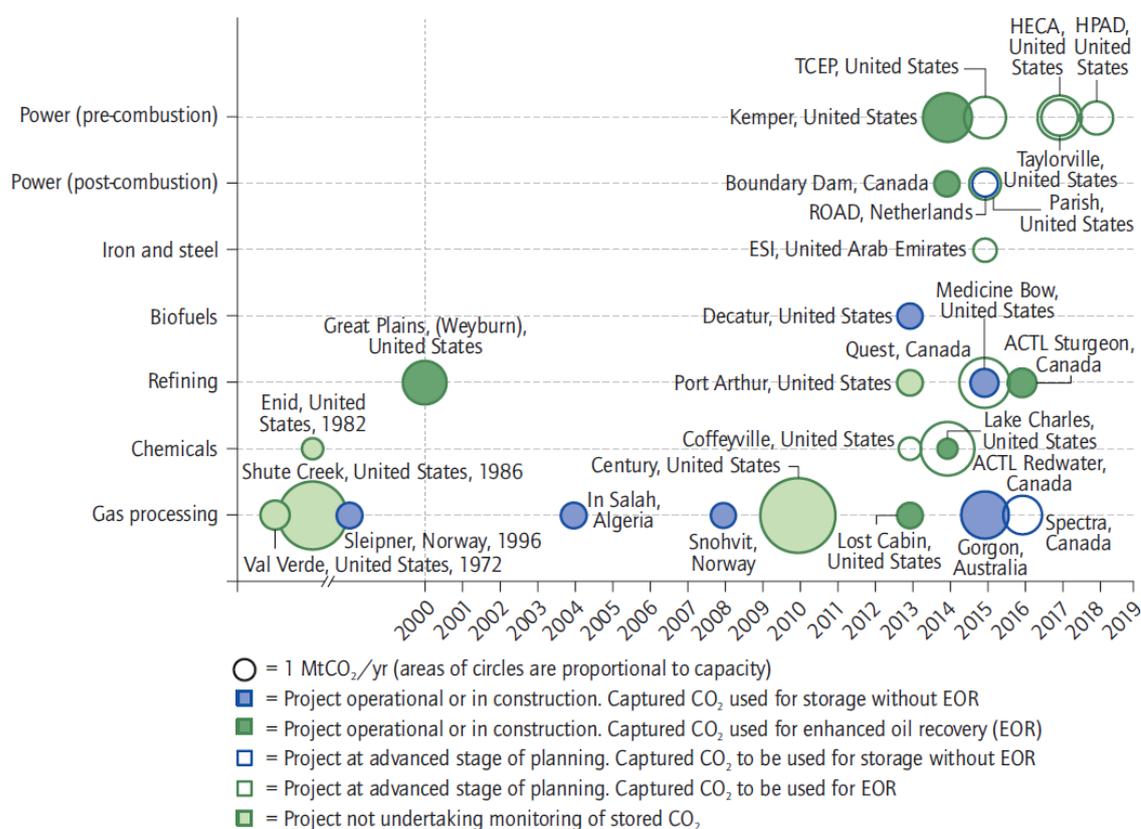
Figura 5.12 – Tipos de locais de armazenamento de CO₂.

Fonte: Adaptado de IEA, 2013.

Com o tempo, o CO₂ começa a dissolver-se na água salgada circundante. Como a água com CO₂ dissolvido é mais pesada que o resto da água ao redor, a água com CO₂ acaba por afundar, retendo o CO₂. Esse mecanismo é conhecido como armazenamento por dissolução. Finalmente, ocorre o armazenamento mineral, que consiste na reação do CO₂ dissolvido na água salgada com os minerais da rocha, ligando permanentemente o CO₂ na rocha.

Segundo o IEA (2013), atualmente existem 20 projetos de CCS em operação ou em estágios avançados de planejamento. A Figura 5.13 a seguir apresenta o estágio em que se encontram os projetos de captura e armazenamento de CO₂ ao redor do mundo.

Os desafios na aplicação dessa tecnologia em larga escala estão sendo atualmente testados, como se pode observar na Figura 5.13. Enquanto alguns componentes estão prontos para serem implantados, não há grande experiência na integração de todos em projetos de cadeia completa. Apesar disso, os maiores impedimentos para a implantação dessa tecnologia são a falta de uma legislação e de suporte econômico. Ademais, a ausência de suporte da opinião pública e o baixo entendimento dessa tecnologia dificultam a sua implantação em larga escala (IEA, 2013).



CAPÍTULO 6

LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

A seguir apresenta-se uma análise das legislações referentes ao licenciamento do coprocessamento de resíduos na indústria do cimento e aos seus limites de emissão de gases poluentes no âmbito federal e estadual. Apresentam-se também os limites máximos de emissão impostos pela União Europeia para fins de comparação.

6.1 LEGISLAÇÃO NACIONAL

No Brasil, a Resolução CONAMA 264, de 26 de agosto de 1999 é a legislação que rege os procedimentos, critérios e aspectos técnicos específicos do licenciamento ambiental para o coprocessamento de resíduos em fornos rotativos de clínquer, para a fabricação de cimento (Brasil, 1999b).

O licenciamento no Brasil para o coprocessamento é dado para um resíduo específico, levando em consideração a sua origem. Para obter a licença ambiental, a empresa deve entregar seis documentos para o Órgão Ambiental competente, sendo eles:

a) Estudo de Viabilidade de Queima – EVQ

O EVQ é um estudo contendo informações básicas sobre a empresa, o seu processo produtivo, as matérias-primas e os combustíveis utilizados, os equipamentos de controle de poluição e a caracterização quali-quantitativa dos resíduos a serem coprocessados.

b) Plano de Teste em Branco

Após a aprovação do EVQ, deve ser entregue o Plano de Teste em Branco. Nele irá constar a descrição do teste em branco que será feito, os equipamentos que serão utilizados entre outros parâmetros.

Segundo a Resolução CONAMA 264, de 26 de agosto de 1999, o teste em branco “é o conjunto de medições realizadas no forno em funcionamento normal, operando sem a alimentação de resíduos, para a avaliação das condições operacionais da Unidade de produção de clínquer e do atendimento às exigências técnicas fixadas pelo Órgão Ambiental” (Brasil, 1999b).

c) Relatório de Teste em Branco

Com o Plano de Teste em Branco aprovado, a empresa realiza o teste em branco e entrega para o Órgão Ambiental o Relatório de Teste em Branco. Ele apresenta os resultados do teste, contemplando os itens descritos no Plano.

d) Plano de Teste de Queima – PTQ

Após a aprovação do Relatório de Teste em Branco, a empresa deve entregar o Plano de Teste de Queima. Ele deve conter o objetivo do teste, o fluxograma do processo produtivo, a descrição dos equipamentos do forno, a descrição de cada resíduo que entrará no forno, a descrição do teste de queima que será realizado, entre outros parâmetros.

Segundo a Resolução CONAMA 264, de 26 de agosto de 1999, o teste de queima é o “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” (Brasil, 1999b). Fiscais acompanham o teste de queima e o controle, inspeção e transporte dos lotes de resíduos que serão queimados.

É importante ressaltar que a legislação federal não coloca um limite de taxa de alimentação do forno pelo resíduo (Brasil, 1999b). Sendo assim, cabe à empresa escolher a porcentagem de energia proveniente do resíduo de acordo com a composição e disponibilidade do mesmo. Esse dado deve estar presente no PTQ.

e) Relatório de Teste de Queima

Com o Plano de Teste de Queima aprovado, a empresa realiza o teste de queima e entrega ao o Órgão Ambiental o Relatório de Teste de Queima. Ele apresenta os resultados do teste, contemplando os itens descritos no Plano. Se aprovada, significa que a empresa esta apta a fazer o coprocessamento do resíduo.

f) Análise de Risco

Finalmente, deverá ser entregue pela empresa o Estudo de Análise de Risco. Nele estão descritas as etapas de transporte, armazenamento e processamento dos resíduos que serão coprocessados. Com este estudo aprovado, a empresa recebe do órgão ambiental responsável a autorização para coprocessar o resíduo.

Devem ser entregues junto com esses documentos um plano de atendimento a emergências e um plano de treinamento do pessoal envolvido com a operação das unidades de mistura, pré-condicionamento e coprocessamento dos resíduos. As unidades de mistura e pré-condicionamento de resíduos devem também ter uma licença ambiental específica para esta atividade. A Resolução CONAMA 264, de 26 de agosto de 1999 também contempla os critérios para o licenciamento dessas unidades (Brasil, 1999b).

Em relação aos limites de emissão de poluentes, a Resolução apresenta os limites máximos dos poluentes presentes na Tabela 6.1. Os limites de emissão do SO_x e NO_x devem ser estabelecidos pelos órgãos estaduais, devido às peculiaridades de cada região.

Tabela 6.1 – Limite máximo de emissão de poluentes.

Poluente	Limites Máximos de Emissão
Ácido Clorídrico (HCL)	1,8kg/h ou 99% de redução
Ácido Fluorídrico (HF)	5 mg/Nm ³ ¹
CO*	100 ppmv ¹
MP	70 mg/Nm ³ farinha seca ²
THC (expresso como propano)	20 ppmv ¹
Mercúrio (Hg)	0,05 mg/Nm ³ ¹
Chumbo (Pb)	0,35 mg/Nm ³ ¹
Cádmio (Cd)	0,10 mg/Nm ³ ¹
Tálio (Tl)	0,10 mg/Nm ³ ¹
(As+Be+Co+Ni+Se+Te)	1,4 mg/Nm ³ ¹
(As+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+Se +Sn+Te+Zn)	7,0 mg/Nm ³ ¹

¹ Corrigido a 7% de O₂ (base seca)

² Corrigido a 11% de O₂ (base seca)

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

Fonte: Adaptado de Brasil (1999)

Analisando essa legislação, é possível concluir que ainda existem uma série de falhas que permitem que as empresas coprocessem os resíduos de maneira inadequada sem infringir a lei. Como já foi mencionado, o licenciamento é feito analisando um resíduo individualmente. Sabe-se que nas cimenteiras dificilmente o resíduo será queimado sozinho. Ele será queimado junto com outros resíduos através da blindagem. Portanto, a legislação não contempla os novos produtos que podem ser formados devido às reações proveniente da mistura dos resíduos.

A Resolução supracitada dita que deve ser feito o controle das características dos resíduos sólidos que serão coprocessados, mas não define uma frequência mínima. Desse modo, não há um controle de que os resíduos queimados mantiveram ao longo de um período de tempo as mesmas composições e propriedades.

Finalmente, a legislação não determina a validade da licença ambiental para o coprocessamento de resíduos, deixando a cargo dos órgãos estaduais a escolha do prazo. Segundo a Resolução CONAMA n° 237, de 19 de dezembro de 1997, o prazo máximo de

validade para uma licença de operação é de 10 anos (Brasil, 1997). Atualmente, os órgãos ambientais estaduais estabelecem em torno de cinco anos o prazo de validade das licenças de operação.

6.2 LEGISLAÇÃO ESTADUAL

A seguir analisa-se a legislação vigente atual para o coprocessamento de resíduos da indústria do cimento nos estados de Minas Gerais e São Paulo. Esses estados são os principais polos cimenteiros do país. Eles possuem atualmente o maior número de fábricas, sendo quatorze em Minas Gerais e doze em São Paulo.

6.2.1 SÃO PAULO

No estado de São Paulo, a legislação referente ao coprocessamento é a Norma Técnica CETESB P4.263, de dezembro de 2003. Ela dispõe sobre os procedimentos para a utilização de resíduos em fornos de produção de clínquer (São Paulo, 2003).

A Norma CETESB P4.263/03 (São Paulo, 2003) libera a queima nos fornos de cimento de uma série de resíduos sem que seja necessário o licenciamento dos mesmos. São eles:

- Resíduos vegetais provenientes de atividade agrícola e da indústria de transformação de produtos alimentícios;
- resíduos vegetais fibrosos provenientes da produção de pasta virgem e de papel;
- resíduos de madeira, com exceção dos resíduos de madeira que possam conter compostos orgânicos halogenados ou metais pesados resultantes de tratamento com conservantes ou revestimento;
- coque de petróleo e coques residuais da gaseificação de carvão;
- briquetes de carvão e aqueles produzidos a partir de serragem;
- sucatas de metais ferrosos e não-ferrosos;
- resíduos de materiais têxteis classificados como não-perigosos;
- resíduos de obras de construção civil e demolição;

- resíduos de refratários, vidros, material têxtil, EPIs, borracha, cabos elétricos, plásticos, papel e papelão, óleos e graxas, com exceção daqueles passíveis de re-refino, gerados na própria fábrica de cimento.

Como na Resolução CONAMA 264, de 26 de agosto de 1999, o processo de licenciamento para a queima de cada resíduo no forno de cimento é longo, possuindo várias etapas (Brasil, 1999b). Sendo assim, a Norma CETESB P4.263/03 (São Paulo, 2003) facilita e promove a adoção do coprocessamento pelas indústrias de cimento do estado de São Paulo ao liberar alguns resíduos do processo de licenciamento.

O coprocessamento de pneus necessita de licenciamento no estado de São Paulo. Entretanto, a Norma CETESB P4.263/03 dispõe que para esse resíduo não é necessário a apresentação do EVQ nem do estudo de análise de riscos das instalações, facilitando o processo de licenciamento para esse resíduo (São Paulo, 2003).

Entretanto, para que um resíduo possa ser coprocessado como combustível, ele deve possuir um PCI igual ou superior a 11620 kJ/kg na base seca. O coprocessamento de resíduos com um PCI abaixo do imposto pela Norma CETESB P4.263/03 (São Paulo, 2003) deve ser estudado caso a caso. Para que um resíduo seja utilizado como matéria-prima secundária, a legislação estadual do estado de São Paulo não rege um limite com relação à PCI. O resíduo só deve apresentar uma composição química similar ao da matéria-prima utilizada pela fábrica de cimento.

Os limites de emissões máximas de efluentes na saída da chaminé, segundo a Norma CETESB P4.263/03 (São Paulo, 2003), são apresentados na Tabela 6.2.

Observa-se na Tabela 6.2, que os limites de emissão de material particulado, de monóxido de carbono e de THC permaneceram os mesmos com relação à Resolução CONAMA 264, de 26 de agosto de 1999 (Brasil, 1999b).

O cádmio e o tálio possuem um limite de 0,10 mg/Nm³ cada um na Resolução CONAMA 264, de 26 de agosto de 1999 (Brasil, 1999b). A CETESB impõe um limite de emissão de 0,05 mg/Nm³ para a soma das emissão desses dois metais pesados. Portanto, a

legislação do estado de São Paulo é mais restritiva com relação à emissão de metais pesados na atmosfera.

Tabela 6.2 – Concentrações máximas de emissão dos parâmetros segundo a Norma CETESB P4.263/03.

Parâmetro	Limites de Emissão *
MP	70 mg/Nm ³⁽¹⁾
CO**	100 ppmv ¹
SO _x	350 mg/Nm ³⁽²⁾
NO _x	800 mg/Nm ³⁽²⁾
HCL	10,0 mg/Nm ³⁽²⁾
HF	4,0 mg/Nm ³⁽²⁾
Cd + Tl	0,05 mg/Nm ³⁽²⁾
Hg	0,04 mg/Nm ³⁽²⁾
Pb	0,275 mg/Nm ³⁽²⁾
(As+Co+Ni+Se+Te+Be)	1,0 mg/Nm ³⁽²⁾
(As+Be+Co+Cr+Mn+Ni+Pb+Sb+Se+Sn+Te+Zn)	5,0 mg/Nm ³⁽²⁾
THC (expresso como propano)	20 ppmv
Dioxinas e furanos	0,1 ηg/Nm ³⁽¹⁾

⁽¹⁾ Corrigido a 11% de O₂ (base seca)

⁽²⁾ Corrigido a 10% de O₂ (base seca)

* Os valores são expressos nas condições normais de temperatura e pressão (0°C e 1 atm) na base seca.

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

Fonte: Adaptado de São Paulo, 2003.

Com relação à emissão de material particulado inorgânico, a Norma CETESB P4.263/03 (São Paulo, 2003) impõe um limite de emissão diferente do limite da Resolução CONAMA 264/99 (Brasil, 1999b). Na legislação nacional, a soma da emissão do arsênio, berílio, cobalto, cromo, cobre, manganês, níquel, chumbo, antimônio, selênio, telúrio e zinco não deve ultrapassar 7,0 mg/Nm³ a 7% de O₂ em base seca.

Na Norma CETESB P4.263/03 (São Paulo, 2003), o limite da emissão de material particulado inorgânico é expressa em base seca a 10% de O₂ livre, apresentando um

referencial diferente da legislação federal. Ademais, o limite máximo de emissão inclui a soma da emissão do arsênio, berílio, cobalto, cromo, manganês, níquel, chumbo, antimônio, selênio, telúrio e zinco. O cobre é excluído da soma.

6.2.2 MINAS GERAIS

Em Minas Gerais, a legislação mais recente sobre coprocessamento é a Deliberação Normativa COPAM nº 154, de 25 de agosto de 2010 (Minas Gerais, 2010). Antes dela, estava em vigor a Deliberação Normativa COPAM nº 026, de 28 de julho de 1998 (Minas Gerais, 1998).

A DN COPAM nº 154/2010 (Minas Gerais, 2010) apresenta muitas diferenças em relação a sua antecessora. Um novo conceito adicionado foi o de resíduo equivalente. Esses resíduos são aqueles que possuem concentrações de seus elementos constituintes iguais ou inferiores ao dos resíduos que já possuem licença de operação para serem coprocessados.

O agrupamento de resíduos similares no processo de licenciamento já era permitido na DN COPAM nº 26/98 (Minas Gerais, 1998). A grande diferença na nova norma é que esses resíduos poderão ser coprocessados sem necessitarem de uma nova licença, contanto que eles não ultrapassem o limite de emissão de efluentes presentes na DN COPAM nº 26/98 (Minas Gerais, 1998). Além disso, quando um resíduo tiver a sua licença revalidada, é necessário que a empresa contemple os resíduos equivalentes que ela já coprocessa. Com isso, as empresas terão mais facilidade para coprocessar os resíduos, pois nem todos precisarão passar pelo longo processo de licenciamento.

Uma mudança que irá contribuir para o aumento dos tipos de resíduos que podem ser coprocessados é do PCI do resíduo a ser queimado. Ele passou de 11730 kJ/kg para 8380 kJ/kg. Segundo o relatório de orientações para o coprocessamento de resíduos da GTZ/HOLCIM (2006), 8000 kJ/kg é o PCI considerado mínimo para o coprocessamento de um resíduo. Portanto, tecnicamente esse novo PCI mínimo é mais adequado, além de ampliar a gama de resíduos que poderão ser coprocessados.

A DN COPAM nº 154/10 (Minas Gerais, 2010) liberou a queima de resíduos domiciliares pré-tratados ou tratados, sendo o PCI mínimo desses resíduos de

aproximadamente 6200 kJ/kg, incentivando o coprocessamento de resíduos urbanos. Essa é uma mudança importante, pois resíduos domiciliares pré-tratados ou tratados que não podem ser reciclados e que possuem um PCI relativamente alto poderão passar pelo processo de reciclagem energética nos fornos de clínquer em vez de serem enviados para aterros sanitários, o que diminuiria a vida útil dos mesmos.

Ao contrário dos combustíveis alternativos, as matérias-primas secundárias sofreram maiores restrições na nova norma. Antigamente, a única restrição em relação aos resíduos que substituem a matéria-prima era o PCI mínimo, não havendo nenhuma restrição em relação a sua composição. A DN COPAM nº154/10 (Minas Gerais, 2010) impõe que somente resíduos que possuem uma concentração de Ca, Si, Al, Fe, F, S, K e/ou Na, superior a 45% em peso podem ser utilizados com matéria-prima secundária. Além disso, devem-se respeitar os limites máximos de emissão de efluentes.

Os teores máximos de entrada de metais no forno permanecem os mesmos. A grande diferença é que na norma antiga esses teores eram impostos para os resíduos a serem coprocessados. Na Resolução CONAMA 264, de 26 de agosto de 1999 (Brasil, 1999b) não existe esse limite de composição para entrada do forno, pois esses teores podem ser menores na hora da queima devido ao uso de misturas de combustíveis.

Levando isso em consideração, a DN COPAM nº 154/10 (Minas Gerais, 2010) impõe que os padrões de entrada no forno devem ser para a mistura de resíduos e não para o resíduo individualmente. Portanto, na nova norma a mistura de resíduos deverá atender aos padrões de entrada no forno, presentes na Tabela 6.3, e os limites de emissão da deliberação normativa.

Tabela 6.3 – Teores máximos de metais para entrada no forno e PCI mínimo referente à substituição de combustível

Parâmetros	Limites
Cádmio (Cd) + Mercúrio (Hg) + Tálho (Tl)	100 mg/kg
Arsênio (As) + Cobalto (Co) + Níquel (Ni) +	1.500 mg/kg
Antimônio (Sb) + Cromo (Cr) + Estanho (Sn)	5.800mg/kg
PCI	2.000 kcal/kg
	1.500 kcal/kg para resíduos sólidos urbanos

Fonte: Adaptado de Minas Gerais (2010)

Os limites de emissões máximas de efluentes na saída do forno, apresentados na Tabela 6.4, também sofreram algumas mudanças significativas da DN COPAM n° 26/98 (Minas Gerais, 1998) para a DN COPAM n° 154/2010 (Minas Gerais, 2010). A nova legislação propõe uma emissão de 50 mg/Nm^3 para as novas fábricas de cimento, exigindo uma maior eficiência dos equipamentos de retenção de material particulado, como os eletrofiltros e os filtros de manga. Para as fábricas já instaladas, o limite de emissão permanece sendo 70 mg/Nm^3 , igual ao da legislação federal.

O limite de emissão de NO_x também é diferente para as novas fábricas, sendo de 450 mg/Nm^3 . A DN COPAM n° 26/98 (Minas Gerais, 1998) impunha um limite de emissão de 560 mg/Nm^3 . Esse valor aumentou para as fábricas já instaladas, passando a ser de 760 mg/Nm^3 . Ademais, foi acrescentado à nova DN COPAM o limite de emissão do total de hidrocarbonetos, do tolueno, etilbenzeno, xileno e do benzeno.

Uma mudança inesperada foi a do limite de emissão de SO_x . Ele permanece sendo 280 mg/Nm^3 , exceto quando houver enxofre presente na constituição da matéria-prima. Nesse caso o limite aumenta consideravelmente, sendo 400 mg/Nm^3 para um teor de até 0,2% de enxofre na matéria-prima, 1200 mg/Nm^3 para um teor acima de 0,4% e entre 0,2% e 0,4%, deve-se calcular o teor sendo a fórmula apresentada pela Equação (6.1).

$$\text{Teor } \text{SO}_x = 400 \text{ mg/Nm}^3 + (\% \text{SO}_3 - 0,2) \times 4000 \text{ mg/Nm}^3 \quad (6.1)$$

Como supracitado, o calcário é a principal matéria-prima utilizada para a fabricação de cimento Portland e pode apresentar impurezas em sua composição, entre elas sulfetos e sulfatos. Com esses novos limites, calcário com alto teor de enxofre poderá ser utilizado no processo produtivo. Para a indústria de cimento essa mudança é positiva, pois aumenta os tipos de calcário que poderão ser utilizados, mas do ponto de vista ambiental e social, essa mudança irá trazer impactos ambientais negativos. Como visto no Capítulo 5, o SO_x é um dos principais componentes formadores da chuva ácida, além de ser prejudicial à saúde humana.

Com relação à emissão de material particulado inorgânico, a DN COPAM n° 154/2010 (Minas Gerais, 2010) impõe um limite de emissão diferente do limite da Resolução

CONAMA 264/99 (Brasil, 1999b). Na legislação nacional, a soma da emissão do arsênio, berílio, cobalto, cromo, cobre, manganês, níquel, chumbo, antimônio, selênio, telúrio e zinco não deve ultrapassar $7,0 \text{ mg/Nm}^3$ a 7% de O_2 em base seca.

Tabela 6.4 – Concentrações máximas de emissão dos parâmetros segundo a legislação regional DN COPAM n° 154 e a DN COPAM n° 26

Parâmetro	Concentrações	
	DN COPAM n° 154	DN COPAM n° 26
HCl	1,8 k/h ou 99% de remoção de HCl para resíduos que contenham mais de 0,5% de Cloreto	1,8 kg/h ou 99% de remoção de HCl para resíduos que contenham mais de 0,5% de Cloreto
HF	5 mg/Nm^3	5 mg/Nm^3
CO	$100 \text{ ppm}^{(1)}$	$100 \text{ ppm}^{(1)}$
SO _x - medido como SO ₂	280 mg/Nm^3 ⁽¹⁾ , exceto quando o enxofre for proveniente da matéria-prima. Nesses casos, o limite máximo se baseará no valor de SO _x , calculado da seguinte forma: Para um teor de até 0,2% de SO ₃ na farinha: 400 mg/Nm^3 , expresso como SO ₂ ; Para um teor entre 0,2% e 0,4% de SO ₃ na farinha, conforme a fórmula abaixo: $400 \text{ mg/Nm}^3 + (\% \text{SO}_3 - 0,2) \times 4000 \text{ mg/Nm}^3$, expresso como SO ₂ ; Para um teor acima de 0,4% de SO ₃ na farinha: 1.200 mg/Nm^3 , expresso como SO ₂ .	280 mg/Nm^3 ⁽¹⁾
NO _x - medido como NO ₂	450 mg/Nm^3 ⁽¹⁾ - Para fontes novas 730 mg/Nm^3 ⁽¹⁾ - Para fontes existentes *	560 mg/Nm^3 ⁽¹⁾
Material Particulado Total	50 mg/Nm^3 ⁽¹⁾ - Para fontes novas 70 mg/Nm^3 ⁽¹⁾ - Para fontes existentes	70 mg/Nm^3 ⁽¹⁾
THC	20 ppmv ⁽²⁾ , medido como propano	-
Tolueno, Etilbenzeno, Xileno	100 mg/Nm^3 , para fluxo de massa maior ou igual a 100 g/h (verificar TA Luft).	-
Benzeno	20 mg/Nm^3 , para fluxo de massa maior ou igual a 100 g/h (verificar TA Luft).	-

⁽¹⁾ Corrigido a 11% de O_2 (base seca)

⁽²⁾ Corrigido a 7% de O_2 (base seca)

* DE - 2000/76/EC

Fonte: Adaptado de Minas Gerais (2010) e Minas Gerais (1998).

Na DN COPAM n° 154/2010 (Minas Gerais, 2010), há dois grupos de materiais particulados inorgânicos que não devem ultrapassar $7,0 \text{ mg/Nm}^3$: a soma de arsênio, cobalto,

níquel, selênio, telúrio, antimônio, chumbo, cromo, cianetos, fluoretos, cobre, manganês, platina, paládio, ródio, vanádio, estanho e a soma de cádmio, mercúrio, tálio, antimônio, chumbo, cromo, cianetos, fluoretos, cobre, manganês, platina, paládio, ródio, vanádio, estanho.

Um dos metais excluídos da soma da DN COPAM n° 154/2010 (Minas Gerais, 2010) foi o zinco, um metal que pode ser emitido para a atmosfera em grandes quantidades, caso o coprocessamento do pneu não seja feito de forma correta, como já citado anteriormente. Portanto, a ausência de um limite de emissão para o zinco pode ser vista como um incentivo ao coprocessamento de resíduos que possuem alto teor de zinco em sua composição, sendo o pneu um resíduo já amplamente utilizado pela indústria cimenteira no Brasil para esse fim.

Portanto, observa-se que a DN COPAM n° 154/2010 (Minas Gerais, 2010) utiliza uma soma de metais diferentes da Resolução CONAMA 264/99 (Brasil, 1999b). Isso significa que a norma regional utiliza um padrão de emissão diferente da norma nacional, como ocorre com a legislação estadual de São Paulo, a Norma CETESB P4.263/03 (São Paulo, 2003).

Finalmente, observa-se que a DN COPAM n° 154/2010 (Minas Gerais, 2010) traz uma série de benefícios para a indústria do cimento em relação a sua deliberação normativa antecessora. Essas mudanças facilitam o coprocessamento e podem trazer benefícios econômicos para esse setor. Mas o aumento dos limites de emissões terão impactos negativos para o meio ambiente e a sociedade, além de representar um retrocesso na legislação ambiental do estado. Limites de emissão de efluentes devem permanecer os mesmos ou tornarem-se mais baixos, a fim de incentivar as indústrias a implantar novas tecnologias que diminuam o impacto ambiental causado pelo processo produtivo.

6.3 LEGISLAÇÃO EUROPEIA

A legislação europeia referente à incineração de resíduos, incluindo o coprocessamento em fábricas de cimento, é a Diretiva 2000/76/EC de 28 de dezembro de 2000 (EC, 2000).

Segundo a Comissão Europeia (2010), essa diretiva tem como objetivo diminuir ao máximo possível os impactos ambientais negativos causados pela incineração e pelo coprocessamento.

Com relação à emissão de poluentes na atmosfera pelo coprocessamento, a Comissão Europeia pode considerar que seu objetivo foi cumprido. Como se pode observar na Tabela 8.5, os limites de emissão de poluentes são extremamente baixos comparados com a legislação brasileira, mesmo se considerar que na legislação europeia o ajuste é feito com 10% de O₂ livre.

Os limites de emissão apresentados na Tabela 6.5 são calculados nas seguintes condições: 273K de temperatura, 101,3 kPa de pressão e 10% de O₂ livre em via seca.

Além dos limites de emissão de poluentes, a diretiva europeia impõe limites de emissão de substâncias poluentes na água resultante do tratamento dos gases de exaustão. A diretiva europeia determina somente as obrigações mínimas para o coprocessamento, sendo que cada país participante da União Europeia deve ter uma legislação mais detalhada sobre o coprocessamento em fornos de clínquer, sem entrar em conflito com a Diretiva 2000/76/EC de 28 de dezembro de 2000 (EC, 2000).

Tabela 6.5 – Limites da emissão total de poluentes no coprocessamento, em mg/m³

Poluente	Concentração
Material particulado	30
HCl	10
HF	1
NO _x para plantas existentes	800
NO _x para plantas novas	500
Cd + Tl	0,05
Hg	0,05
Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu +	0,5
Dioxinas e furanos	0,1
SO ₂	50
TOC - Carbono Orgânico Total	10

Fonte: Adaptado de EC (2000).

CAPÍTULO 7

ANÁLISE DA EMISSÃO DE POLUENTES GASOSOS

7.1 INTRODUÇÃO

A análise da emissão dos gases poluentes NO_2 e CO_2 foi feita utilizando como cenário base a fábrica de cimento que disponibilizou as amostras de farinha. Essa cimenteira é composta de pré-aquecedor, pré-calcinador e forno rotativo de clínquer.

Os dados da composição química da farinha utilizada no experimento laboratorial foram disponibilizados pela empresa. A partir desses valores da composição das amostras foi calculada a sua composição final através de uma média aritmética. Os dados da composição da farinha e da média aritmética encontram-se na Tabela A.1 do Anexo A.

A soma total do peso em porcentagem dos componentes da farinha foi de 64,16%. Sendo assim, foi necessário fazer um ajuste para que a soma total seja de 100%. A Tabela 7.1 apresenta a composição inicial da farinha ajustada.

Tabela 7.1 – Composição química da farinha.

Composição da Farinha (%)							
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
67,12905	21,00998	5,40835	3,41334	1,57419	0,40524	0,10910	0,95075

7.2 CARACTERIZAÇÃO DA FARINHA

Conhecendo a composição inicial da farinha, é possível calcular os módulos de controle da mistura com o propósito de caracterizá-la. Sendo assim, calculou-se o fator de saturação de cal, o módulo de sílica e o módulo de alumina a partir das Equações (4.9), (4.10) e (4.11), respectivamente. Os cálculos dos módulos de controle e os posteriores foram efetuados a partir da composição química média das amostras de farinha, como apresentado na Tabela 7.1.

Os cálculos do fator de saturação de cal (FSC), do módulo de sílica (MS) e do módulo de alumina (MA) são apresentados a seguir.

$$FSC = \frac{67,13}{2,8 \cdot 21,01 + 1,1 \cdot 5,41 + 0,7 \cdot 3,41} = 1,00$$

$$MS = \frac{21,01}{5,41 + 3,41} = 2,38$$

$$MA = \frac{5,41}{3,41} = 1,59$$

A Tabela 7.2 apresenta os resultados dos cálculos dos módulos de controle.

Tabela 7.2 – Módulos de controle da mistura da amostra de farinha.

Módulos de Controle da Mistura	
FSC	1,00
MS	2,38
MA	1,59

Os valores do fator de saturação de cal, do módulo de sílica e do módulo de alumina da amostra de farinha encontram-se dentro dos valores aceitáveis pela literatura (Taylor, 1990; Silva, 1994). Como visto anteriormente, um valor próximo ou igual a 1,00 para o fator de saturação de cal significa que a quantidade de cal livre que estará presente no clínquer é aceitável. Os valores do módulo de sílica e do módulo de alumina da amostra da farinha indicam que a temperatura de clinquerização será em torno de 1360°C.

7.3 FORMAÇÃO DOS EFLUENTES GASOSOS

A formação de efluentes gasosos em uma fábrica de cimento pode variar consideravelmente dependendo da mistura de combustíveis utilizado. Sendo assim, analisou-se a formação de efluentes gasosos utilizando cinco misturas de combustíveis distintos, conhecidas na indústria do cimento como blends. No primeiro blend é utilizada uma mistura de combustíveis de coque de petróleo verde da Petrobrás com carvão mineral colombiano. Nos outros quatro blends foi adicionada uma porcentagem de raspas de pneus na mistura com o propósito de substituir o carvão durante a queima. A Tabela 7.3 apresenta as porcentagens dos combustíveis utilizados em cada blend.

Tabela 7.3 – Composição dos blends

Blend	Porcentagem do Combustível (%)		
	Coque de Petróleo Verde	Carvão Mineral Colombiano	Raspas de Pneu
1	70	30	0
2	70	25	5
3	70	20	10
4	70	15	15
5	70	10	20

A escolha dos combustíveis que compõe o blend foi baseada nos principais combustíveis utilizados atualmente pela indústria de cimento nacional. A Tabela 7.4 apresenta a composição química dos três combustíveis utilizados nessa análise e o seu respectivo PCI.

Tabela 7.4 – Composição química elementar e PCI individual dos combustíveis, em % de peso

Composição do combustível (%)	Coque	Carvão Mineral	Raspa de Pneu
Carbono	91,95	74,61	72,30
Hidrogênio	3,63	4,88	7,10
Enxofre	0,79	0,59	1,54
Oxigênio	0,89	9,51	5,00
Nitrogênio	2,63	1,46	0,36
Água	0,00	4,55	0,00
Cinzas	0,11	4,40	13,70
Voláteis	10,09	0,00	61,70
PCI (kJ/kg)	35946	29168	33650

O coque de petróleo verde da Petrobrás é amplamente utilizado pela indústria cimenteira nacional, pois possui um baixo teor de enxofre. Devido o alto teor de cinzas do carvão brasileiro, é necessário que a indústria de cimento utilize o carvão importado colombiano. Apesar de ter um custo mais elevado, ele possui também um baixo teor de enxofre em sua composição. Como combustível alternativo foi utilizado as raspas de pneu, que são disponibilizadas gratuitamente pela indústria de pneumáticos para que a indústria de cimento dê uma destinação adequada para esse passivo ambiental. É importante ressaltar que a indústria cimenteira possui atualmente uma margem de lucro baixa devido ao alto custo para a fabricação do cimento. O uso de combustíveis alternativos pode diminuir consideravelmente o gasto dessa indústria com combustíveis fósseis, dependendo da taxa de substituição.

O cálculo da formação dos efluentes gasosos é iniciado com a análise estequiométrica da queima dos combustíveis. Sendo assim, foi considerado que 40% da energia necessária para a produção de clínquer é consumida no forno rotativo e 60% dessa energia é consumida no pré-calcinador, como se pode observar na Figura 7.1.

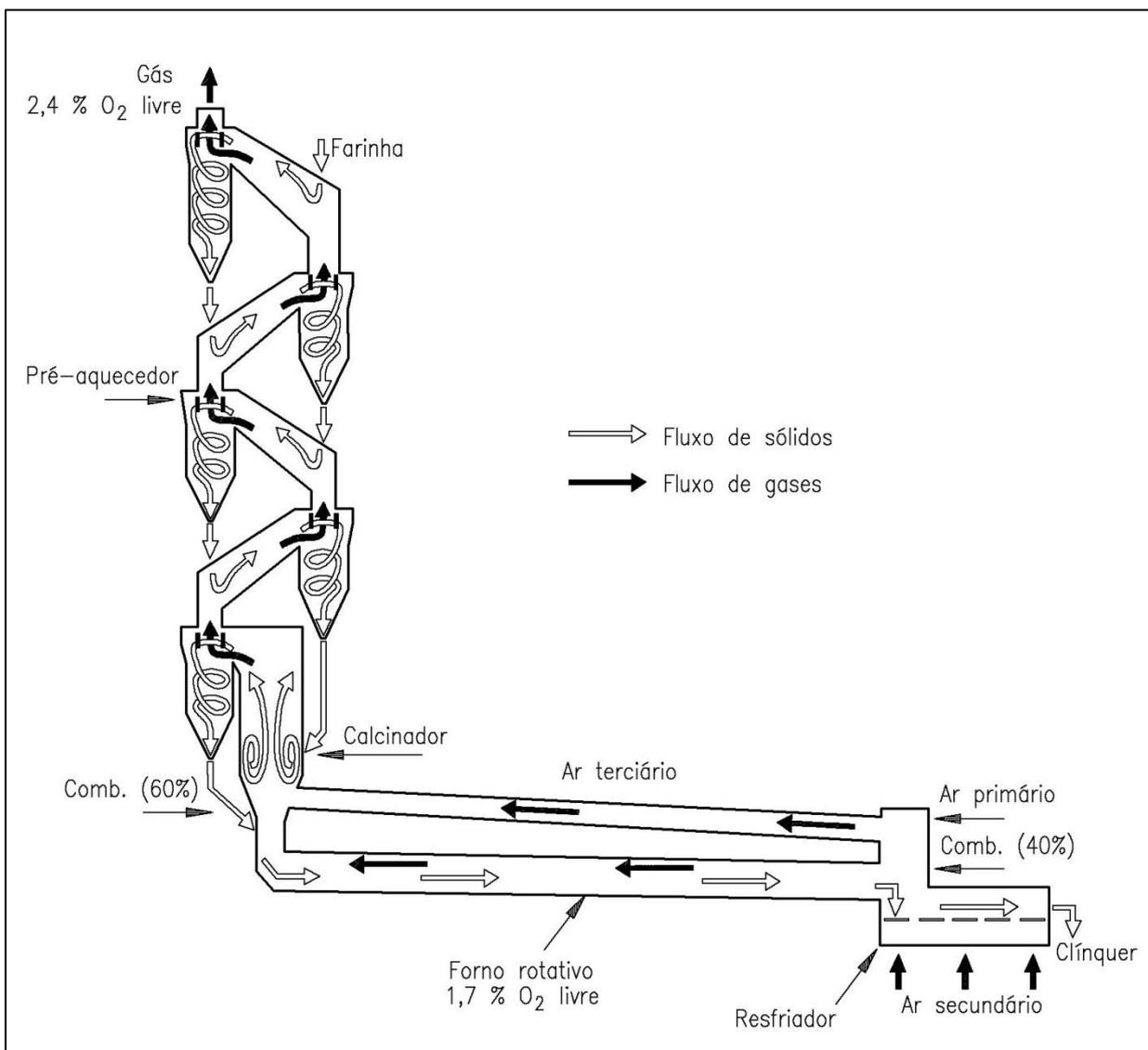


Figura 7.1 – Diagrama de blocos do processo da queima de combustíveis para produção de clínquer

O sistema é composto de um pré-aquecedor de quatro estágios, pré-calcinador, forno rotativo de clínquer e resfriador. Considera-se que o processo de produção do clínquer ocorre em via seca.

Nesse cenário, os gases de exaustão do resfriador são utilizados para fornecer calor no pré-calcinador. A queima é feita com 1,7% de oxigênio livre no forno e com 2,4% de oxigênio livre no pré-calcinador. Além disso, considerou-se que as raspas de pneu são injetadas apenas no pré-calcinador.

Primeiramente, calcula-se a vazão mássica de cada combustível no pré-calcinador e no forno. A vazão mássica representa a quantidade em quilos que deverá ser queimada por segundo de cada combustível para produzir a quantidade de clínquer estimada, que neste caso é de 41,22 kg por segundo. Esse valor foi estimado a partir da produção atual da fábrica de cimento que forneceu a farinha para os experimentos laboratoriais, que é de 1,3 milhões de toneladas por ano. O cálculo é apresentado a seguir.

$$\dot{m} = \frac{1300000 \times 1000}{365 \times 24 \times 60 \times 60} = 41,22 \text{ kg de clínquer/s}$$

Os cálculos da vazão mássica dos combustíveis para os cinco blends encontram-se a seguir. Primeiramente, calculou-se o consumo específico de combustível no pré-calcinador e no forno rotativo por meio das Equações (7.1) e (7.2), respectivamente.

$$cec_{calc} = cec \times comb_{calc} \quad (7.1)$$

$$cec_{forno} = cec \times comb_{forno} \quad (7.2)$$

Sendo cec = consumo específico de combustível = 3150 kJ/kg de clínquer

$$comb_{calc} = \text{quantidade de combustível injetado no pré-calcinador} = 0,6$$

$$comb_{forno} = \text{quantidade de combustível injetado no forno:} = 0,4$$

Substituindo os valores nas Equações (7.1) e (7.2), obtêm-se o consumo específico de combustível no pré-calcinado e no forno como demonstrado a seguir.

$$cec_{calc} = 3150 \times 0,6 = 1890 \text{ kJ/kg de clínquer}$$

$$cec_{forno} = 3150 \times 0,4 = 1260 \text{ kJ/kg de clínquer}$$

Para o cálculo da vazão mássica do combustível no pré-calcinador e no forno é necessário antes calcular o calor específico e a vazão de calor do combustível em cada local utilizando as Equações (7.3) e (7.4), respectivamente.

$$cec_{comb} = cec \times comb_{\%} \quad (7.3)$$

Sendo: cec_{comb} = calor específico do combustível

$comb\%$ = porcentagem de combustível injetado no local

$$calor_{comb} = cec_{local} \times vm_{clq} \quad (7.4)$$

Sendo: $calor_{comb}$ = vazão de calor do combustível

cec_{local} = consumo específico de combustível no local (cec_{2calc} ou cec_{forno})

vm_{clq} = Vazão mássica de clínquer = 41,22 kg/s

As vazões mássicas de combustível no pré-calcinador e no forno rotativo foram calculadas através da Equação (7.5) a seguir.

$$vm_{comb} = \frac{calor_{comb}}{PCI_{comb}} \quad (7.5)$$

Sendo: vm_{comb} = vazão mássica do combustível

PCI_{comb} = poder calorífico inferior do combustível

Para os blends 2, 3, 4 e 5, calculou-se primeiramente o calor específico da raspa de pneu no pré-calcinador. Esse calor específico foi calculado em função do consumo específico total de combustível (cec). A partir dele foi calculado o consumo específico da mistura de carvão com coque no pré-calcinador através da Equação (7.6) abaixo.

$$cec_{2calc} = cec_{calc} - cec_{pneu} \quad (7.6)$$

O calor específico da raspa de pneu encontrado para cada blend e o consumo específico da mistura de carvão com coque no calcinador encontra-se na Tabela 7.5.

Tabela 7.5– Calor específico das raspas de pneu.

Blend	Calor Específico (kJ/kg)	Consumo específico do mix de coque com carvão (kJ/kg)
1	0,0	1890,0
2	157,5	1732,5
3	315,0	1575,0
4	472,5	1417,5
5	630,0	1260,0

Para calcular a vazão mássica do carvão e do coque primeiramente deve-se calcular a percentagem de injeção de cada um utilizando as Equações (7.7), (7.8) e (7.9) apresentadas a seguir. Para o forno e o pré-calcinador o cálculo da percentagem é o mesmo. Os valores encontrados para a percentagem de injeção de cada combustível estão na Tabela 7.6 a seguir.

$$MIX = moinha + coque = 0,5 + 0,3 = 0,8 \quad (7.7)$$

$$\%moinha = \frac{moinha}{MIX} \quad (7.8)$$

$$\%coque = \frac{coque}{MIX} \quad (7.9)$$

Tabela 7.6 – Percentagem da quantidade de combustível injetado.

Blend	Porcentagem de injeção do combustível				
	1	2	3	4	5
Coque Verde	0,700	0,737	0,778	0,824	0,875
Carvão Colombiano	0,300	0,263	0,222	0,176	0,125
Raspa de pneu	0,000	0,050	0,100	0,150	0,200

Os resultados dos cálculos da vazão mássica dos combustíveis para o pré-calcinador e o forno encontram-se nas Tabelas 7.7 e 7.8, respectivamente.

Tabela 7.7– Resultados dos cálculos da vazão mássica dos combustíveis para o pré-calcinador

PRÉ-CALCINADOR					
Blend	Combustível	Porcentagem (%)	Calor específico (kJ/kg)	Vazão de calor (kJ/s)	Vazão mássica (kg/s)
1	Coque	70,0	1323,00	54537,67	1,5172
	Carvão	30,0	567,00	23373,29	0,8013
	Raspa de pneu	0,0	0,00	0,00	0,0000
2	Coque	73,7	1276,58	52624,07	1,4640
	Carvão	26,3	455,92	18794,31	0,6443
	Raspa de pneu	5,0	157,50	6492,58	0,1929
3	Coque	77,8	1225,00	50497,83	1,4048
	Carvão	22,2	350,00	14427,96	0,4947
	Raspa de pneu	10,0	315,00	12985,16	0,3859
4	Coque	82,35	1167,35	48121,47	1,3387
	Carvão	17,65	250,15	10311,74	0,3535
	Raspa de pneu	15,00	472,50	19477,74	0,5788
5	Coque	87,5	1102,50	45448,06	1,2643
	Carvão	12,5	157,50	6492,58	0,2226
	Raspa de pneu	20,0	630,00	25970,32	0,7718

Tabela 7.8– Resultados dos cálculos da vazão mássica dos combustíveis para o forno

FORNO ROTATIVO					
Blend	Combustível	Porcentagem (%)	Calor específico (kJ/kg)	Vazão de calor (kJ/s)	Vazão mássica (kg/s)
1	Coque	70,0	882,00	36358,45	1,0115
	Carvão	30,0	378,00	15582,19	0,5342
2	Coque	73,7	928,42	38272,05	1,0648
	Carvão	26,3	331,58	13668,59	0,4686
3	Coque	77,8	980,00	40398,27	1,1239
	Carvão	22,2	280,00	11542,36	0,3957
4	Coque	82,35	1037,65	42774,64	1,1900
	Carvão	17,65	222,35	9165,99	0,3142
5	Coque	87,5	1102,50	45448,06	1,2643
	Carvão	12,5	157,50	6492,58	0,2226

Conhecendo a vazão mássica dos combustíveis e a composição química elementar de cada um, é possível calcular quanto de cada componente químico em kmol/s irá entrar no forno e no calcinador. Para o cálculo da quantidade de componentes químicos proveniente de cada combustível no forno e no calcinador foi utilizada a Equação (7.10) a seguir:

$$Comp = \frac{vm_{comb} \times CQ}{P_m \times 100} \quad (7.10)$$

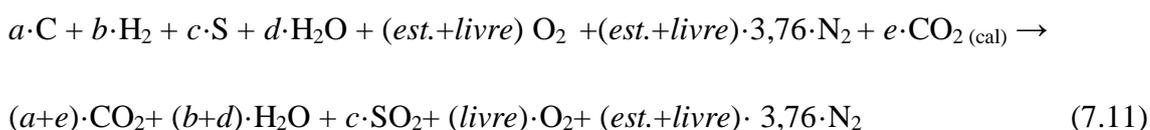
Sendo: $Comp$ = vazão do componente químico em kmol/s

CQ = composição química inicial do combustível em porcentagem

P_m = peso molecular

Os resultados da composição química para cada blend são apresentados na Tabela 7.9.

A seguir, foi calculada a equação estequiométrica no forno rotativo de clínquer com 1,7% de O_2 livre. É importante ressaltar que o CO_2 que é liberado no forno rotativo de clínquer é proveniente do carbono presente nos combustíveis e de 10% da calcinação que ocorre dentro do forno. A reação dos compostos dos combustíveis com o ar durante a queima é representada pela Equação (7.11).



O O_2 e o N_2 estequiométricos foram calculados utilizando as Equações (7.12) e (7.13), respectivamente.

$$O_{2_{est}} = a C + \frac{d \cdot H_2O}{2} + c S - d H_2O \quad (7.12)$$

$$N_{2_{est}} = 3,76 \times O_{2_{est}} \quad (7.13)$$

Sendo $O_{2_{est}}$ = oxigênio estequiométrico

$N_{2_{est}}$ = nitrogênio estequiométrico.

Tabela 7.9 – Quantidade dos componentes químicos, provenientes do combustível, em kmol/s

Blend	Composto	Pm	FORNO			CALCINADOR			
			Coque	Carvão	Total	Coque	Carvão	Raspa de pneu	Total
1	Carbono	12	0,07750	0,03322	0,11072	0,11626	0,04982	0,00000	0,16608
	Hidrogênio	2	0,01836	0,01304	0,03139	0,02754	0,01955	0,00000	0,04709
	Enxofre	32	0,00025	0,00010	0,00035	0,00037	0,00015	0,00000	0,00052
	Oxigênio	32	0,00028	0,00159	0,00187	0,00042	0,00238	0,00000	0,00280
	Nitrogênio	28	0,00095	0,00028	0,00123	0,00143	0,00042	0,00000	0,00184
	Água	18	0,00000	0,00135	0,00135	0,00000	0,00203	0,00000	0,00203
2	Carbono	12	0,081583	0,029136	0,110720	0,112177	0,040062	0,011625	0,163864
	Hidrogênio	2	0,019324	0,011434	0,030759	0,026571	0,015722	0,006849	0,049143
	Enxofre	32	0,000263	0,000086	0,000349	0,000361	0,000119	0,000093	0,000573
	Oxigênio	32	0,000296	0,001393	0,001689	0,000407	0,001915	0,000301	0,002624
	Nitrogênio	28	0,001000	0,000244	0,001244	0,001375	0,000336	0,000025	0,001736
	Água	18	0,000000	0,001185	0,001185	0,000000	0,001629	0,000000	0,001629
3	Carbono	12	0,08612	0,02460	0,11072	0,10764	0,03075	0,02325	0,16165
	Hidrogênio	2	0,02040	0,00966	0,03005	0,02550	0,01207	0,01370	0,05127
	Enxofre	32	0,00028	0,00007	0,00035	0,00035	0,00009	0,00019	0,00062
	Oxigênio	32	0,00031	0,00118	0,00149	0,00039	0,00147	0,00060	0,00246
	Nitrogênio	28	0,00106	0,00021	0,00126	0,00132	0,00026	0,00005	0,00163
	Água	18	0,00000	0,00100	0,00100	0,00000	0,00125	0,00000	0,00125
4	Carbono	12	0,09118	0,01954	0,11072	0,10258	0,02198	0,03487	0,15943
	Hidrogênio	2	0,02160	0,00767	0,02927	0,02430	0,00863	0,02055	0,05347
	Enxofre	32	0,00029	0,00006	0,00035	0,00033	0,00007	0,00028	0,00067
	Oxigênio	32	0,00033	0,00093	0,00126	0,00037	0,00105	0,00090	0,00233
	Nitrogênio	28	0,00112	0,00016	0,00128	0,00126	0,00018	0,00007	0,00152
	Água	18	0,00000	0,00079	0,00079	0,00000	0,00089	0,00000	0,00089
5	Carbono	12	0,09688	0,01384	0,11072	0,09688	0,01384	0,04650	0,15722
	Hidrogênio	2	0,02295	0,00543	0,02838	0,02295	0,00543	0,02740	0,05578
	Enxofre	32	0,00031	0,00004	0,00035	0,00031	0,00004	0,00037	0,00072
	Oxigênio	32	0,00035	0,00066	0,00101	0,00035	0,00066	0,00121	0,00222
	Nitrogênio	28	0,00119	0,00012	0,00130	0,00119	0,00012	0,00010	0,00140
	Água	18	0,00000	0,00056	0,00056	0,00000	0,00056	0,00000	0,00056

O O_2 livre e o N_2 livre foram calculados utilizando as Equações (7.14) e (7.15), respectivamente. A água não foi considerada para o cálculo de O_2 livre devido ao processo ocorrer em via seca.

$$O_{2_{livre}} = \frac{O_{2_{livre}}}{(n_T - n_{H_2O}) + O_{2_{livre}} + (3,76 \times O_{2_{livre}})} \quad (7.14)$$

Sendo: n_T = vazão molar dos gases em kmol/s

n_{H_2O} = vazão molar da água em kmol/s

$O_{2_{livre}}$ = oxigênio livre

$$N_{2_{livre}} = 3,76 \times O_{2_{livre}} \quad (7.15)$$

Sendo $N_{2_{livre}}$ = nitrogênio livre.

Portanto, calculou-se a quantidade de O_2 e de N_2 estequiométricos e livres no forno rotativo de clínquer para cada blend utilizando as Equações (7.12), (7.13), (7.14) e (7.15), respectivamente. Os cálculos são apresentados a seguir.

Blend 1:

$$O_{2_{est}} = 0,11072 + \left(\frac{0,03139}{2}\right) + 0,00035 - 0,00187 = 0,12490 \text{ kmol/s}$$

$$N_{2_{est}} = 3,76 \times 0,12490 = 0,46961 \text{ kmol/s}$$

$$0,017 = \frac{O_{2_{livre}}}{0,11072 + 0,00035 + 0,04986 + 0,00123 + 0,46961 + (4,76 \times O_{2_{livre}})}$$

$$O_{2_{livre}} = 0,01169 \text{ kmol/s}$$

$$N_{2_{livre}} = 3,76 \times 0,01169 = 0,04394 \text{ kmol/s}$$

Blend 2:

$$O_{2_{est}} = 0,11072 + \left(\frac{0,03076}{2}\right) + 0,00035 - 0,00169 = 0,12476 \text{ kmol/s}$$

$$N_{2_{est}} = 3,76 \times 0,12476 = 0,46910 \text{ kmol/s}$$

$$0,017 = \frac{O_{2_{livre}}}{0,11072 + 0,00035 + 0,04986 + 0,00124 + 0,46910 + (4,76 \times O_{2_{livre}})}$$

$$O_{2_{livre}} = 0,01168 \text{ kmol/s}$$

$$N_{2_{livre}} = 3,76 \times 0,01168 = 0,04390 \text{ kmol/s}$$

Blend 3:

$$O_{2_{est}} = 0,11072 + \left(\frac{0,03005}{2}\right) + 0,00035 - 0,00169 = 0,12461 \text{ kmol/s}$$

$$N_{2_{est}} = 3,76 \times 0,12461 = 0,46853 \text{ kmol/s}$$

$$0,017 = \frac{O_{2_{livre}}}{0,11072 + 0,00035 + 0,04986 + 0,00126 + 0,46853 + (4,76 \times O_{2_{livre}})}$$

$$O_{2_{livre}} = 0,01167 \text{ kmol/s}$$

$$N_{2_{livre}} = 3,76 \times 0,01167 = 0,04386 \text{ kmol/s}$$

Blend 4:

$$O_{2_{est}} = 0,11072 + \left(\frac{0,02927}{2}\right) + 0,00035 - 0,00126 = 0,1244 \text{ kmol/s}$$

$$N_{2_{est}} = 3,76 \times 0,12444 = 0,46789 \text{ kmol/s}$$

$$0,017 = \frac{O_{2_{livre}}}{0,11072 + 0,00035 + 0,04986 + 0,00128 + 0,46789 + (4,76 \times O_{2_{livre}})}$$

$$O_{2_{livre}} = 0,01165 \text{ kmol/s}$$

$$N_{2_{livre}} = 3,76 \times 0,01165 = 0,04382 \text{ kmol/s}$$

Blend 5:

$$O_{2_{est}} = 0,11072 + \left(\frac{0,02838}{2}\right) + 0,00035 - 0,00101 = 0,12425 \text{ kmol/s}$$

$$N_{2_{est}} = 3,76 \times 0,12425 = 0,46718 \text{ kmol/s}$$

$$0,017 = \frac{O_{2_{livre}}}{0,11072 + 0,00035 + 0,04986 + 0,00130 + 0,46719 + (4,76 \times O_{2_{livre}})}$$

$$O_{2_{livre}} = 0,01164 \text{ kmol/s}$$

$$N_{2_{livre}} = 3,76 \times 0,01164 = 0,04377 \text{ kmol/s}$$

Utilizando a Equação (7.11) e conhecendo a quantidade de oxigênio e nitrogênio estequiométrico e livre de cada blend, calculou-se com o auxílio do Excel® os produtos gasosos da queima dos combustíveis no forno rotativo de clínquer. Na Tabela 7.10 a seguir são apresentados os reagentes e os produtos das reações de queima no forno dos cinco blends de combustível.

O próximo passo foi o cálculo da equação estequiométrica dos efluentes gasosos no pré-calcinador com 2,4% de O₂ livre. Nesse balanceamento, o O₂ livre juntamente com todos os produtos gasosos provenientes do forno entram como reagentes, pois eles estão presentes nos gases de exaustão que são encaminhados para o pré-calcinador. O CO₂ resultante de 90% da calcinação entra como produto no balanceamento.

A Equação (7.11) é utilizada também para representar a formação de efluentes gasosos no pré-calcinador, sendo necessário apenas acrescentar os produtos do gás de exaustão provenientes do forno rotativo.

Novamente, para o cálculo do O₂ e de N₂ estequiométrico e livre foi utilizadas as Equações (7.12), (7.13), (7.14) e (7.15). Os cálculos da formação dos efluentes gasosos no pré-calcinador para os cinco blends são apresentados posteriormente à Tabela 7.10

Tabela 7.10 – Reagentes e produtos provenientes da queima dos combustíveis no forno em kmol/s.

B L E N D	REAGENTES									
	C	H ₂	S	O ₂	N ₂	H ₂ O	O ₂		N ₂	
							Est.	Livre	Est.	Livre
1	0,11072	0,03139	0,00035	0,00187	0,00123	0,00135	0,12490	0,01169	0,46961	0,04394
2	0,11072	0,03076	0,00035	0,00169	0,00124	0,00118	0,12476	0,01168	0,46910	0,04390
3	0,11072	0,03005	0,00035	0,00149	0,00126	0,00100	0,12461	0,01167	0,46853	0,04386
4	0,11072	0,02927	0,00035	0,00126	0,00128	0,00079	0,12444	0,01165	0,46789	0,04382
5	0,11072	0,02838	0,00035	0,00101	0,00130	0,00056	0,12425	0,01164	0,46718	0,04377

↓

B L E N D	PRODUTOS									
	CO ₂	H ₂ O	SO ₂	CO ₂ (MP)	N ₂	H ₂ O	O ₂		N ₂	
							Est.	Livre	Est.	Livre
1	0,11072	0,03139	0,00035	0,04986	0,00123	0,00135	0,00000	0,01169	0,46961	0,04394
2	0,11072	0,03076	0,00035	0,04986	0,00124	0,00118	0,00000	0,01168	0,46910	0,04390
3	0,11072	0,03005	0,00035	0,04986	0,00126	0,00100	0,00000	0,01167	0,46853	0,04386
4	0,11072	0,02927	0,00035	0,04986	0,00128	0,00079	0,00000	0,01165	0,46789	0,04382
5	0,11072	0,02838	0,00035	0,04986	0,00130	0,00056	0,00000	0,01164	0,46718	0,04377

Blend 1:

$$O_{2est} = 0,16608 + \left(\frac{0,04709}{2} \right) + 0,00052 - 0,01449 = 0,17566 \text{ kmol/s}$$

$$N_{2est} = 3,76 \times 0,17566 = 0,66047 \text{ kmol/s}$$

$$0,027 = \frac{O_{2livre}}{0,32666 + 0,00087 + 0,44872 + 0,51662 + 0,66047 + (4,76 \times O_{2livre})}$$

$$O_{2livre} = 0,06052 \text{ kmol/s}$$

$$N_{2livre} = 3,76 \times 0,06052 = 0,22755 \text{ kmol/s}$$

Blend 2:

$$O_{2_{est}} = 0,16386 + \left(\frac{0,04914}{2}\right) + 0,00057 - 0,01430 = 0,17471 \text{ kmol/s}$$

$$N_{2_{est}} = 3,76 \times 0,17471 = 0,65690 \text{ kmol/s}$$

$$0,027 = \frac{O_{2_{livre}}}{0,32444 + 0,00092 + 0,44872 + 0,51598 + 0,65690 + (4,76 \times O_{2_{livre}})}$$

$$O_{2_{livre}} = 0,06032 \text{ kmol/s}$$

$$N_{2_{livre}} = 3,76 \times 0,06032 = 0,22681 \text{ kmol/s}$$

Blend 3:

$$O_{2_{est}} = 0,16165 + \left(\frac{0,05127}{2}\right) + 0,00062 - 0,01413 = 0,17378 \text{ kmol/s}$$

$$N_{2_{est}} = 3,76 \times 0,17378 = 0,65340 \text{ kmol/s}$$

$$0,027 = \frac{O_{2_{livre}}}{0,32223 + 0,00097 + 0,44872 + 0,51528 + 0,65340 + (4,76 \times O_{2_{livre}})}$$

$$O_{2_{livre}} = 0,06012 \text{ kmol/s}$$

$$N_{2_{livre}} = 3,76 \times 0,06012 = 0,22606 \text{ kmol/s}$$

Blend 4:

$$O_{2_{est}} = 0,15943 + \left(\frac{0,05347}{2}\right) + 0,00067 - 0,01398 = 0,17286 \text{ kmol/s}$$

$$N_{2_{est}} = 3,76 \times 0,17286 = 0,64996 \text{ kmol/s}$$

$$0,027 = \frac{O_{2_{livre}}}{0,32001 + 0,00103 + 0,44872 + 0,51451 + 0,64996 + (4,76 \times O_{2_{livre}})}$$

$$O_{2_{livre}} = 0,05993 \text{ kmol/s}$$

$$N_{2_{livre}} = 3,76 \times 0,05993 = 0,22532 \text{ kmol/s}$$

Blend 5:

$$O_{2_{est}} = 0,15722 + \left(\frac{0,05578}{2}\right) + 0,00072 - 0,01386 = 0,17197 \text{ kmol/s}$$

$$N_{2_{est}} = 3,76 \times 0,17197 = 0,64661 \text{ kmol/s}$$

$$0,027 = \frac{O_{2_{livre}}}{0,31780 + 0,00108 + 0,44872 + 0,51366 + 0,64661 + (4,76 \times O_{2_{livre}})}$$

$$O_{2_{livre}} = 0,05973 \text{ kmol/s}$$

$$N_{2_{livre}} = 3,76 \times 0,01164 = 0,22458 \text{ kmol/s}$$

A Tabela 7.11 mostra os reagentes e os produtos das reações de queima no pré-calcinador referente aos cinco blends de combustível analisados.

Conhecendo-se a quantidade de efluentes gasosos liberados no pré-calcinador e no forno, é possível calcular a emissão dos poluentes gasosos. Primeiramente, são calculadas as emissões dos poluentes em mg/Nm³ nas condições reais apresentadas anteriormente, ou seja, com 1,7% de O₂ livre no forno e 2,4% de O₂ livre no pré-calcinador.

Para encontrar o volume desses gases em Nm³, utilizou-se a Equação de Clapeyron, também conhecida como a Equação do Gás Ideal, apresentada na Equação (7.15). O volume de gases é a soma dos efluentes gasosos formados no pré-calcinador.

$$PV = n \cdot R \cdot T \tag{7.15}$$

Sendo: P = Pressão dos gases

V = Volume dos gases

n = Número de mols dos gases

R = Constante universal dos gases perfeitos

T = Temperatura absoluta

Tabela 7. 11 – Reagentes e produtos provenientes da queima dos combustíveis no pré-calcinador em kmol/s.

B L E N D	C	H ₂	S	O ₂	N ₂	H ₂ O	O ₂ (Forno)	CO ₂ (Forno)	H ₂ O (Forno)	SO ₂ (Forno)	N ₂ (Forno)	O ₂		N ₂	
												Est.	Livre	Est.	Livre
1	0,16608	0,04709	0,00052	0,00280	0,00184	0,00203	0,01169	0,16058	0,03274	0,00035	0,51477	0,17566	0,06052	0,66047	0,22755
2	0,16386	0,04914	0,00057	0,00262	0,00174	0,00163	0,01168	0,16058	0,03194	0,00035	0,51424	0,17471	0,06032	0,65690	0,22681
3	0,16165	0,05127	0,00062	0,00246	0,00163	0,00125	0,01167	0,16058	0,03105	0,00035	0,51365	0,17378	0,06012	0,65340	0,22606
4	0,15943	0,05347	0,00067	0,00233	0,00152	0,00089	0,01165	0,16058	0,03006	0,00035	0,51300	0,17286	0,05993	0,64996	0,22532
5	0,15722	0,05578	0,00072	0,00222	0,00140	0,00056	0,01164	0,16058	0,02894	0,00035	0,51226	0,17197	0,05973	0,64661	0,22458

↓

B L E N D	CO ₂	H ₂ O	SO ₂	CO ₂ (MP)	N ₂	H ₂ O	O ₂		N ₂	
							Est.	Livre	Est.	Livre
1	0,32666	0,07983	0,00087	0,44872	0,51662	0,00203	0,00000	0,06052	0,66047	0,22755
2	0,32444	0,08109	0,00092	0,44872	0,51598	0,00163	0,00000	0,06032	0,65690	0,22681
3	0,32223	0,08232	0,00097	0,44872	0,51528	0,00125	0,00000	0,06012	0,65340	0,22606
4	0,32001	0,08353	0,00103	0,44872	0,51451	0,00089	0,00000	0,05993	0,64996	0,22532
5	0,31780	0,08472	0,00108	0,44872	0,51366	0,00056	0,00000	0,05973	0,64661	0,22458

Os limites de emissões são expressos em condições normais, ou seja, a 0°C e 1 atm. Portanto, considerou-se a pressão sendo 101325 Pa, a temperatura sendo 273,15 K e a constante R sendo 8314 Pa.m³/kmol.K.

Utilizando a Equação (7.15) encontrou-se um volume total de gases (V_T) sendo emitido no pré-calcinador. Conhecendo o volume total de gases emitidos por segundo no pré-calcinador, é possível calcular a emissão dos poluentes em mg/Nm³ utilizando a Equação (7.16) a seguir.

$$Emiss\tilde{a}o = \frac{n_p \times P_m \times 10^6}{V_T} \quad (7.16)$$

Sendo: n_p = emissão do poluente em número de mols por segundo (kmol/s)

P_m = peso molecular do poluente

V_T = volume total de gases

Os dois poluentes atmosféricos cujas emissões são passíveis de serem calculadas com o método apresentado são o CO₂ e o SO₂. Outros poluentes possuem uma formação complexa dentro do forno rotativo, e depende de uma série de variáveis.

O cálculo da emissão de poluentes tem como objetivo comparar o limite máximo de emissão de acordo com as legislações vigentes. Para tanto, é necessário o cálculo da emissão de poluentes com 11% de O₂ livre na base seca, para que seja possível a comparação com a Resolução CONAMA 264, de 26 de agosto de 1999 (Brasil, 1999b) e com a Deliberação Normativa COPAM nº 154, de 25 de agosto de 2010 (Minas Gerais, 2010), respectivamente.

A fim de comparar o limite de emissão de poluentes da legislação nacional com a da União Europeia, foi necessário também o cálculo da emissão de poluentes com 10% de O₂ livre.

Os limites de emissão de poluentes são apresentados em mg/Nm³. Para calcular a emissão dos poluentes atmosféricos nessa unidade, primeiramente deve-se calcular o volume total de gases que são emitidos com 11% e com 10% de O₂ livre. Para o cálculo do volume total de gases calculou-se, utilizando as Equações (7.14) e (7.15), a quantidade de O₂ e N₂ livre para

um cenário com 11% e um com 10% de O₂ livre. Os cálculos do O₂ e do N₂ livres para o pré-calcinador são apresentados na Tabela 7.12 a seguir para cada blend.

Tabela 7.12 – Quantidade de O₂ e N₂ livre em kmol/s para diferentes porcentagens de O₂ livre

Blend	Porcentagem de O ₂ livre			
	11%		10%	
	O ₂ livre	N ₂ livre	O ₂ livre	N ₂ livre
1	0,45102	1,69584	0,37277	1,40163
2	0,44955	1,69031	0,37156	1,39706
3	0,44808	1,68479	0,37034	1,39259
4	0,44661	1,67926	0,36913	1,38792
5	0,44514	1,67373	0,36791	1,38335

As Tabelas 7.13 e 7.14 apresentam o volume total de gases do forno rotativo e do pré-calcinador, respectivamente, para a porcentagem de O₂ livre real e para 11% e 10% de O₂ livre. Os cálculos foram efetuados com o auxílio do Excel®, utilizando a Equação (7.15).

Tabela 7.13 – Número total de mols dos gases e o volume final dos gases para porcentagens distintas de O₂ livre no forno.

Blend	Porcentagem de O ₂ livre					
	11%		10%		Real	
	n	Volume dos Gases	n	Volume dos Gases	n	Volume dos Gases
	kmol/s	Nm ³ /s	kmol/s	Nm ³ /s	kmol/s	Nm ³ /s
1	1,3261	29,7218	1,2057	27,0219	0,6873	15,4061
2	1,3251	29,6986	1,2047	27,0008	0,6868	15,3941
3	1,3239	29,6727	1,2037	26,9773	0,6862	15,3807
4	1,3226	29,6438	1,2025	26,9510	0,6856	15,3657
5	1,3212	29,6114	1,2012	26,9215	0,6848	15,3489

Tabela 7.14 – Número total de mols dos gases e o volume final dos gases para porcentagens distintas de O₂ livre no pré-calcinador.

Blend	Porcentagem de O ₂ livre					
	11%		10%		Real	
	n	Volume dos Gases	n	Volume dos Gases	n	Volume dos Gases
	kmol/s	Nm ³ /s	kmol/s	Nm ³ /s	kmol/s	Nm ³ /s
1	4,1002	91,8967	3,7277	83,5488	2,2414	50,2359
2	4,0868	91,5971	3,7156	83,2765	2,2341	50,0721
3	4,0735	91,2976	3,7034	83,0041	2,2268	49,9084
4	4,0601	90,9980	3,6913	82,7318	2,2195	49,7446
5	4,0467	90,6984	3,6791	82,4594	2,2122	49,5809

Finalmente, as Tabelas 7.15 e 7.16 apresentam os reagentes e os produtos das reações que ocorrem dentro do pré-calcinador considerando que há 11% e 10% de O₂ livre, respectivamente.

Tabela 7.15 – Reagentes e produtos provenientes da queima dos combustíveis no calcinador com 11% de O₂ livre em kmol/s.

B L E N D	C	H ₂	S	O ₂	N ₂	H ₂ O	O ₂ (Forno)	CO ₂ (Forno)	H ₂ O (Forno)	SO ₂ (Forno)	N ₂ (Forno)	O ₂		N ₂	
												Est.	Livre	Est.	Livre
1	0,16608	0,04709	0,00052	0,00280	0,00184	0,00203	0,14587	0,16058	0,03274	0,00035	1,01932	0,04147	0,45102	0,15593	1,69584
2	0,16386	0,04914	0,00057	0,00262	0,00174	0,00163	0,14576	0,16058	0,03194	0,00035	1,01839	0,04063	0,44955	0,15276	1,69032
3	0,16165	0,05127	0,00062	0,00246	0,00163	0,00125	0,14563	0,16058	0,03105	0,00035	1,01736	0,03981	0,44808	0,14969	1,68479
4	0,15943	0,05347	0,00067	0,00233	0,00152	0,00089	0,14549	0,16058	0,03006	0,00035	1,01622	0,03903	0,44661	0,14674	1,67926
5	0,15722	0,05578	0,00072	0,00222	0,00140	0,00056	0,14533	0,16058	0,02894	0,00035	1,01492	0,03828	0,44514	0,14394	1,67373

↓

B L E N D	CO ₂	H ₂ O	SO ₂	CO ₂ (MP)	N ₂	H ₂ O	O ₂		N ₂	
							Est.	Livre	Est.	Livre
1	0,32666	0,07983	0,00087	0,44872	1,02116	0,00203	0,00000	0,45102	0,15593	1,69584
2	0,32444	0,08109	0,00092	0,44872	1,02013	0,00163	0,00000	0,44955	0,15276	1,69032
3	0,32223	0,08232	0,00097	0,44872	1,01899	0,00125	0,00000	0,44808	0,14969	1,68479
4	0,32001	0,08353	0,00103	0,44872	1,01773	0,00089	0,00000	0,44661	0,14674	1,67926
5	0,31780	0,08472	0,00108	0,44872	1,01633	0,00056	0,00000	0,44514	0,14394	1,67373

Tabela 7.16 – Reagentes e produtos provenientes da queima dos combustíveis no calcinador com 10% de O₂ livre em kmol/s.

B L E N D	C	H ₂	S	O ₂	N ₂	H ₂ O	O ₂ (Forno)	CO ₂ (Forno)	H ₂ O (Forno)	SO ₂ (Forno)	N ₂ (Forno)	O ₂		N ₂	
												Est.	Livre	Est.	Livre
1	0,16608	0,04709	0,00052	0,00280	0,00184	0,00203	0,12057	0,16058	0,03274	0,00035	0,92416	0,06678	0,37277	0,25109	1,40163
2	0,16386	0,04914	0,00057	0,00262	0,00174	0,00163	0,12047	0,16058	0,03194	0,00035	0,92331	0,06591	0,37156	0,24784	1,39706
3	0,16165	0,05127	0,00062	0,00246	0,00163	0,00125	0,12037	0,16058	0,03105	0,00035	0,92236	0,06508	0,37034	0,24469	1,39249
4	0,15943	0,05347	0,00067	0,00233	0,00152	0,00089	0,12025	0,16058	0,03006	0,00035	0,92131	0,06427	0,36913	0,24165	1,38792
5	0,15722	0,05578	0,00072	0,00222	0,00140	0,00056	0,12012	0,16058	0,02894	0,00035	0,92012	0,06350	0,36791	0,23875	1,38335

↓

B L E N D	CO ₂	H ₂ O	SO ₂	CO ₂ (MP)	N ₂	H ₂ O	O ₂		N ₂	
							Est.	Livre	Est.	Livre
1	0,32666	0,07983	0,00087	0,44872	0,92600	0,00203	0,00000	0,37277	0,25109	1,40163
2	0,32444	0,08109	0,00092	0,44872	0,92505	0,00163	0,00000	0,37156	0,24784	1,39706
3	0,32223	0,08232	0,00097	0,44872	0,92399	0,00125	0,00000	0,37034	0,24469	1,39249
4	0,32001	0,08353	0,00103	0,44872	0,92283	0,00089	0,00000	0,36913	0,24165	1,38792
5	0,31780	0,08472	0,00108	0,44872	0,92152	0,00056	0,00000	0,36791	0,23875	1,38335

O SO₂ emitido na atmosfera corresponde a apenas 10% do SO₂ calculado com a Equação (7.16). Isso porque 90% do SO₂ é absorvido pelos componentes da matéria-prima. Esse processo de absorção do SO₂ presente no processo é chamado de dessulfurização. Os resultados finais da emissão de SO₂ com 11%, 10% e 2,7% (real) de O₂ livre para o pré-calcinador são apresentados na Tabela 7.17 a seguir.

Tabela 7.17 – Emissão de SO₂ proveniente do calcinador

% de O ₂	Emissão de SO ₂ (mg/Nm ³)				
	Blend 1	Blend 2	Blend 3	Blend 4	Blend 5
11	60,6254	64,4440	68,2876	72,1565	76,0509
10	66,6829	70,8830	75,1106	79,3660	83,6496
Real	110,9023	117,8876	124,9187	131,9960	139,1202

Apenas a emissão real de CO₂ foi calculada, pois não existe uma legislação que limite a emissão de CO₂. A emissão do CO₂ calculada nesse trabalho refere-se apenas ao CO₂ liberado pela calcinação e pela reação do carbono proveniente dos combustíveis com oxigênio. Ela foi calculada em kg de CO₂/tonelada de clínquer. Os resultados da emissão desse poluente no pré-calcinador são apresentados na Tabela 7.18 a seguir.

Tabela 7.18 – Emissão de CO₂ no pré-calcinador

Emissão de CO ₂ (kg/ton de clínquer)				
Blend 1	Blend 2	Blend 3	Blend 4	Blend 5
827,6170	825,2529	822,8888	820,5247	818,1606

7.4 FORMAÇÃO DO CLÍNQUER

A partir da composição inicial da farinha, apresentada na Tabela 7.1, foi possível calcular a composição final do clínquer utilizando a Equação de Bogue e por meio da análise estequiométrica. Todos os cálculos foram efetuados com o auxílio do programa Excel.

Os cálculos da composição final do clínquer utilizando as Equações de Bogue, representadas pelas Equações (4.12), (4.13), (4.14) e (4.15), que encontram-se no Capítulo 4, são apresentados a seguir.

$$C_3S = 4,0710 \times 67,13 - 7,6024 \times 21,01 - 6,7187 \times 5,41 - 1,4297 \times 3,41 = 72,34 \%$$

$$C_2S = -3,0710 \times 67,13 + 8,6024 \times 21,01 + 5,0683 \times 5,41 + 1,0785 \times 3,41 = 5,68 \%$$

$$C_3A = 2,6504 \times 5,41 - 1,6920 \times 3,41 = 8,55 \%$$

$$C_4AF = 3,0432 \times 3,41 = 10,39 \%$$

A soma total dos componentes do clínquer foi de 96,96 %. Esse valor abaixo de 100% já era esperado devido o fato da Equação de Bogue desconsiderar os compostos óxidos secundários que estão presentes na composição final do clínquer. Portanto, obtém-se como resultado os valores apresentados na Tabela 7.19 a seguir.

Tabela 7.19 – Composição final do clínquer calculado através da Equação de Bogue.

Composição do Clínquer (%)			
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
72,34	5,68	8,55	10,39

A composição final do clínquer foi calculada também através de uma análise estequiométrica da formação do mesmo partir dos valores iniciais da composição da farinha. Primeiramente, calculou-se a composição de cada inicial de cada componente da farinha em kmol/s, utilizando a Equação (7.17) a seguir.

$$\text{Composição inicial} = \frac{\% \text{ em peso} \times \text{Fator} \times m}{100 \times P_m} \quad (7.17)$$

Sendo $Fator = 1,5586$ kg de farinha/kg de clínquer

$$m = 41,22 \text{ kg de clínquer/s}$$

Para os cálculos das composições iniciais considerou-se que para a produção de cada quilo de clínquer são necessários 1,5586 quilos de farinha, segundo dados reais da produção da fábrica de cimento parceira.

O coeficiente m na Equação (7.17) representa a quantidade de clínquer estimada, que neste caso é de 41,22 kg por segundo.

Os resultados dos cálculos da composição inicial da farinha em kmol/s, utilizando a Equação (7.17), em porcentagem, são apresentados da Tabela 7.20.

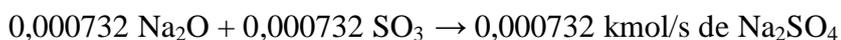
Tabela 7.20 – Resultado do cálculo individual da composição inicial da farinha em kmol/s e em %

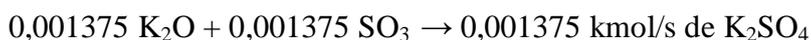
Composição inicial	% em peso		x Fator	P _m	kg/s	kmol/s	%
CaCO ₃	-	77,600	1,20948	100	49,85793	0,498579	71,37
SiO ₂	13,48	13,601	0,21198	60	8,738508	0,145642	20,85
Al ₂ O ₃	3,47	3,501	0,05457	102	2,249453	0,022053	3,16
Fe ₂ O ₃	2,19	2,210	0,03444	160	1,419683	0,008873	1,27
MgCO ₃	-	2,140	0,03335	84	1,374954	0,016368	2,34
SO ₃	0,27	0,262	0,00409	80	0,168547	0,002107	0,30
Na ₂ O	0,07	0,071	0,00110	62	0,045378	0,000732	0,10
K ₂ O	0,61	0,615	0,00959	94	0,395437	0,004207	0,60
CaO	43,07	-	-	-	-	-	-
MgO	1,01	-	-	-	-	-	-

Os cálculos estequiométricos das reações de formação do clínquer analisadas nesse trabalho são representados pelas Equações (4.3), (4.4), (4.5), (4.6), (4.7) e (4.8), que se encontram no Capítulo 4. Seguem os cálculos da composição final do clínquer utilizando os dados da composição final da farinha em kmol/s presentes na Tabela 7.20.

1ª Reação: álcalis reagem com SO₃

A seguir são apresentadas as reações dos álcalis com o SO₃. Observa-se que todo o SO₃ presente na matéria-prima reage com os álcalis.





2ª Reação: formação de C₄AF

A seguir apresenta-se o cálculo da formação de C₄AF, que é representada pela Equação (4.5), que se encontra no Capítulo 4.



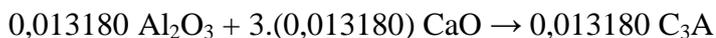
Calculou-se a quantidade de Al₂O₃ e de CaO que sobrou da reação.

$$0,022053 - 0,008873 = 0,013180 \text{ kmol/s de Al}_2\text{O}_3$$

$$0,448721 - 4.(0,008873) = 0,413229 \text{ kmol/s de CaO}$$

3ª Reação: formação de C₃A

O cálculo da formação de C₃A foi feito a partir da Equação (4.6), presente no Capítulo 4, e é apresentada a seguir.



Novamente foi calculado o CaO remanescente dessa reação.

$$0,413229 - 3.(0,013180) = 0,373688 \text{ kmol/s de CaO}$$

4ª Reação: formação de C₂S

Nessa etapa calculou-se a formação de C₂S utilizando a Equação (4.7), que encontra-se no Capítulo 4. É importante ressaltar que o valor de C₂S encontrado a seguir não apresenta a quantidade final de belita presente no clínquer. Parte dessa belita será consumida para a formação de alita.



Novamente é necessário o cálculo da quantidade de cal que não será consumido nessa reação.

$$0,373688 - 2 \cdot (0,145642) = 0,082404 \text{ kmol/s de CaO}$$

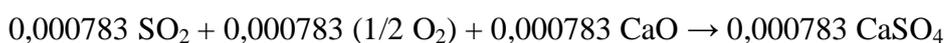
5ª Reação: formação de CaSO₄

Como visto no Capítulo 4, na Equação (4.8), o sulfato de cálcio é formado a partir da reação da cal livre com o óxido sulfúrico proveniente da matéria-prima. Entretanto, a composição química da farinha utilizada neste trabalho possui uma baixa taxa de enxofre, sendo ele totalmente absorvido pelos álcalis. Sendo assim, o CaSO₄ será formado por meio da reação da cal livre com o SO₂ proveniente do combustível. Essa reação é apresentada pela Equação (7.18) a seguir.



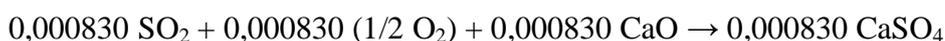
Como dito anteriormente, 90% de todo o SO₂ formado pela queima dos combustíveis é absorvido pela cal livre presente na matéria-prima. Considerou-se que todo o SO₂ absorvido pela cal livre reagiu formando sulfato de cálcio. Portanto, para cada blend foi encontrada uma composição final do clínquer distinta. A seguir, apresenta-se os resultados dos cálculos da formação de CaSO₄ para cada blend e a quantidade de cal livre que sobrou desta reação representada pela Equação (7.18).

Blend 1:



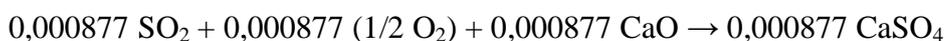
$$\text{Sobra de cal livre: } 0,082404 - 0,000783 = 0,081621 \text{ kmol/s de CaO}$$

Blend 2:



$$\text{Sobra de cal livre: } 0,082404 - 0,000830 = 0,081574 \text{ kmol/s de CaO}$$

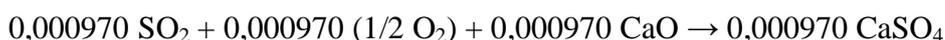
Blend 3:



$$\text{Sobra de cal livre: } 0,082404 - 0,000877 = 0,081528 \text{ kmol/s de CaO}$$

Blend 4:

Sobra de cal livre: $0,082404 - 0,000923 = 0,081481 \text{ kmol/s de CaO}$

Blend 5:

Sobra de cal livre: $0,082404 - 0,000970 = 0,081434 \text{ kmol/s de CaO}$

6ª Reação: formação de C₃S

Como visto no Capítulo 4, toda a cal livre remanescente das reações anteriores é consumido ao reagir com a belita para a formação de alita. Entretanto, é necessário subtrair a quantidade de cal livre que deve estar presente no clínquer, que é em torno de 1%. Sendo assim, as Equação (7.19) apresenta o cálculo da cal livre presente no clínquer. Também é demonstrado a seguir a quantidade de cal final que irá reagir com a belita para cada blend.

$$\left(\frac{41,22}{56} \right) \times 0,01 = 0,007361 \text{ kmol/s de CaO livre} \quad (7.19)$$

Blend 1:

$0,081621 - 0,007361 = 0,074260 \text{ kmol/s de CaO}$

Blend 2:

$0,081574 - 0,007361 = 0,074213 \text{ kmol/s de CaO}$

Blend 3:

$0,081528 - 0,007361 = 0,074166 \text{ kmol/s de CaO}$

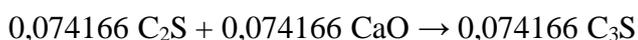
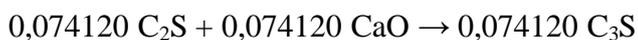
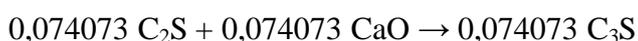
Blend 4:

$0,081481 - 0,007361 = 0,074120 \text{ kmol/s de CaO}$

Blend 5:

$$0,081434 - 0,007361 = 0,074073 \text{ kmol/s de CaO}$$

Conhecendo a quantidade de cal livre, calculou-se a quantidade de alita formada utilizando a Equação (4.8), presente no Capítulo 4. A seguir apresenta-se o cálculo da reação da belita com a cal livre para a formação de alita para cada blend.

Blend 1:Blend 2:Blend 3:Blend 4:Blend 5:

Finalmente, calculou-se a quantidade final de belita presente no clínquer por meio da subtração do valor consumido para a formação de alita pelo valor encontrado na reação anterior. Este cálculo é apresentado a seguir para os cinco blends analisados.

Blend 1:

$$0,145642 - 0,074260 = 0,071382 \text{ kmol/s de C}_2\text{S}$$

Blend 2:

$$0,145642 - 0,074213 = 0,071429 \text{ kmol/s de C}_2\text{S}$$

Blend 3:

$$0,145642 - 0,074166 = 0,071475 \text{ kmol/s de } C_2S$$

Blend 4:

$$0,145642 - 0,074120 = 0,071522 \text{ kmol/s de } C_2S$$

Blend 5:

$$0,145642 - 0,074073 = 0,071569 \text{ kmol/s de } C_2S$$

A Tabela 7.21 apresenta a composição final do clínquer encontrada a partir da análise estequiométrica para cada blend. Conhecendo os valores finais dos componentes do clínquer em kmol/s, foi possível calcular a massa final e a quantidade em porcentagem de cada um. Os valores encontrados estão presentes na Tabela 7.21.

A Tabela 7.22 apresenta as composições finais do clínquer utilizando a Equação de Bogue e a análise estequiométrica para os cinco blends. Além disso, a Tabela 7.22 apresenta a faixa de porcentagem da composição típica de um cimento Portland, segundo Silva (1994).

A composição final do clínquer calculada através do método estequiométrico possui seus principais componentes dentro da faixa de porcentagem típica de um cimento Portland. Além disso, ela se enquadra nos dois requisitos apontados por Hewlett (1998) *apud* Nilsen (2012) para que um cimento seja caracterizado como Portland. Ele apresenta uma composição de mais de 67% em peso de silicatos de cálcio e a quantidade de óxido de magnésio não ultrapassou a taxa máxima de 5% de porcentagem em peso.

A composição final do clínquer calculada pela Equação de Bogue apresentou um resultado diferente do esperado. Segundo a literatura, a quantidade de alita calculada através da Equação de Bogue normalmente apresenta-se menor que o valor real dos compostos do clínquer, enquanto a quantidade de belita calculada é maior que o valor real. Entretanto, a taxa de alita encontrada através da Equação de Bogue é superestimada comparada com o valor calculado através da análise estequiométrica, ultrapassando o limite da taxa de alita esperada para um cimento Portland típico. Já o valor da belita é subestimado, sendo menor que a quantidade de belita mínima esperada de um cimento Portland típico (Silva, 1994).

Tabela 7.21 – Composição química final do clínquer para cada blend utilizando a análise estequiométrica em kmol/s, em kg e em porcentagem

B l e n d	Unidade	Composição Final do Clínquer									
		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	Cal Livre	MgO	Soma
1	kmol/s	0,074260	0,071382	0,013180	0,008873	0,000783	0,000732	0,001375	0,007361	0,016368	0,19432
	kg	16,93	12,28	3,56	4,31	0,11	0,10	0,24	0,41	0,65	38,60
	%	43,87	31,81	9,22	11,17	0,28	0,27	0,62	1,07	1,70	100,00
2	kmol/s	0,07421	0,07143	0,01318	0,00887	0,00083	0,00073	0,00137	0,00736	0,01637	0,19436
	kg	16,92	12,29	3,56	4,31	0,11	0,10	0,24	0,41	0,65	38,60
	%	43,84	31,83	9,22	11,17	0,29	0,27	0,62	1,07	1,70	100,00
3	kmol/s	0,07417	0,07148	0,01318	0,00887	0,00088	0,00073	0,00137	0,00736	0,01637	0,19441
	kg	16,91	12,29	3,56	4,31	0,12	0,10	0,24	0,41	0,65	38,60
	%	43,80	31,85	9,22	11,17	0,31	0,27	0,62	1,07	1,70	100,00
4	kmol/s	0,07412	0,07152	0,01318	0,00887	0,00092	0,00073	0,00137	0,00736	0,01637	0,19446
	kg	16,90	12,30	3,56	4,31	0,13	0,10	0,24	0,41	0,65	38,61
	%	43,77	31,86	9,22	11,17	0,33	0,27	0,62	1,07	1,70	100,00
5	kmol/s	0,07407	0,07157	0,01318	0,00887	0,00097	0,00073	0,00137	0,00736	0,01637	0,19450
	kg	16,89	12,31	3,56	4,31	0,13	0,10	0,24	0,41	0,65	38,61
	%	43,74	31,88	9,22	11,17	0,34	0,27	0,62	1,07	1,70	100,00

Tabela 7. 22 – Composição química final do clínquer utilizando a Equação de Bogue e a análise estequiométrica para cada blend e a composição típica dos compostos do clínquer.

	Composição do Clínquer (%)						
	Equação de Bogue	Análise estequiométrica					Faixa de Porcentagem
		Blend 1	Blend 2	Blend 3	Blend 4	Blend 5	
C ₃ S	72,34	43.87	43.84	43.80	43.77	43.74	30 – 60
C ₂ S	5,88	31.81	31.83	31.85	31.86	31.88	15 – 45
C ₃ A	8,55	9.22	9.22	9.22	9.22	9.22	3 – 10
C ₄ AF	10,39	11.17	11.17	11.17	11.17	11.17	7 – 15
CaSO ₄	-	0.28	0.29	0.31	0.33	0.34	-
Na ₂ SO ₄	-	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	-
K ₂ SO ₄	-	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	-
Cal Livre	-	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	-
MgO	-	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	-

CAPÍTULO 8

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise da formação de poluentes gasosos em uma fábrica de cimento é complexa, como estudado no Capítulo 5. Sabe-se que é necessário conhecer uma série de variáveis do processo industrial, como as condições fluidodinâmicas e os processos de mistura local. Sendo assim, nesse trabalho foram analisadas somente as emissões do SO_2 e do CO_2 durante a fabricação do cimento Portland.

O trabalho analisou a emissão de SO_2 e CO_2 para uma fábrica de cimento com pré-aquecedor, pré-calcinador e forno rotativo de clínquer. Foi calculada a emissão desses poluentes utilizando cinco misturas diferentes de combustíveis.

O primeiro blend possui apenas coque de petróleo verde da Petrobrás e carvão mineral colombiano, que são os combustíveis fósseis mais utilizados pela indústria cimenteira nacional.

Os outros blends apresentam em sua composição raspas de pneu com a finalidade de substituir o consumo de carvão no pré-calcinador. Portanto, há o coprocessamento de raspas

de pneu com uma substituição de 5%, 10%, 15% e 20% da energia requerida pelo processo com a injeção dos blends 2, 3, 4 e 5, respectivamente.

Além da análise estequiométrica da emissão de SO₂ e CO₂ na fabricação de cimento Portland, foram realizados testes experimentais no laboratório de materiais da Universidade Federal de Itajubá. Os testes tiveram como objetivo analisar se é possível a sinterização de clínquer em laboratório. Os resultados encontrados possibilitaram ainda a análise da perda de massa de farinha durante a produção de clínquer.

8.1 EMISSÃO DE SO₂

O resultado da emissão de SO₂ para os cinco blends é apresentado na Tabela 8.1. Os valores reais da emissão de SO₂ estão ajustados segundo as legislações regionais de Minas Gerais, a Deliberação Normativa COPAM nº 154, de 25 de agosto de 2010 (Minas Gerais, 2010), e do estado de São Paulo, a Norma CETESB P4.263/03 (São Paulo, 2003), e a legislação europeia, a Diretiva 2000/76/EC de 28 de dezembro de 2000 (EC, 2000).

Tabela 8.1 – Limite de emissão e emissão real do SO₂, em mg/Nm³

Emissão Real	Limite de emissão do SO ₂		
	DN COPAM nº 154 ⁽¹⁾	Diretiva 2000/76/EC ⁽²⁾	Norma CETESB P4.263/03 ⁽²⁾
	640 ⁽³⁾	50	350 mg/Nm ³
Blend 1	60,63	66,69	66,69
Blend 2	64,44	70,88	70,88
Blend 3	68,29	75,11	75,11
Blend 4	72,16	79,37	79,37
Blend 5	76,05	83,65	83,65

⁽¹⁾ Valor da emissão real ajustado a 11% de O₂ livre

⁽²⁾ Valor da emissão real ajustado a 10% de O₂ livre

⁽³⁾ Calculado para um teor de SO₃ na farinha de 0,26%

Observa-se que a emissão de SO₂ foi menor ao se utilizar o blend 1, que possui apenas coque de petróleo verde e carvão colombiano em sua composição. Como era esperado, quanto maior a taxa de substituição do carvão pelas raspas de pneu, maior foi a emissão de SO₂. Isso ocorre porque o carvão colombiano possui apenas 0,59% em massa de enxofre, enquanto as raspas de pneu possuem 1,54% em massa de enxofre em sua composição.

Devido ao PCI alto das raspas de pneu, a diferença no aumento da emissão de enxofre foi baixa comparada com o aumento da substituição. Caso fosse utilizado outro combustível alternativo com um teor de enxofre próximo ao do pneu, mas com um PCI mais baixo, a emissão de enxofre seria maior.

Segundo a Deliberação Normativa COPAM nº 154, de 25 de agosto de 2010, a emissão de SO_x, que é medido em SO₂, depende da quantidade de enxofre presente na composição da farinha (Minas Gerais, 2010). A farinha fornecida pela empresa possui um teor de SO₃ de 0,26%.

Para um teor de SO₃ entre 0,2% até 0,4% na farinha, a concentração máxima de emissão de SO_x deve ser calculada através da Equação (8.1) a seguir (Minas Gerais, 2010).

$$400 \text{ mg/Nm}^3 + (\% \text{SO}_3 - 0,2) \times 4000 \text{ mg/Nm}^3 \quad (8.1)$$

Para um teor de 0,26 de enxofre na farinha, o limite de emissão de SO_x aumenta de 280 para 640 mg/Nm³. Considerando que a taxa de enxofre presente na farinha utilizada nesse trabalho é baixa, a concentração máxima de emissão de enxofre imposta em Minas Gerais é alta. Sendo assim, o limite de emissão de enxofre não foi ultrapassado para a legislação ambiental vigente em Minas Gerais. O blend 5, que apresentou a maior emissão de enxofre, teve uma emissão em torno de 88% abaixo do permitido pela DN COPAM nº 154.

O alto limite de emissão de SO_x da DN COPAM nº 154 promove a utilização do coprocessamento pela indústria cimenteira, já que é possível utilizar como combustíveis alternativos, resíduos industriais e passivos ambientais que possuem um teor de enxofre mais alto em sua composição do que os utilizados para essa análise. Além disso, é possível a utilização de matérias-primas com uma quantidade maior de enxofre em sua composição, já

que quanto maior o teor de enxofre na matéria-prima, maior será o limite imposto pela legislação ambiental, considerando um limite máximo de 0,4% de SO_x.

A Norma CETESB P4.263/03 (São Paulo, 2003) apresenta um limite de emissão máximo de SO₂ mais restritivo que o da DN COPAM nº 154 (Minas Gerais, 2010). Entretanto, a emissão de SO₂ calculada para os cinco blends não ultrapassou o limite imposto pela legislação do estado de São Paulo. O blend 5, que apresentou a maior emissão de enxofre, teve uma emissão em torno de 76% abaixo do permitido pela Norma CETESB P4.263/03 (São Paulo, 2003).

Apesar da legislação ambiental do estado de São Paulo se apresentar mais restritiva com relação à emissão de SO₂ durante o uso de coprocessamento em fábricas de cimento, comparado com Minas Gerais, ela é mais flexível quando comparada com a da União Europeia.

A emissão de SO₂ calculada para os cinco blends ultrapassou o limite imposto pela legislação europeia. O blend 1, que apresentou a menor emissão de SO₂, ultrapassou em 33,4% o limite máximo de emissão. Já o blend 5 teve sua emissão de SO₂ superior em 67% comparado com o limite máximo de 50 mg/Nm³ imposto pela Diretiva 2000/76/EC (EC, 2000).

Portanto, pode-se concluir que a legislação europeia vigente é muito mais restritiva que a de Minas Gerais e de São Paulo. Esse limite imposto pela União Europeia dificulta o coprocessamento. Entretanto, ela promove a adoção de métodos de controle da emissão de SO_x mais eficientes para as fábricas de cimento.

Como a quantidade de enxofre presente na matéria-prima e nos combustíveis do blend 1 é baixa, seria necessária a adoção de métodos para diminuir a emissão de SO_x dessa fábrica de cimento analisada neste trabalho. Um dos métodos estudados na seção 5.2.3 do Capítulo 5 que pode ser adotado, é a instalação de um sistema de injeção de cal hidratada, que apresenta uma redução de até 60% na taxa de emissão de SO₂ da fábrica. Outra possibilidade seria a utilização dos gases de exaustão no processo de moagem da farinha, que reduz em torno de 50% a emissão de SO₂.

O uso do coprocessamento de pneus provoca uma maior emissão de enxofre. Sendo assim, a fim de diminuir essa emissão, seria necessária a adoção de dois ou mais sistemas de controle de emissão desse poluente. Apesar de o coprocessamento exigir um maior controle da emissão dos poluentes gasosos na indústria do cimento Portland, ele reduz o consumo de combustíveis fósseis e promove o tratamento térmico e a recuperação da energia dos resíduos industriais e passivos ambientais utilizados como combustíveis alternativos.

8.2 EMISSÃO DE CO₂

O CO₂ é um dos principais gases de efeito estufa (GEE). Portanto, a análise de sua emissão durante o processo de fabricação do cimento é de grande importância. A Tabela 8.2 apresenta a emissão de CO₂ proveniente da calcinação, do carbono presente nos combustíveis e a emissão total para os blends estudados.

Tabela 8.2 – Emissão real de CO₂ proveniente da calcinação e dos combustíveis

Fonte	Emissão de CO ₂ (kg/ton de clínquer)				
	Blend 1	Blend 2	Blend 3	Blend 4	Blend 5
Calcinação	532,17	532,17	532,17	532,17	532,17
Combustíveis	295,45	293,08	290,72	288,36	286,00
Total	827,62	825,25	822,89	820,53	818,16

Como pode-se observar na Tabela 8.2, a emissão de CO₂ é proveniente principalmente da calcinação, o que torna a substituição de combustíveis com menor teor de carbono em sua composição uma solução inviável para o problema da grande emissão de CO₂ durante o processo industrial de produção do clínquer. A porcentagem de CO₂ proveniente da calcinação foi em torno de 65% para os blends analisados.

Entretanto, a substituição de combustíveis convencionais por combustíveis alternativos provenientes de fontes renováveis, como a moínha de carvão vegetal, pode ser vista como

uma compensação de CO₂. A raspa de pneu também se encaixa nesse cenário, devido à presença de borracha natural em sua constituição.

Os resultados das emissões de CO₂ mostram que quanto maior a taxa de substituição do carvão mineral pelas raspas de pneu, menor será a formação de CO₂. Isso ocorre devido a menor taxa de carbono presente na composição do pneu comparada com o carvão colombiano. Além disso, como as raspas de pneu possuem um PCI superior ao do carvão, menor será a quantidade de pneu necessário durante a queima no calcinador, em relação ao carvão.

Considerando que a fábrica de cimento utilizada como cenário base produz 1,3 milhão de toneladas de clínquer por ano, estimou-se a emissão de CO₂ anual para cada blend. Sabe-se que a indústria de cimento esta constantemente substituindo os blends utilizados, entretanto esse cálculo apresenta uma média da emissão anual de CO₂ para uma fábrica típica de cimento no Brasil. A Tabela 8.3 apresenta a emissão anual de CO₂ para os blends analisados.

Tabela 8.3 – Emissão anual de CO₂ para diferentes blends em ton CO₂/ton clínquer.

Emissão de CO ₂ anual (ton/ton de clínquer)				
Blend 1	Blend 2	Blend 3	Blend 4	Blend 5
1.075.902	1.072.829	1.069.755	1.066.682	1.063.609

Durante a produção do clínquer, mudanças não podem ser feitas para diminuir a emissão de CO₂ proveniente da calcinação. Uma das alternativas seria a diminuição do clínquer na composição final do cimento, como é feito atualmente pela indústria de cimento brasileira.

8.3 ANÁLISE EXPERIMENTAL

Os testes experimentais foram realizados nas instalações do laboratório de materiais da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). Nesse local foi feita a sinterização do clínquer.

A farinha utilizada nos experimentos para a sinterização do clínquer foi fornecida por meio de uma parceria com uma indústria de cimento situada no estado de Minas Gerais. Nessa unidade são produzidos os cimentos do tipo CP II-E e CP III. O calcário e a argila utilizados para a sua produção do cimento são provenientes de cinco minas próximas da região da fábrica. Todas as minas são de propriedade da empresa. A Figura 8.1 apresenta a farinha que foi utilizada como matéria-prima para a produção do clínquer no laboratório.

O forno utilizado para a sinterização do clínquer foi o CARBOLITE 180. Ele atinge uma temperatura máxima de 1600°C. Os cadinhos utilizados foram de alumina, material que não reage com os componentes da farinha em altas temperaturas.



Figura 8.1 – Farinha utilizada como matéria-prima em cadinho de alumina.

As amostras da farinha foram introduzidas no forno CARBOLITE 180 dentro dos cadinhos de alumina em uma temperatura média de 100°C. Para cada queima, utilizou-se três cadinhos contendo a matéria-prima. A Figura 8.2 mostra os cadinhos com as amostras da farinha no interior do forno.

As amostras foram aquecidas dentro do forno a uma taxa de aquecimento de 20°C/minuto. Ao atingir a temperatura de 1500°C, necessária para que ocorram as reações de clínquerização, as amostras foram mantidas nessa temperatura por 20 minutos. O tempo de retenção das amostras no interior do forno foi necessário para que as reações químicas de formação das fases pudessem ocorrer.



Figura 8.2 – Amostras da farinha no interior do forno.

Após o tempo de retenção das amostras no interior do forno, ele é desligado e as amostras retiradas a uma temperatura média de 900°C. Para finalizar as etapas de formação do clínquer, as amostras foram submetidas a um jato de ar atmosférico a fim de causar um resfriamento abrupto das amostras, como ocorre no resfriador nas fábricas de cimento Portland. As Figuras 8.3 e 8.4 mostram a retirada das amostras de clínquer do forno no laboratório de materiais da UNIFEI.



Figura 8.3 – Retirada do material de dentro do forno.



Figura 8.4 – Retirada do clínquer do cadinho após sair do forno para o seu resfriamento.

A Figura 8.5 apresenta três amostras de clínquer logo após sua retirada do forno. Observa-se que as amostras estão incandescentes, o que indica que elas atingiram a fase líquida durante a formação do clínquer.

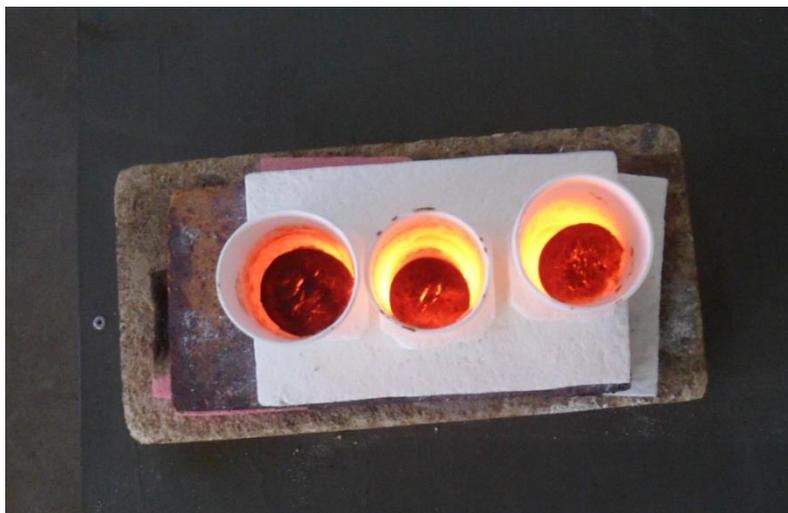


Figura 8.5 – Amostras de clínquer após sua retirada do forno.

As amostras foram pesadas antes e após a introdução no forno. A Figura 8.6 mostra a pesagem de uma amostra de farinha antes de ser colocadas no forno.



Figura 8.6 – Pesagem da amostra de clínquer

Após o resfriamento, observou-se que o clínquer produzido no laboratório possui um aspecto visual próximo ao clínquer produzido nas fábricas de cimento. A Figura 8.7 apresenta uma amostra de clínquer após o seu resfriamento.



Figura 8.7 – Amostra de clínquer resfriada.

Todas as amostras de farinha apresentaram uma grande perda de massa durante o seu aquecimento no interior do forno. A Tabela A.2, presente no Anexo A, apresenta as pesagens das amostras de farinha e de clínquer com sua respectiva perda de massa em porcentagem. Fazendo uma média aritmética, encontrou-se que a perda de massa média da farinha durante seu aquecimento foi em torno de 36%.

Grande parte da perda de massa do material durante o experimento representa o CO_2 que foi desprendido do carbonato de magnésio e do calcário durante a calcinação, de acordo com as reações representada pelas Equações (4.1) e (4.2), presente no Capítulo 4, respectivamente.

CAPÍTULO 9

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Nesta dissertação foram analisadas a formação e o controle das emissões de poluentes na produção de cimento Portland, considerando as legislações ambientais vigentes. Foi dada ênfase à emissão de poluentes com o uso do coprocessamento do pneu.

Este capítulo apresenta as principais conclusões deste trabalho. Algumas sugestões para trabalhos futuros são indicadas.

9.1 CONCLUSÕES

O coprocessamento é adotado pela maioria das fábricas de cimento ao redor do mundo, variando os combustíveis alternativos utilizados e as taxas de substituição de acordo com a região. Esse processo apresenta uma destinação final adequada para a maioria dos resíduos industriais e passivos ambientais gerados atualmente. Essa técnica de reciclagem energética aproveita o alto PCI do pneu através da sua queima em fornos rotativos de clínquer, gerando energia e simultaneamente promovendo o tratamento térmico dos resíduos.

Além disso, haverá uma diminuição do consumo de combustíveis fósseis durante o processo de produção do clínquer. Esse fato é de grande importância para essa indústria, considerando que metade dos gastos de produção do cimento é referente ao gasto de combustíveis e energia elétrica. A indústria de cimento possui atualmente uma margem de lucro baixa devido aos altos custos do processo produtivo.

Estudos indicam que o coprocessamento de combustíveis alternativos promovem uma redução na emissão de poluentes, entre eles o CO_2 , o NO_2 e o SO_2 . Entretanto, as ONGs, as comunidades locais e as agências ambientais se preocupam com os impactos ambientais gerados pelas atividades de produção do cimento, principalmente a emissão de poluentes e material particulado.

O pneu é um combustível alternativo muito utilizado no Brasil e no mundo, devido principalmente ao seu alto PCI. A análise da emissão de poluentes com diferentes proporções de raspas de pneu como combustível alternativo mostra que sua queima na indústria de cimento é viável. Com relação ao CO_2 , houve uma diminuição das suas emissões com o aumento da substituição da taxa de carvão pelas raspas de pneu. Entretanto, a emissão de CO_2 ainda apresenta valores altos.

A emissão de dióxido de carbono pela indústria cimenteira é alta, representando 5% das emissões totais no mundo. Atualmente, o Brasil é o país que apresenta uma das menores emissões de CO_2 do mundo. Como a maioria das fábricas do país já adota o coprocessamento, comercializa cimentos com adições e está em processo de modernização, a fim de aumentar sua eficiência energética, outras medidas de diminuição das emissões de CO_2 devem ser estudadas.

Uma medida que pode ser adotada no futuro pelas indústrias de cimento para reduzir a emissão de CO_2 e de outros poluentes gasosos é o uso de mineralizadores durante o processo de fabricação do clínquer. Esses compostos promovem a diminuição da temperatura das reações de clínquerização, diminuindo assim o consumo de combustíveis. Conseqüentemente haverá uma diminuição na emissão dos poluentes gasosos. Estudos apontam resultados promissores do uso de mineralizadores, como maior resistência mecânica do cimento.

Apesar das emissões de SO_2 apresentarem um aumento com o aumento da substituição de carvão colombiano pelas raspas de pneu, esse aumento foi pequeno. Com relação ao blend 1, o blend 5 apresentou um aumento de apenas 25% nas emissões de SO_2 . Esse aumento na emissão de SO_2 pode ser facilmente contornado com a adoção de métodos de controle de emissões de SO_x .

Sendo assim, a adoção de métodos eficientes de controle de emissão de poluentes pelas fábricas de cimento permite o uso de combustíveis e matérias-primas secundários no processo de fabricação do clínquer.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos, a DN COPAM nº 154/2010 e a Norma CETESB P4.263/03 proporcionam condições políticas e jurídicas ideais para o aumento da prática do coprocessamento pela indústria cimenteira no Brasil, especialmente no estado de Minas Gerais. É importante ressaltar que Minas Gerais possui um dos maiores polos cimenteiros do país, com 12 fábricas espalhadas pelo estado.

Entretanto, os limites máximos de emissões de gases poluentes vigentes no Brasil são elevados comparados com o da legislação europeia. O aumento dos limites das emissões de poluentes gasosos na nova DN COPAM nº 154, de 25 de agosto de 2010, representa um retrocesso com relação às questões ambientais. Ademais, esses limites impostos não incentivam as indústrias de cimento nacionais a adotar medidas mais eficientes de controle das emissões de poluentes, como ocorre na Europa.

9.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A produção de clínquer no laboratório se mostrou possível. Sendo assim, como uma sugestão para trabalhos futuros, propõe-se a produção de clínquer adicionando resíduos com um potencial de mineralizador e matéria-prima secundária, como o fosfogesso. Análises físicas, químicas e mecânicas podem ser realizadas a fim de comparar a qualidade do cimento produzido sem o mineralizador e com a presença dele com diversos teores no clínquer.

O uso de mineralizadores pela indústria do cimento ainda está sendo estudado pelos pesquisadores, apresentando resultados promissores. Os mineralizadores promovem a diminuição da temperatura das reações de clínquerização, diminuindo assim, o consumo de combustíveis. Consequentemente, haverá uma diminuição na emissão dos poluentes gasosos.

Propõe-se também a análise da emissão de poluentes com o uso de diferentes tipos de resíduo industriais e passivos ambientais, como combustíveis alternativos. Pode ser elaborada uma modelagem de otimização ou essa análise pode ser feita por meio do estudo da cinética química dos compostos e dos mecanismos de reações existentes nos processos de combustão para a produção do clínquer.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCM – Associação Brasileira de Carvão Mineral. Carvão Mineral. Disponível em: < http://www.carvao_mineral.com.br/interna_conteudo.php?i_subarea=6&i_area=4 >. Acesso em: 15 de Set. de 2013.

ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland. “Boletim Técnico – Guia Básico de Utilização do Cimento Portland”. ABCP, 2002. 27 p. Disponível em: http://www.abcp.org.br/conteudo/wp-content/uploads/2009/12/BT106_2003.pdf. Acesso em: Jul. de 2013.

AKKAPEDDI, S. “Alternative Solid Fuels for the Production of Portland Cement”. 2008. Dissertação (Mestrado) – Graduate Faculty, Auburn University, Auburn, 2008.

ANIP – Associação Nacional da Indústria de Pneumáticos. “Produção”. Disponível em: < http://www.anip.com.br/index.php?cont=conteudo&area=32&titulo_pagina=Produ%E7%E3o >. Acesso em: Jul. de 2013.

BARKER, D. J., TURNER, S. A., NAPIER-MOORE, P. A., CLARK, M., DAVISON, J. E. “CO₂ Capture in the Cement Industry”. Energy Procedia, Elsevier, v. 1, p. 87-94, 2009.

BERNARDO, A. C. S. M. “Otimização estocástica multi-objetivos na produção de cimento Portland com coprocessamento de resíduos e adição de mineralizadores”. 2009. Tese (Doutorado) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2009.

BEZERRA, U. T., MARTINELLI, A. E., MELO, D. M. A., LIMA, F. M. “A correlation between Bogue’s equations and Taylor’s procedure for the evaluation of crystalline phases in special class Portland oilwell cement clinker”. *Cerâmica*, São Paulo, v. 57, n. 341, p. 122-128, mar. 2011.

BRASIL. Lei nº 12305, de 2 de agosto de 2010. “Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos”. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: Jan. de 2013.

_____, Resolução CONAMA nº 237, de 19 de dezembro de 1997. “Dispõe sobre regulamentação de aspectos do licenciamento ambiental não estabelecidos na Política Nacional de Meio Ambiente”. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res97/res23797.html>>. Acesso em: Fev. de 2013.

_____, Resolução CONAMA nº 258, de 26 de agosto de 1999. “Dispõe sobre a necessidade de dar destinação final, de forma ambientalmente adequada e segura, aos pneumáticos inservíveis”. Brasil, 1999a. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res99/res25899.html>>. Acesso em: Fev. de 2013.

_____, Resolução CONAMA nº 264, de 26 de agosto de 1999. “Define 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”. Brasil, 1999b. Disponível em: <<http://www.mp.rs.gov.br/legislacao/id1974.htm>>. Acesso em: Jul. de 2013.

BOSOAGA, A., MASEK, O., OAKLEY, J. E. “CO₂ Capture Technologies for Cement Industry”. *Energy Procedia*, Elsevier, v. 1, p. 133-140, 2009.

CARVALHO Jr., J. A., LACAVA, P. T. “Emissões em Processos de Combustão”, São Paulo: ed. UNESP, 135 p., 2003.

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. “Agrominerais para o Brasil”. CETEM, 2010. 380 p. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/agrominerais/novolivro.htm>>. Acesso em: Set. de 2013.

CEMBUREAU – European Cement Association. “Sustainable Cement Production – Coprocessing of alternative fuels and raw materials in the European cement industry”. [S.l.]: CEMBUREAU, 2009. Disponível em: < <http://www.cembureau.be/sustainable-cement-production-coprocessing-alternative-fuels-and-raw-materials-cement-industry>>. Acesso em: 15 de Ago. de 2010.

D.A. Everest UKCEED. “The Greenhouse Effect: Issues for Policy Makers. “Energy Policy Journal”, London: v. 17, n. 2, p. 177-181, 1989.

EC – European Commission. “Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste”. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/en/consleg/2000/L/02000L0076-20001228-en.pdf>>. Acesso em: 01 de Out. de 2010.

ECRA – European Cement Research Academy. “CCS – Carbon Capture and Storage”. ECRA, 2013. Disponível em: <<http://www.ecra-online.org/226/>>. Acesso em: Set. De 2013.

ELEX. “Hybrid Filter”. ELEX, 2013. Disponível em: <<http://www.elex.ch/en/products/hybrid-filter.html>>. Acesso em: Jul. de 2013.

EMMANUELSON, A., HANSEN, S., VIGGH, E. “A comparative study of ordinary and mineralized Portland cement clinker from two different production units. Part I: Composition and hydration of the clinkers”. Cement and Concrete Research, Elsevier, v. 33, p. 1613-1621, Março de 2003.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. “Balanço Energético Nacional”. [S.l.]: EPE, 2013. Disponível em: < <http://www.epe.gov.br/>>. Acesso em: 15 de Set. de 2013.

FIKSEL, J., BAKSHI, B. R., BARAL. A., GUERRA, E., DEQUERVAIN, B. “Comparative life cycle assessment of beneficial applications for scrap tires”. Clean Technologies and Environmental Policy, Elsevier, v. 13, p. 19-35, Março de 2010.

FLSMIDTH. “Air Pollution Control”. [S.l.]: FLSmidth, 2013. Disponível em: <<http://www.flsmidth.com/en-us/Services+and+Capabilities/Air+Pollution+Control>>. Acesso em: Jul. de 2013.

GTZ/HOLCIM. “Guidelines on CoProcessing Waste Materials in Cement Production: The GTZ- Holcim Public Private Partnership”. Holcim Group Support Ltd and Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH, 2006. Disponível em: <http://www.coproce.com/Guidelines/unterordner/guideline_coproce_v0606.pdf/ view>. Acesso em: Out. de 2013.

GUPTA, R. K., MAJUNDAR, D., J. V., TRIVEDI, BHANARKAR , A. D. “Particulate matter and elemental emissions from a cement kiln”. Fuel Processing Technology, Reino Unido, v. 104, p. 343-351, Julho de 2012.

HILLK, S. C., SMOOT, D. L. “Modeling of Nitrogen Oxides Formation and Destruction in Combustion Systems”. Progress in Energy and Combustion Science, Elsevier, v. 26, p. 417-458, Agosto 2000.

IEA – International Energy Agency. “Technology Roadmap: Carbon capture and storage”. [S.l.]: IEA, 2013. 58 p. Disponível em <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/name,39359,en.html>>. Acesso em: Set. de 2013.

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change. “Climate Change 2007: Mitigation”. IPCC, 2007. 851 p. Disponível em: <http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_ipcc_fourth_assessment_report_wg3_report_mitigation_of_climate_change.htm>. Acesso em: Maio de 2013.

JOHN, V. M., AGOPYAN, V. “Reciclagem de Escórias de Alto Forno no Brasil”. In: Seminário Nacional sobre Reuso/Reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais. São Paulo, 2000.

KACIMI, L., SIMON-MASSERON, A., GHOMARI, A., DERRICHE, Z. “Reduction of clinkerization temperature by using phosphogypsum”. Journal of Hazardous Materials, Amsterdam, v. B137, p. 129-137, Março 2006.

KAPUR, A., VAN OSS, H. G., KEOLEIAN, G., KESLER, S. E., KENDALL, A. “The contemporary cement cycle of the United States”. Journal of Material Cycles and Waste Management, Japão, v. 11, n. 2, p. 155-165, Maio 2009.

KARSTENSEN, K. H. “Formação e Emissão de POPs pela Indústria de Cimento”. 3. ed. São Paulo: RiMa Editora, 2010. 188 p.

LEE, J. M., BAKER, J. J., ROLLE, J. G., LLERENA, R. “Characterization of Green and Calcined Coke Properties Used for Aluminum Anode-Grade Carbon”. In: Preprints of Symposia – Division of Fuel Chemistry American Chemical Society 43, v. 2. p. 271-277, 1998.

LINHARES, B. T. “Avaliação do Desempenho de Cimentos CII E e CIII F com Diferentes Teores de Pozolanas frente ao Ataque de Íons Sulfato”. 2010. 70 p. Trabalho de diploma (Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

MACHADO, F. S.; ANDRADE, A. M. “Propriedades termoquímicas dos finos de carvão vegetal e de carvão mineral, para a injeção nas ventaneiras de altos-fornos siderúrgicos”. Biomassa & Energia, Viçosa, v. 1, n. 4, p. 353-363, 2004.

MANTUANO NETTO, R. M. “Materiais Pozolânicos”. 2006. Monografia. Curso de Especialização em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

MCTI – Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. “Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa no Brasil”. MCTI, 2013. 76 p. Disponível em: <<http://gvces.com.br/arquivos/177/EstimativasClima.pdf>>. Acesso em: Jul. de 2013.

MILENKOVA, K. S., BORREGO, A. G., ALVEREZ, D., XIBERTA, J., MENÉNDEZ, R. “Devolatilisation behaviour of petroleum coke under pulverised fuel combustion conditions”. Fuel First, Elsevier , v. 83, p. 1883-1891, Junho de 2003.

MINAS GERAIS. Deliberação Normativa COPAM nº 026, de 28 de julho de 1998. “Dispõe sobre o co-processamento de resíduos em fornos de clínquer”. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=4067>>. Acesso em: Out. de 2013.

_____, Deliberação Normativa COPAM nº 154, de 25 de agosto de 2010. “Dispõe sobre o Coprocessamento de resíduos em fornos de clínquer”. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=14613>>. Acesso em: Out. de 2013.

NESCAUM – Northeast States for Coordinated Air Use Management. “Status Report on NO_x Controls”. NESCAUM, 2000. 219 p. Disponível em: <http://www.nescaum.org/documents/execsum_nox.pdf/view>. Acesso em: Out. de 2013.

NILSEN, A. R. “Combustion of large solid fuels in cement kilns”. 2012. 868 p. Tese (Ph.D.) – Departamento de Engenharia Química e Bioquímica, Technical University of Denmark, Lyngby, 2012.

NOHARA, J. J., ACEVEDO, C. R., PIRES, B. C. C. P., CORSINO, R. M. “GS-40 - Resíduos sólidos: passivo ambiental e reciclagem de pneus”. THESIS, São Paulo, ano I, v .3 , p. 21-57, 2º Semestre, 2005.

OLIVEIRA, R. F. “Uma Revisão dos Princípios de Funcionamento e Métodos de Dimensionamento de Moinhos de Bolas”. 2012. 60 p. Monografia. Curso de Especialização em Engenharia de Recursos Minerais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

OXBOW. “Coque de Petróleo Calcinado”. Disponível em: < <http://dev.oxbow.com/corporate/ContentPageSSL.asp?FN=ProductsCalcinedPetroleumCoke&TS=3&MS=16&oLang=PT> >. Acesso em: Set. de 2013.

PAULA, L. G. “Análise Termoeconômica do Processo de Produção de Cimento Portland com Coprocessamento de Misturas de Resíduos”. 2009. 179 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2009.

PATFAB ENGINEERS PVT. LTD. “Scaling the tallest peak”. Disponível em: <<http://www.patfab.com/index.htm>>. Acesso em 30 de Set. de 2010.

PETROBRAS. “Coque Verde de Petróleo”. Disponível em: < <http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/paraindustriasetermeltricas/coqueverededepetroleo!/ut/p/c4/04> >

_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hLf0N_P293QwN3AyM3AyMfNy8LfxdHAwMDc_2
CbEdFAN9fqmc!/ >. Acesso em: 25 de Jul. de 2013.

PIPILIKAKI, P. et al. “Use of tire derived fuel in clinker burning”. *Cement & Concrete Composites*, Inglaterra, v. 27, p. 843-847, Março 2005.

RECICLANIP. “Reciclanip, o ciclo sustentável do pneu”. Disponível em: <<http://www.reciclanip.org.br/v3/>>. Acesso em: Set. de 2013.

SANTI, A. M. M. “Co-incineração e co-processamento de resíduos industriais perigosos em fornos de clínquer: Invertação no maior pólo produtor de cimento do País, Região Metropolitana de Belo Horizonte, MG, sobre os riscos ambientais, e propostas para a Segurança Química”. 2003. 227 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

SANTI, A. M. M.; SEVÁ FILHO, A. O. “Combustíveis e riscos ambientais na fabricação de cimento; casos na Região do Calcário ao Norte de Belo Horizonte e possíveis generalizações”. In: II ENCONTRO NACIONAL DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA EM AMBIENTE E SOCIEDADE – ANPPAS. Campinas, 2004.

SANTOS, A. R. “A Geração de Coque de Petróleo Devido ao Processo de Petróleos Pesados e Seu Uso na Produção de Clínquer de Cimento Portland”. 2007. Tese (Doutorado) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2007.

SÃO PAULO. Norma Técnica CETESB P4.263, de dezembro de 2003. “Procedimento para a utilização de resíduos em fornos de produção de clínquer”. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/P4_263.pdf>. Acesso em: Set. de 2013.

SIGNORETTI, V. T. “Controle das Emissões de NO_x, SO_x e Metais Pesados Quando se Utilizam Combustíveis Alternativos e de Alto Teor de Enxofre na Indústria de Cimento”. 2008. 105 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2008.

SILVA, R. J. “Análise Energética de Plantas de Produção de Cimento Portland”. 1994. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

SIMMONS, M.; GORBY, L.; TEREMBULA, J. “Operational experience from the United States' first vertical roller mill for cement grinding”. In: CEMENT INDUSTRY TECHNICAL CONFERENCE. Palm Springs, Califórnia, 2005.

SME – Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc. “Advances in Comminution”. SME, 2006. 557 p. Disponível em: <http://books.google.com.br/books?id=a334PRbhdSoC&hl=pt-BR&source=gb_s_navlinks_s>. Acesso em: Jul. de 2013

SNIC – Sindicato Nacional da Indústria do Cimento. Press Kit 2011. [S.l.]: SNIC, 2011. Disponível em: <<http://www.snic.org.br/>>. Acesso em: 6 de Julho, 2012.

SUTHERLAND, K. S. “Filters and Filtration Handbook”. 5 ed. Oxford: Elsevier, 2008. 523 p.

TAYLOR, H. F. W. “Cement chemistry”. 2 ed. New York: Thomas Telford Publishing, 1990. 459 p.

UNEP – United Environment Programme. “Draft Technical Guidelines on Coprocessing of Hazardous Waste in Cement Kilns”. Secretariat of the Basel Convention. UNEP, 2010a. Geneva, Suíça, 22 de Março de 2010. 47 p. Disponível em: <<http://www.basel.int/techmatters/index.html>>. Acesso em: Set. de 2013.

_____ . “Revised technical guidelines on environmentally sound management of used tyres and waste pneumatic tyres”. Secretariat of the Basel Convention. UNEP, 2010b. Geneva, Suíça, 14 de Maio de 2010. 59 p. Disponível em: <<http://www.basel.int/techmatters/index.html>>. Acesso em: Set. de 2013.

US EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. “Alternative Control Techniques Document Update – NO_x Emissions from New Cement

Kilns”. US EPA, 2007. 116 p. Disponível em : <http://www.epa.gov/ttnecatc1/dir1/cement_updt_1107.pdf>. Acesso em: Jul. de 2013.

“Available and Emerging Technologies for Reducing Greenhouse Gas Emissions from the Portland Cement Industry”. US EPA, 2010. 45 p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/nsr/g hgdocs/cement.pdf>>. Acesso em: Jun. de 2013.

USGS – U.S. Geological Survey. “The World Coal Quality Inventory: South America”. USGS, 2006. 245 p. Disponível em: <<http://pubs.usgs.gov/of/2006/1241/>>. Acesso em: Set. de 2013.

ZENITH – Shanghai Zenith Company. “Vertical Roller Mill”. Disponível em: <<http://www.cementballmill.com/products/grinding/LM-Vertical-Mill.html>>. Acesso em: 23 de Nov. de 2010.

WEIR MINERALS. “Rolos de Moagem de Alta Pressão KHD (HPGR)”. Disponível em: <http://pt.weirminerals.com/products__services/comminution_solutions/high_pressure_grinding_rolls/khd_hpgr.aspx>. Acesso em: Jul. de 2013

WBCSD – World Business Council for Sustainable Development. “Cement Technology Roadmap 2009: Carbon emissions reductions up to 2050”. WBCSD, 2009. 36 p. Disponível em: <<http://www.wbcSD.org/Plugins/DocSearch/details.asp?DocTypeId=25&ObjectId=MzY3NDI>>. Acesso em: 8 de Set. de 2010.

ANEXO A

TABELAS

Tabela A.1 – Composição química de amostras de farinha.

Data	Hora	Silo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
17/01/2013	04:00	8079	12,96	3,34	2,01	43,54	0,95	0,25	0,07	0,58
17/01/2013	06:00	8079	13,57	3,63	2,36	42,75	0,96	0,25	0,07	0,62
17/01/2013	08:00	8079	14,07	3,52	2,29	42,56	0,94	0,26	0,07	0,60
17/01/2013	10:00	8079	13,40	3,52	2,21	42,97	0,97	0,27	0,07	0,62
17/01/2013	14:00	8079	13,52	3,50	2,19	43,13	0,99	0,26	0,07	0,61
17/01/2013	16:00	8080	13,51	3,53	2,17	43,22	0,97	0,27	0,07	0,61
17/01/2013	18:00	8080	13,56	3,43	2,19	43,10	1,00	0,26	0,08	0,60
18/01/2013	00:01	8080	13,38	3,38	2,17	43,19	0,95	0,26	0,08	0,58
18/01/2013	02:00	8080	13,66	3,42	2,24	43,12	1,00	0,26	0,08	0,59
18/01/2013	04:00	8080	13,76	3,42	2,19	42,83	1,07	0,27	0,08	0,62
18/01/2013	06:00	8080	13,29	3,32	2,12	43,19	1,06	0,27	0,08	0,60
18/01/2013	08:00	8080	12,86	3,32	2,10	43,59	1,05	0,27	0,07	0,61
18/01/2013	10:00	8081	13,03	3,36	2,21	43,39	1,05	0,27	0,07	0,61
18/01/2013	12:00	8081	13,20	3,48	2,14	43,47	1,07	0,27	0,08	0,64
18/01/2013	14:00	8081	13,59	3,61	2,21	42,82	1,06	0,27	0,08	0,65
18/01/2013	16:00	8081	13,96	3,65	2,24	42,66	1,07	0,28	0,08	0,64
18/01/2013	18:00	8081	13,83	3,60	2,15	42,72	1,05	0,27	0,07	0,63
Média			13,48	3,47	2,19	43,07	1,01	0,26	0,07	0,61

Tabela A.2 – Dados experimentais da pesagem das amostras de farinha e clínquer.

Data	Amostra	Peso Farinha (g)	Peso Total da Farinha (g)	Peso Clínquer (g)	Quantidade de perda de massa
27/set	1	106,2994	307,2851	198,7503	35,32%
	2	93,5846			
	3	107,4011			
27/set	1	94,8915	321,7514	209,4897	34,89%
	2	101,1077			
	3	125,7522			
28/set	1	136,4500	353,5803	229,3700	35,13%
	2	120,5800			
	3	96,5503			
28/set	1	76,5842	145,5510	80,6500	44,59%
	3	68,9668			
01/out	1	73,9230	219,4740	141,9542	35,32%
	2	76,5842			
	3	68,9668			
01/out	1	80,9551	242,7685	157,7697	35,01%
	2	79,5168			
	3	82,2966			
01/out	1	79,4901	211,9281	139,2987	34,27%
	2	72,1254			
	3	60,3126			
03/out	1	83,3586	242,0927	158,9649	34,34%
	2	78,1970			
	3	80,5371			
03/out	1	86,8665	264,1404	172,1091	34,84%
	2	86,4517			
	3	90,8222			
03/out	1	96,6026	267,0953	174,2390	34,77%
	2	86,3106			
	3	84,1821			
03/out	1	95,5033	279,1142	182,7561	34,52%
	2	93,8229			
	3	89,7880			
04/out	1	88,3285	305,0042	200,3484	34,31%
	2	105,5907			
	3	111,0850			
04/out	1	95,6995	313,8542	202,9693	35,33%
	2	119,4866			
	3	98,6681			