

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

LISLAIR MARIETE LEÃO MARQUES

**CO-PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS EM FORNOS
DE CLÍNQUER – ASPECTOS DO DESEMPENHO AMBIENTAL
ASSOCIADOS AOS METAIS PESADOS**

**Dissertação apresentada à Universidade Federal de Santa Catarina,
para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.**

Orientador: ARMANDO BORGES DE CASTILHOS JÚNIOR, Dr.

FLORIANÓPOLIS

SANTA CATARINA

março/2000

“CO-PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS EM FORNOS DE CLINQUER - ASPECTOS DO DESEMPENHO AMBIENTAL ASSOCIADOS AOS METAIS PESADOS”.

LISLAIR MARIETE LEAO MARQUES

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

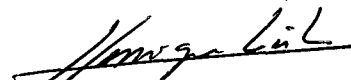
MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na Área de Tecnologias de Saneamento Ambiental

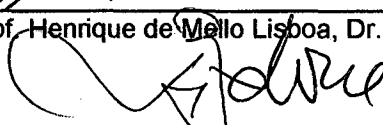
Aprovado por:



Prof. Dr. Armando Borges de Castilhos Junior.
(Orientador)



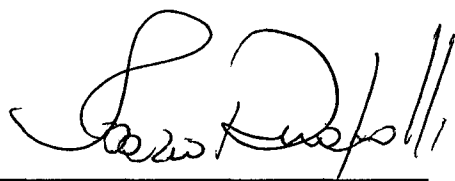
Prof. Henrique de Mello Lisboa, Dr.



Prof. Francisco Bidone, Dr.



Químico Clair Ceron



Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli
(Coordenador)

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL
MARÇO/2000

DEDICATÓRIA

*Ao meu pai Olicio e
à minha mãe Eloir,
que mesmo distantes,
sempre estiveram junto a mim.*

AGRADECIMENTOS

O enriquecimento adquirido por uma pesquisa acadêmica aplicada ao setor produtivo, aumenta significativamente a qualidade dos resultados. O contato com o processo produtivo, gerenciamentos, viabilidades econômicas e cronogramas foram também importante para o meu crescimento profissional. Além de prover a bolsa de estudos de mestrado a **Cimento Rio Branco S/A** incentivou esta pesquisa. Em nome dos Diretores **Eng. Luís Vilar de Carvalho** e **Eng. Mário L. Franceschi Fontoura** que permitiram essa oportunidade, expresso minha gratidão.

Nesta empresa, as informações buscadas para realização desta dissertação, foram valiosas e envolveram:

- Todo corpo técnico do Departamento de Fabricação em nome do Gerente **Eng. Osmarino Jorge Dias** e em especial ao Assistente Técnico do Forno VI, **Eng. Tadeu Moris Tomasella**.
- À equipe do Departamento de Controle de Qualidade em nome do **Eng. Marivaldo Rosado Atta Filho**, nas realizações das amostragens.
- Aos Técnicos **Marco Aurélio Ferreira** e **Marquinhos**, pelo trabalho paralelo às amostragens.
- Pela dedicada e atenta supervisão do Chefe do Departamento de Co-processamento, **Geólogo Dário Deschamps Justen** e do Chefe do Departamento de Desenvolvimento e Pesquisa, **Químico Clair Ceron**.
- Pela preciosa colaboração do Gerente de Meio Ambiente da Votorantim Cimentos, **Eng. Julio Cesar Mendonça da Rocha**.
- Ao **Eng. Walter Paulo de Mello, Arnaldo** e **Márcio**, da Ambiência, pelo acompanhamento técnico e bom convívio na realização do estágio, bem como ao **Lemuel**.
- Ao laborioso trabalho de amostragem dos gases do **Eng. José Maurício Borrelli**.

Pela disponibilidade, paciência e entusiasmo na orientação final desta dissertação ao **Prof. Dr. Armando Borges de Castilhos Júnior**.

Na soma dos conhecimentos transmitidos e das divergências ocorridas, evidencia-se o amadurecimento profissional; assim sendo, ao orientador inicial da pesquisa **Prof. Dr. Sebastião Roberto Soares**, o meu reconhecimento.

A todos os professores e colegas do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da **Universidade Federal de Santa Catarina**, pela instrução e convívio.

Pelo apoio e incentivo à pesquisa, dos Diretores do **Instituto Ambiental do Paraná**, em nome de **Eng. Altamir Carlos Lopes**, **Arq. Gervásio Félix** e **Eng. Ana Cecília A. Nowacki**. Pela calorosa recepção e ajuda material da **Associação Brasileira de Cimento Portland** em nome do Gerente **Dr. Yushiro Kihara** e do Assessor **Geólogo Vagner Maríngolo**.

Pelo apoio dos professores do Departamento de Produção Civil e do Departamento de Informática do **CEFET-PR**, em especial ao **Prof. Dr. Alex de Freitas Alves**.

Pela ajuda de traduções e correções à **Lesley**, **Marielly**, **Magda**, **Rosilene**, **Ilza** e a Assistente de Informática **Maria Helena Piza**.

Pelo tempo de convívio roubado da **minha família** e de **grandes amigos**, ofereço a alegria da conclusão dessa etapa.

Ao querido **Felipy Bertolini**, que também me entendeu.

SUMÁRIO

	<i>Lista de Figuras</i>	<i>ix</i>
	<i>Lista de Tabelas.....</i>	<i>ix</i>
	<i>Expressões Matemáticas.....</i>	<i>x</i>
	<i>Lista de Gráficos.....</i>	<i>xi</i>
	<i>Lista de Abreviaturas.....</i>	<i>xii</i>
	<i>Fórmulas moleculares.....</i>	<i>xii</i>
	<i>Lista de Unidades.....</i>	<i>xiii</i>
	<i>Lista de Anexos.....</i>	<i>xiii</i>
	<i>Resumo.....</i>	<i>xiv</i>
I	INTRODUÇÃO	1
II.1	APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	2
1	A indústria de cimento.....	2
2	Justificativa.....	5
3	Objetivos.....	5
3.1	Objetivo geral.....	5
3.2	Objetivos específicos.....	5
4	Estrutura da dissertação.....	6
II	REVISÃO DA LITERATURA	7
II.1	RESÍDUOS INDUSTRIAIS	8
1	Definição, caracterização e classificação	8
1.1	Caracterização.....	8
1.1.1	Nomenclatura.....	8
1.1.2	Estado físico.....	8
1.1.3	Propriedades específicas.....	9
1.1.4	Amostragem.....	9
1.1.5	Procedimentos de análise.....	9
1.2	Classificação.....	9
2	Estratégias de gerenciamento de resíduos.....	10
2.1	Redução.....	11
2.2	Tratamento.....	11
2.2.1	Valorização.....	11
2.2.2	Eliminação.....	12
3	Tratamento térmico.....	12
3.1	Combustão.....	13
3.1.1	Poder calorífico.....	13
3.1.2	Condições necessárias à combustão.....	14
3.1.3	Combustão completa e incompleta.....	15
3.1.4	Eficiência.....	15
3.1.5	Desenvolvimento da combustão para resíduos combustíveis.....	15
4	Parâmetros de valorização energética de resíduos industriais.....	16
4.1	Estado físico.....	16

4.2	Poder calorífico.....	16
4.3	Umidade.....	17
4.4	Composição química.....	17
4.5	Resíduos com aporte material e/ou energético.....	18
4.6	Metais nos resíduos industriais.....	18
4.7	Parâmetros de funcionamento do forno.....	18
II.II	CO-PROCESSAMENTO	19
1	Valorização de resíduos industriais nos fornos de produção de clínquer.....	19
		20
2	Valorização de resíduos como combustível alternativo.....	20
3	Parâmetros econômicos, técnicos e legais do co-processamento.....	21
3.1	Parâmetros econômicos.....	21
3.2	Parâmetros técnicos.....	22
3.3	Diplomas legais.....	24
3.3.1	Legislação americana.....	24
3.3.2	Legislações européia e francesa.....	24
3.3.3	Legislação brasileira.....	25
3.3.4	Legislação do Instituto Ambiental do Paraná.....	25
3.4	Condições operacionais para o co-processamento.....	26
3	Pré-tratamento dos resíduos industriais para co-processamento.....	26
II.III	PRODUÇÃO DO CLÍNQUER	28
1	Matéria prima.....	28
1.1	Fontes dos elementos maiores.....	29
1.2	Metais na matéria prima.....	29
2	Combustíveis.....	29
2.1	Metais nos combustíveis.....	30
3	Tecnologia dos forno.....	30
3.1	Torre de ciclones.....	30
3.2	Forno rotativo.....	32
3.3	Resfriador.....	32
3.4	Refratários.....	32
3.5	Piroprocessamento.....	32
4	Principais parâmetros de controle de processo.....	34
5	Dispostivos de controle da poluição: precipitadores eletrostáticos.....	34
6	Material particulado.....	35
7	Reações químicas	35
7.1	Fases das principais das reações químicas.....	35
8	Elementos maiores.....	37
9	Elementos menores.....	37
10	Elementos secundários.....	37
10.1	Elementos traços.....	37
10.1.1	Metais refratários.....	38
10.1.2	Metais voláteis.....	38
11	Emissões atmosférica na industria de cimento.....	40
11.1	Emissões de particulado.....	40
11.2	Emissões gasosas.....	41

11.2.1	Geração de NO _x e SO _x	41
11.2.2	Emissões de metais traços.....	41
III	ESTUDO DE CASO	45
III.1	ESTUDO DE CASO	46
1	A Cimento Rio Branco S/A.....	46
2	O Forno VI.....	47
2.1	Dispositivos principais.....	47
2.1.1	Moinhos.....	48
2.1.2	Torre de ciclones.....	49
2.1.3	Forno rotativo.....	49
2.1.4	Resfriador.....	49
2.1.5	Sistema de controle da poluição do ar – precipitador eletrostático.....	50
3	Tipo do combustível convencional.....	50
4	Co-processamento de resíduos industriais no Forno VI.....	51
4.1	Pontos de alimentação de resíduos.....	51
4.2	Pré-tratamento dos resíduos industriais para o co-processamento no Forno VI.....	52
4.3	Resíduos co-processados.....	52
IV	MATERIAIS E MÉTODOS	54
IV.1	METODOLOGIA DE ESTUDO	55
1	Procedimentos de amostragem.....	55
1.1	Procedimentos das campanhas de amostragens da alimentação e retenção.....	56
1.2	Procedimentos das campanhas de amostragens do setor externo.....	58
2	Considerações relativas às amostragens.....	60
2.1	Amostragens de alimentação e retenção.....	60
2.2	Amostragens do setor externo	62
3	Limites do estudo.....	62
4	Unidade Funcional.....	63
5	Equacionamento-Balanco de Massa.....	63
V	RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
V.1	RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
1	Resultados das amostragens da alimentação e retenção.....	66
1.1	Mercúrio.....	67
1.2	Tálio	68
1.3	Chumbo.....	69
2	Resultado das amostragens do setor externo	69
2.1	Mercúrio.....	73
2.2	Tálio.....	75
2.3	Chumbo.....	75

VI	CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES	78
VI.I	CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
1	Considerações quanto aos resíduos industriais.....	79
2	Co-processamento como tecnologia de tratamento de resíduos.....	79
3	Desempenho do forno pré-aquecedor de clínquer associado aos metais pesados.....	80
VI.II	RECOMENDAÇÕES	81
	ANEXOS	84
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Balanco material do ciclo do cimento.....	3
Figura 2	Estratégias de gerenciamento de resíduos.....	11
Figura 3	Linha de queima do clínquer.....	31
Figura 4	Forno rotativo com pré-aquecedor de ciclone.....	33
Figura 5	Dispositivos e fluxos dos gases e sólidos do Forno VI.....	48
Figura 6	Pontos de coleta das amostras da alimentação e retenção.....	57
Figura 7	Esquema de amostragem.....	59
Figura 8	Limites de estudo.....	62
Figura 9	Balanco de massa.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Comparação das legislações estrangeiras.....	23
Tabela 2	Comparação das legislações brasileiras quanto às emissões.....	25
Tabela 3	Composição média da farinha.....	28
Tabela 4	Elementos maiores do clínquer.....	37
Tabela 5	Elementos menores do clínquer.....	48
Tabela 6	Volatilidade efetiva dos metais na linha de queima.....	43
Tabela 7	Classificação de metais traços conforme a volatilidade.....	46
Tabela 8	Fornos em operação em 1998/1999 na Cimento Rio Branco S/A	46
Tabela 9	Temperaturas médias do Forno VI.....	47
Tabela 10	Condições operacionais do moinho de farinha do Forno VI.....	49
Tabela 11	Condições operacionais do moinho de coque do Forno VI.....	49
Tabela 12	Dimensões e rotação do Forno VI.....	49

Tabela 13	Condições nominais do Forno VI.....	50
Tabela 14	Condições operacionais do precipitador eletrostático.....	50
Tabela 15	Coque de Petróleo.....	51
Tabela 16	Componentes das amostragens do setor externo.....	58
Tabela 17	Combustível convencional utilizado durante as amostragens.....	61
Tabela 18	Balanço de massa dos metais Hg, TI e Pb da amostragem de queima de resíduo industrial como combustível alternativo em forno pré-aquecedor de clínquer.....	70
Tabela 19	Balanço de massa dos metais Hg, TI, e Pb da amostragem de queima do combustível convencional em forno pré-aquecedor de clínquer.....	70
Tabela 20	Retenção no sistema com relação aos metais Hg, TI e Pb da amostragem de queima com resíduos industriais como combustível alternativo em forno pré-aquecedor de clínquer.....	72
Tabela 21	Retenção no sistema do forno com relação aos metais Hg, TI e Pb da amostragem com combustível convencional em forno pré-aquecedor de clínquer.....	72
Tabela 22	Eficiência do forno pré-aquecedor de clínquer para os metais traços Hg, TI e Pb das amostragens com resíduo como combustível alternativo e das amostragens com combustíveis convencionais	72

EXPRESSÕES MATEMÁTICAS

1	Eficiência do sistema.....	15
2	Balanço material.....	64
3	Balanço material para o sistema de estudo.....	64
4	Metais refratários.....	64
5	Metais voláteis.....	64
6	Retenção no sistema.....	64

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Correlação da retenção no material particulado entre os metais mercúrio e tálio.....	60
Gráfico 2	Correlação das concentrações dos metais chumbo e tálio nos resíduos co-processados.....	61
Gráfico 3	Correlação do metal chumbo, quanto a concentração, nos resíduos industriais co-processados e da alimentação no forno.....	64
Gráfico 4	Concentração(%) dos metais Hg, Tl e Pb na entrada das amostragens com resíduo como combustível alternativo.....	65
Gráfico 5	Concentração(%) dos metais Hg, Tl e Pb na entrada das amostragens com a utilização do combustível convencional.....	67
Gráfico 6	Entradas e saídas dos teores de mercúrio nas amostragens em forno pré-aquecedor em g/t de clínquer.....	73
Gráfico 7	Fracionamento (%) das saídas do mercúrio em relação a entrada	74
Gráfico 8	Entradas e saídas dos teores metálicos do tálio nas amostragens em forno pré-aquecedor em g/t de clínquer.....	75
Gráfico 9	Entradas e saídas dos teores de chumbo nas amostragens em forno pré-aquecedor em g/t de clínquer.....	76
Gráfico 10	Fracionamento (%) das saídas do chumbo em relação a entrada	77

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura **Designação**

ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
BCA	British Cement Association
BIF	Boilers and Industrial Furnaces
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais
CKD	Cement Kiln Dust (material particulado)

ENV P	Projeto de Norma Ambiental
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais
L	Limite de inflamabilidade
IAP	Instituto Ambiental do Paraná
RIA	Relatório de Impacto Ambiental
MP	Material particulado
PCA	Portland Cement Association
PCBs	Policlorobifenilos
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
TA-Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft

FÓRMULAS MOLECULARES

<i>Fórmulas</i>	<i>Nomenclatura</i>
C₂S	Belita (silicato dicálcio)
C₃A	Fase aluminato (aluminato tricálcio)
C₃S	Alita (silicato tricálcio)
C₄AF	Fase alumínio – ferrítica (alumínio férrico tetracálcio)
CaO	Monóxido de cálcio – cal
CO	Monóxido de carbono
HCl	Ácido clorídrico
NH₃	Amônia
NO₂	Dióxido de nitrogênio
SO₂	Dióxido de enxofre

LISTA DE UNIDADES

<i>grandeza</i>	<i>unidade</i>	<i>equivalência</i>
Temperatura	°C	°C= (°F – 32)/1,8
Massa	Kg	10 ⁶ mg, 10 ³ g, 10 ⁻³ t
Tempo	s	
Calor	cal	
Comprimento	m	100cm
Poder calorífico	Kcal/kg	
Concentração	mg/Nm ³ , mg/kg, %, ppm	0,15 kg/t = 70mg/Nm ³
Energia	KW	
Pressão	mm CA	760 mm Hg
Vazão	Nm ³ /h, m ³ /h, g/h	
Desempenho	%	
Velocidade	m/s	
Frequência	rpm	

LISTA DE ANEXOS

Anexo1	Planilhas das amostragens da alimentação e retenção.....	84
Anexo2	Resultados das amostragens dos gases.....	114

RESUMO

O clínquer, matéria prima básica do cimento, resulta da queima de calcário e argila que utiliza os combustíveis fósseis que, como todo recurso natural, contém metais pesados. Atualmente, a utilização de resíduos de alto poder calorífico tende a substituir os combustíveis fósseis. Esses resíduos podem igualmente conter metais pesados. Os elementos metálicos introduzidos no forno de produção de clínquer são fixados no clínquer em quase sua totalidade e incorporados no cimento. Da fração eventualmente volatilizada, uma parcela é retida nos filtros e constitui constituirá os efluentes gasosos. Esta pesquisa analisa os metais pesados mercúrio(Hg), tálio(Tl) e chumbo(Pb) através de um balanço de massa considerando a entradas e saídas desses metais no co-processamento de resíduos industriais em fornos de produção de clínquer.

PALAVRAS CHAVES

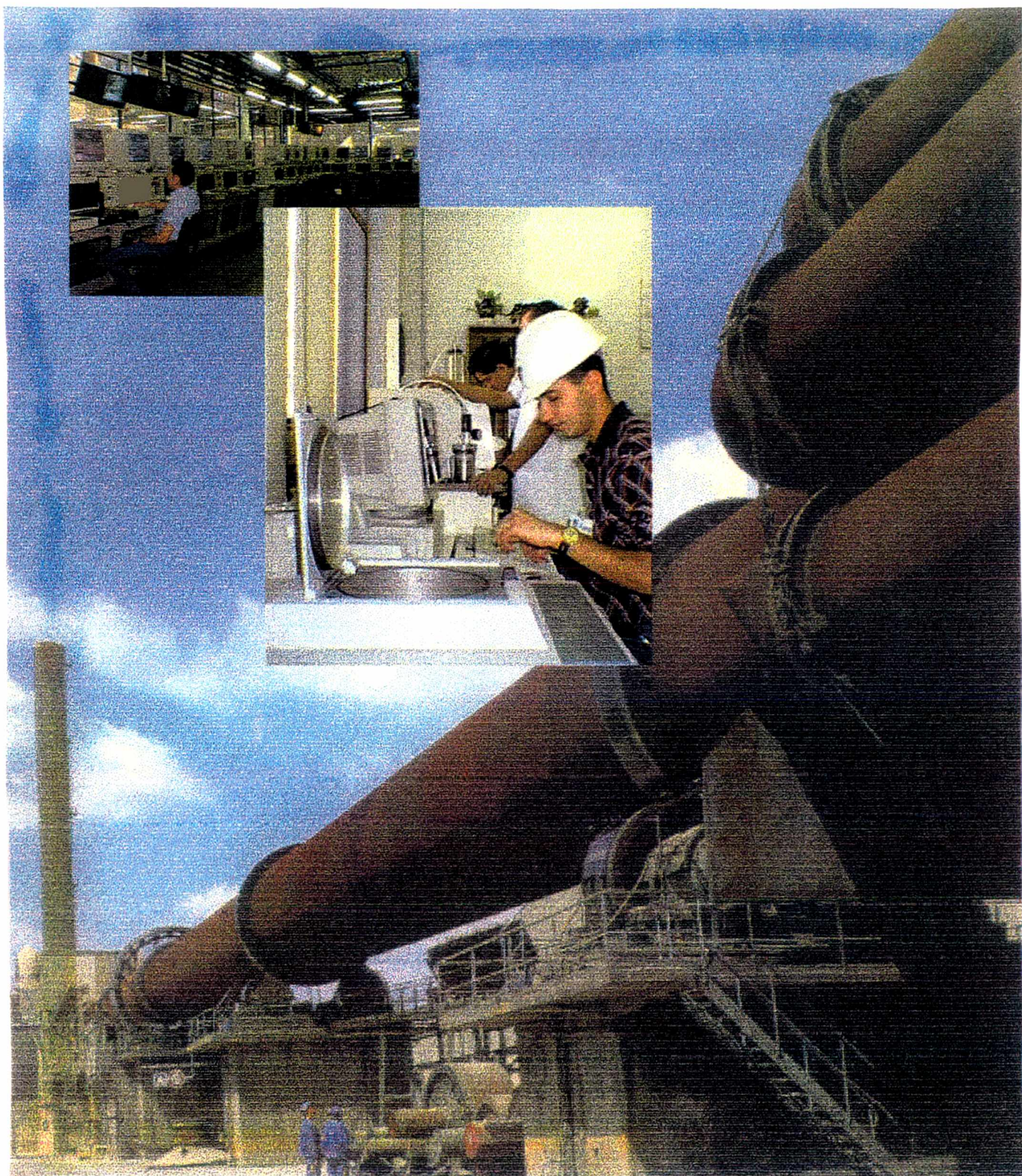
Resíduos industriais, valorização, metais pesados, clínquer, co-processamento, combustível alternativo

ABSTRACT

The clinker is the result of the burning of limestone and clay wick that uses combustible fossil that like every natural recourse, contain heavy metals. At present, the use of high calorific power waste has a tendency of substitute the fossil combustibles but might equally contain heavy metals. This elements inserted in Cement furnace are fixed/incrusted in the clinker in almost its totality. Of the volatile fraction a portion will be retain in the filters and another portion will constitute the gaseous effluents. This paper analyze metals trace Hg, Tl and Pb. For this will be done a mass balance equation of the input and output this metals during coprocessing of industry waste in clinker fabricating process.

KEYWORDS

Industry waste, valorization, heavy metals, clinker, coprocessing, alternative fuel



I INTRODUÇÃO

I.I APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Com o passar do século vinte, cada vez mais o concreto tem-se tornado o material dominante. A tendência à urbanização irá continuar, estruturas subterrâneas e fundações profundas irão requerer grandes volumes de concreto; sistemas de trânsito rápido terão de ser expandidos e novos sistemas viários terão de ser construídos. Com vantagens técnicas e econômicas sobre materiais alternativos, tais como a madeira e o aço, o concreto apresenta-se, também, como um material ambientalmente mais eficiente (Monteiro, 1994).

A aplicação dos princípios básicos da ciência à tecnologia de produção do concreto e principalmente do cimento – matéria prima básica do concreto - oferece a expectativa de que no futuro o produto será superior em suas propriedades mecânicas e construtivas e mais adequado ambientalmente.

Este capítulo aborda o crescimento da indústria de cimento, nessas últimas décadas no avanço ambiental tecnológico da produção do cimento, na redução do consumo de energia, da água, de emissões e principalmente pela capacidade de utilizar como matéria e energia grandes volumes de resíduos gerados por outras atividades industriais. Também, apresenta as justificativas, os objetivos e estrutura desta dissertação.

1 A indústria de cimento

A crise energética intensificada nos anos 70 contribuiu significativamente para que todas as indústrias se preocupassem com o consumo e o desperdício na fabricação de produtos altamente dependentes de energia (Forster, 1997).

O processo de fabricação de cimento sempre se caracterizou pelo consumo elevado de energia térmica e elétrica. Ainda se verifica o impacto ambiental dos produtos do processo de combustão, como CO, NO₂ e SO₂ para a produção do clínquer. Nas últimas décadas, também foi constatada a possibilidade de escassez de recursos materiais. Muitas pesquisas têm contribuído para um melhor aproveitamento dos recursos. No Brasil, a indústria de cimento tem empregado materiais alternativos, tais como a escória da Indústria Siderúrgica e a cinza volante das Usinas Termelétricas de Carvão, o que tem contribuído para aumentar a produção de cimento por unidade energética consumida.

Além do consumo de matérias primas e combustíveis para o processo de fabricação do cimento, a linha de produção do cimento abrange a preparação da matéria prima, a distribuição e a utilização, que também possuem variáveis que se não forem convenientemente controladas podem comprometer o meio ambiente como esquematizado na Figura 1. Entre as principais fontes de desequilíbrio ambiental são citados (Kuhlmann, 1993):

- degradação ambiental causada pela extração de matéria prima;

- emissão de partículas na atmosfera causada pela extração da matéria prima;
- emissões de gases de combustão, particularmente o dióxido de carbono (proveniente da descarbonatação da cal), óxidos de nitrogênio, enxofre e metais;
- ruídos e vibrações provenientes dos equipamentos de transporte, moinhos e resfriadores de clínquer;
- consumo de energia térmica (combustíveis para o processo de clínquerização) e elétrica para o acionamento de moinhos e meios de transporte.

A indústria de cimento reconhece as implicações ambientais de suas atividades e busca evitá-las reduzindo ou minimizando efeitos adversos (Lawton, 1993).



Figura 1 Balanço material do ciclo do cimento

Ao longo dessas últimas décadas a indústria de cimento tem modernizado passo a passo suas infra-estruturas e operações e tem conseguido melhorias no desempenho ambiental, em destaque:

- redução e controle dos efeitos ambientais, reduções de emissões, proteção de estoques e melhoria de técnicas disponíveis;
- potencial e controle dos efeitos positivos que o processo industrial de fabricação tem em relação ao meio implantando co-processamento;
- aplicação de sistemas de gestão procurando uma adequada integração das variáveis ambientais e de qualidade;
- junto a nível local e comunitário, reflete as aspirações da sociedade no que concerne assuntos ambientais;
- pesquisas para melhorias futuras da eficiência de suas operações de desempenho ambiental.

O atual estágio tecnológico do processo de fabricação de cimento permite que se produzam os mais variados tipos de cimento, de acordo com as necessidades específicas de qualidade dos consumidores e com elevado aproveitamento de recursos como por exemplo a valorização de resíduos derivados de outros processos industriais.

As condições favoráveis do forno rotativo de clínquer, em termos de planta estrutural e de operação de processo, propiciam a utilização de resíduos combustíveis em substituição à combustíveis convencionais (Kirsch, 1991). Porém, as seguintes condições fundamentais devem ser cumpridas:

- a qualidade do cimento, isto é, suas propriedades construcionais e sua compatibilidade ambiental, não pode ser afetada ambientalmente;
- todos os interesses de proteção ambiental no processo de produção devem ser considerados, isto é, conformidade com as legislações relacionadas às taxas de alimentação e de emissões devem ser atendidas;
- o processo de produção não deve ser interrompido.

Ainda, deverão ser considerados os custos de operações adicionais resultantes da substituição de combustíveis tradicionais. Apesar dessas condições rígidas há muitos exemplos nos últimos anos de substituição de combustíveis na produção do clínquer.

2 Justificativa

Um dos maiores problemas da sociedade é o gerenciamento de quantidades consideráveis de resíduos provenientes de diversas atividades humanas. O ambiente ocupa um lugar cada vez mais importante na nossa comunidade, assim sendo, a eliminação de resíduos, ou seja, sua não valorização, representa um enorme desperdício de recursos naturais e ineficácia em termos de emissões e de custo de destruição.

Já o emprego do cimento vem sendo, ao longo dos anos, extremamente importante para que as sociedades possam alcançar o bem estar. Como principal componente do concreto ele é imprescindível na construção de estruturas para edificações, redes de saneamento, de sistemas viários, etc. A ele devem estar associadas boas propriedades reológicas, durabilidade, impermeabilidade, entre outras.

O cimento pode ter aplicações específicas relacionadas à proteção do meio ambiente. Pode-se citar, por exemplo, a solidificação e inertização de resíduos, a estabilização de solos contaminados e, sobretudo, as possibilidades potenciais do próprio processo de fabricação em valorizar resíduos industriais como matéria prima.

Como estratégia de gerenciamento de resíduos, a valorização dos mesmos em fornos de clínquer tem-se apresentado como alternativa tecnológica que contribui para a conservação de recursos não renováveis e para a minimização de resíduos.

O clínquer, material básico do Cimento Portland, é resultante da queima de calcário e argila em fornos rotativos que utilizam como combustíveis, materiais fósseis que, como todo recurso natural, contêm metais pesados.

Atualmente, a utilização de resíduos de alto poder calorífico tende a substituir não só esses combustíveis como também a matéria prima. Esses resíduos podem igualmente conter metais pesados.

3 Objetivos

3.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho ambiental da tecnologia de co-processamento de resíduos industriais em fornos de clínquer através do acompanhamento do comportamento dos metais pesados.

3.2 Objetivos específicos

- avaliar o desempenho da tecnologia do forno pré-aquecedor de clínquer quanto a valorização de resíduos industriais como combustível alternativo;
- analisar o desempenho do forno quanto aos metais voláteis mercúrio, tálio e chumbo na utilização de resíduos industriais como combustível alternativo e na utilização de combustíveis convencionais;

- comparar o desempenho do forno de clínquer quando alimentado com resíduos industriais em substituição e quando alimentado com combustíveis convencionais.

4 Estrutura da dissertação

A dissertação está dividida em seis capítulos onde esta parte inicial fornece uma apresentação geral da problemática abordada e encerra com os objetivos a serem atingidos ao final da pesquisa.

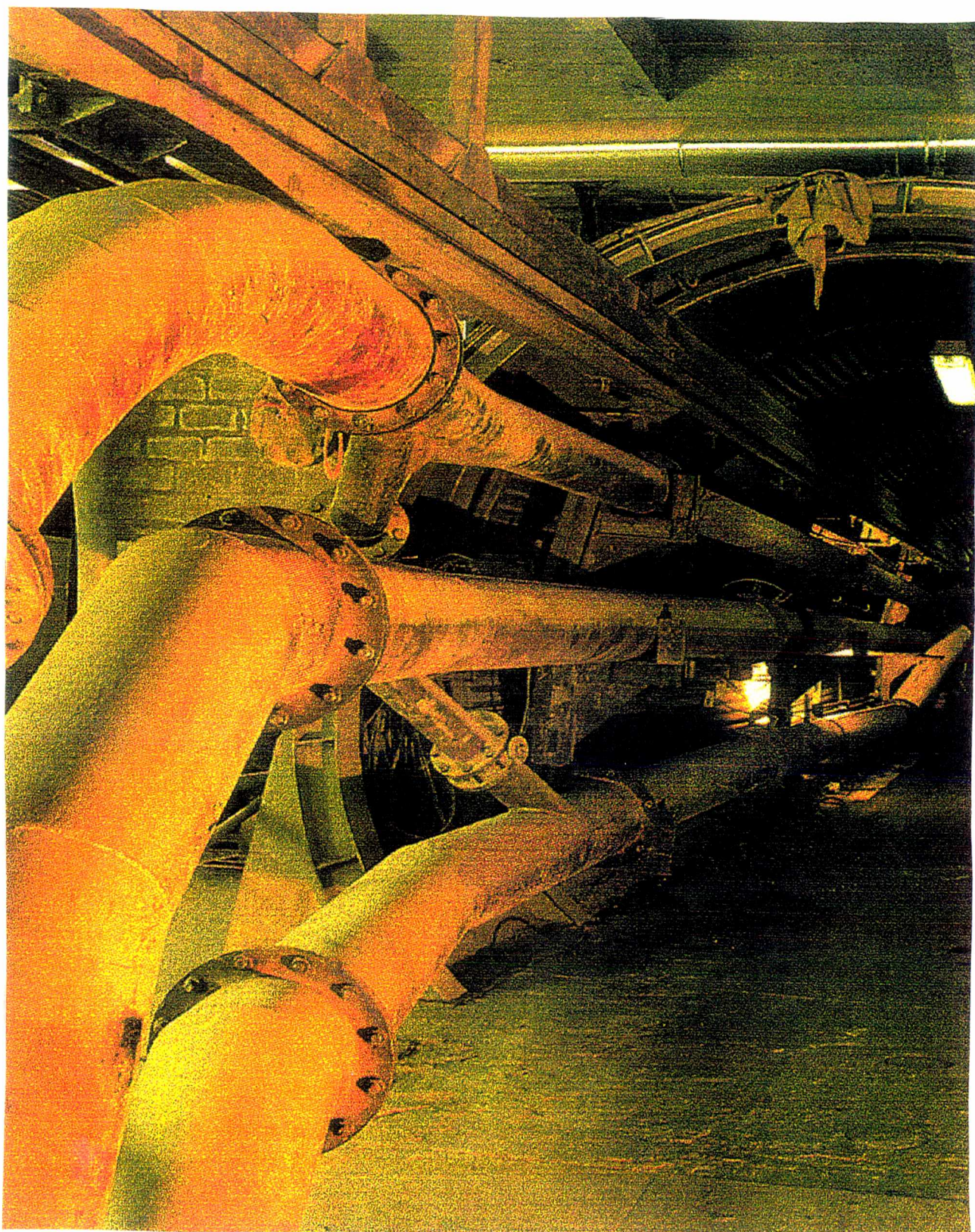
O capítulo a seguir apresenta uma revisão bibliográfica recente sobre o gerenciamento de resíduos industriais enfatizando o co-processamento de resíduos industriais em fornos de clínquer. Também, são descritas as características da tecnologia e produção do clínquer.

O terceiro capítulo especifica o tipo, características e os parâmetros do sistema onde foram aplicadas as amostragens.

O quarto capítulo aborda as metodologias utilizadas para análise dos dados objetivando a realização de um balanço de massa de entradas e saídas dos metais pesados mercúrio, tálio e chumbo. Também, menciona os procedimentos de amostragens para obtenção dos dados.

Na seqüência, o quinto capítulo apresenta os resultados e discute os mesmos com base na fundamentação teórica apresentada e nos dados de alguns trabalhos publicados.

O capítulo final conclui a dissertação e apresenta recomendações à continuidade de estudos sobre esse assunto.



II REVISÃO DA LITERATURA

II.1 RESÍDUOS INDUSTRIAIS

A valorização de resíduos industriais em fornos de clínquer sugere uma redução significativa no uso do combustível, melhoria na minimização do resíduo, avanços no resgate de recursos, aumento da vida útil de aterros, melhor controle ambiental, reduções nas emissões de CO₂ e melhor eficiência do processo de produção.

Para melhor elucidar o assunto, coloca-se nesta parte noções básicas utilizadas para os resíduos, em especial para os resíduos industriais. Na seqüência são descritos os principais parâmetros de funcionamento de fornos e de valorização de resíduos industriais, visando a sua utilização como combustíveis alternativos.

1 Definição, caracterização e classificação

Segundo Maës (1986), resíduo é definido como toda matéria ou substância de um processo de produção, transformação ou utilização ou todo bem móvel material, que em um determinado tempo e espaço é abandonado ou destinado ao abandono pelo seu responsável.

1.1 Caracterização

A compilação de informações de um resíduo, permite elaborar um protocolo de amostragem garantindo a representatividade da matéria. Esse protocolo de informações quantitativas e qualitativas do resíduo auxiliam na tomada de decisões mais adequadas quanto a estratégia de gestão deste resíduo.

Os principais parâmetros que caracterizam um resíduo são: a nomenclatura, o estado físico, as propriedades específicas, a amostragem e os procedimentos de análise.

1.1.1 Nomenclatura: Constitui a linguagem comum a um determinado resíduo.

1.1.2 Estado físico: Os resíduos podem ser encontrados sob várias formas: misturas líquidas multifásicas, lodos e sólidos. As misturas líquidas e lodos podem variar em viscosidade, reatividade e inflamabilidade. Segundo a NBR 10 007 (1987) os sólidos podem variar desde pós ou grãos até grandes pedaços e não inclui na definição de resíduos materiais em estado físico líquido ou gasoso. Soares (1994) classifica os resíduos quanto ao estado físico em:

- líquido: ¹aquoso, ²não aquoso, ³multifásico líquido-líquido;

¹ Resíduo constituído de água, miscível em água, não inflamável.

² Resíduo não miscível a água e em geral inflamável.

³ Resíduo contendo várias fases líquidas visualmente não miscíveis.

- sólido: pulverulento ($0 < d < 100\mu\text{m}$), granular ($100\mu\text{m} < d < 1\text{cm}$), fragmentado, maciço;
- intermediário: monofásico, multifásico sólido-líquido.

1.1.3 Propriedades específicas: Para o tratamento dos resíduos são necessárias operações como coleta, estocagem e transporte. Certas propriedades associadas ao resíduo muitas vezes condicionam essas operações. As principais propriedades que classificam um resíduo são:

- **material explosivo:** são substâncias que podem explodir sob efeito da chama ou que são mais sensíveis ao choque ou atrito que o dinitrobenzeno;
- **material infeccioso:** são matérias contendo microrganismos vivos ou suas toxinas que causam males ao homem ou outros organismos vivos;
- **material corrosivo:** são substâncias que em contato com diferentes materiais ou espécies vivas, podem exercer uma ação destrutiva;
- **material evolutivo:** são materiais suscetíveis de apresentar evoluções físicas (separação de fases, solidificação, liquefação, desintegração...), química (oxidação, redução...) ou biológicas em um tempo relativamente curto.

1.1.4 Amostragem: É um conjunto de operações que permite obter a melhor representatividade de uma determinada matéria através de uma fração desta (amostra). Um método de amostragem é correto quando ele fornece todos os elementos que constituem uma quantidade amostrada a mesma probabilidade de se encontrar em uma população. A dificuldade de representação de um determinado resíduo é ligado a heterogeneidade dessa matéria quanto à distribuição e quanto à composição química.

1.1.5 Procedimentos de análise: A finalidade da análise é assegurar a trabalhabilidade (técnica e administrativa) de um resíduo para estratégias de gerenciamento. A NBR 10 007/1987 fixa condições exigíveis para amostragem, preservação e estocagem de amostras de resíduos sólidos. Procedimentos de coleta, também são fixados.

1.2 Classificação

A Norma NBR 10 004/1987, define resíduos sólidos e classifica-os quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública em:

- **resíduo Classe I (perigoso):** são aqueles que apresentam periculosidade, ou seja: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade;

- **resíduo Classe II (não inertes):** são aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos Classe I - perigosos ou resíduos Classe III (inertes). Os resíduos Classe II podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água;
- **resíduo Classe III (inertes):** quaisquer resíduos que, quando amostrados de forma representativa, segundo a norma NBR 10 007 - Amostragem de resíduos, e submetidos a um contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme teste de solubilização, segundo (NBR 10 006) - Solubilização de resíduos, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água. Como exemplo: tijolos, vidros e certos plásticos e borrachas que não são decompostos prontamente.

2 Estratégias de gerenciamento de resíduos

A destinação de um resíduo é orientada em função de diversos parâmetros. Assim como o estado físico, a presença de moléculas particulares (por exemplo metais pesados) e restrições ambientais poderão definir razões para um determinado tratamento.

O conhecimento do resíduo industrial pelos aspectos associados a esse constitui uma fase preliminar ao destino final do resíduo. Para isso são necessárias informações, como por exemplo:

- **caracterização qualitativa e quantitativa da matéria:** o acondicionamento do resíduo industrial é função destes parâmetros. Por exemplo, um resíduo industrial pode ser embalado em tambores, em bombonas, em fardos ou em tanques, dependendo das características desse;
- **informações do processo produtivo:** descrição do processo, produtos fabricados, subprodutos gerados, matérias primas utilizadas são fatores que diferenciam um resíduos industrial;
- **análise dos pontos de geração do resíduo:** muitas vezes é tecnicamente viável reduzir o resíduo no próprio processo de produção;
- **análises físico-químicas do resíduo:** Variáveis como a umidade, o estado físico, elementos voláteis, cinzas, a composição química da matéria e de mais propriedades específicas condicionam o manuseio e trabalhabilidade do resíduo industrial;
- **classificação do resíduo:** para indicar a periculosidade do resíduo.

Estas informações guiam uma avaliação mais precisa para a estratégia de gestão. Critérios técnicos, legais, ambientais e econômicos direcionam a alternativa adequada para o tratamento do resíduo.

Soares (1994) diferencia duas estratégias principais relacionadas ao gerenciamento de resíduos, à redução e ao tratamento, esquematizada na Figura 2.

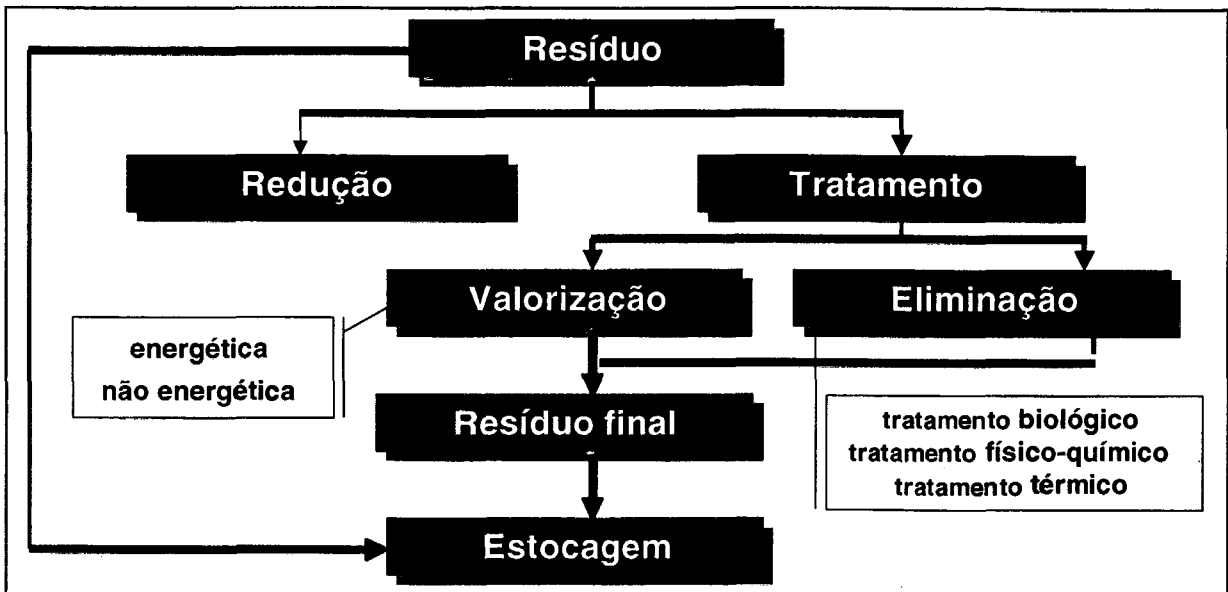


Figura 2 Estratégias de gerenciamento de resíduos.

2.1 Redução

Parar a produção do resíduo na fonte geradora ou a difusão do produto gerador do resíduo constituem um dos meios de redução do resíduo industrial. Outras, como mudanças de comportamento ou atitudes, otimização de matérias primas e ou processos consistem na redução quantitativa do material residual.

2.2 Tratamento

Define-se tratamento de resíduos como qualquer processo que altere suas características, composição ou propriedades, de maneira a tornar mais acessível sua eliminação ou valorização.

2.2.1 Valorização

A valorização de resíduos atualmente no Brasil é pouco utilizada, porque entre outros problemas, o controle de resíduos industriais por parte do Estado é ainda deficiente. Não existindo controle, não há obrigatoriedade de transporte, tratamentos adequados e deste modo, os custos envolvidos nessas operações são desprezíveis, o que inviabiliza economicamente o desenvolvimento de alternativas. É

contudo, sensível a perda de matéria e energia relacionadas ao desperdício do resíduo industrial.

Processos já existentes permitem a valorização energética dos resíduos industriais, como por exemplo: processos térmicos e mecânicos que aproveitam estes resíduos industriais como combustíveis alternativos. Também resíduos orgânicos e/ou minerais podem ser utilizados como matéria prima. A valorização de resíduos industriais em fornos de clínquer exemplifica o aproveitamento da matéria e energia do resíduo industrial.

A utilização de resíduos industriais em aglomerantes hidráulicos, vidros, cerâmicas, plásticos, são exemplos da valoração em ciências dos materiais. Outras técnicas como valoração na agricultura, na indústria agro-alimentar, em técnicas ambientais representam grandes setores a serem atingidos.

2.2.2 Eliminação

Resíduos industriais, não passíveis de valorização, constituem-se um problema ambiental que vem preocupando cada vez mais as empresas geradoras, em função da pressão exercida pela comunidade e dos órgãos de controle no sentido de se dispor estes resíduos de forma mais adequada.

A eliminação de resíduos industriais é dividida em duas estratégias. A primeira por confinamento técnico (aterro industrial) e a segunda por tratamentos biológicos, físico-químicos e térmicos.

A disposição de resíduos em aterros industriais pode causar poluição no ar pela exalação de odores, fumaça, gases tóxicos e de material particulado. Poluição das águas superficiais pelo escoamento dos líquidos percolados ou carregamento de resíduos pela ação das águas das chuvas e poluição do solo e das águas subterrâneas pela infiltração de líquidos percolados.

Do ponto de vista técnico, os aterros, muitas vezes, não se constituem na melhor alternativa. Assim, é necessário submeter tais resíduos a um tratamento prévio, seja ele químico, físico ou biológico.

3 Tratamento térmico

O tratamento térmico - incineração - vem sendo utilizado para a destruição de uma grande variedade de resíduos líquidos, semi-sólidos e sólidos.

O surgimento de novas tecnologias de controladores de temperaturas e de poluentes, material refratário avançado, de queimadores de alta precisão, contribuem para que a incineração de resíduos perigosos seja eficaz.

A incineração de resíduos contendo enxofre, flúor, cloro, bromo e iodo resulta num efluente gasoso em cuja composição são encontrados estes poluentes. A forma mais comum de eliminá-los é fazer com que esses gases de combustão passem através de controladores de poluentes atmosféricos como lavadores, ciclones e/ou precipitadores eletrostáticos (Vlássov, 1998 e Yadav, 1992).

Para o destino final de resíduos altamente persistentes, tóxicos e muito inflamáveis (solventes, óleos não passíveis de recuperação, defensivos agrícolas halogenados e produtos farmacêuticos), o tratamento térmico tem sido utilizado.

O potencial de combustão de um resíduo industrial é condicionado a três aspectos técnicos (Vlássov, 1998 e Soares, 1994):

- mecanismos de combustão;
- restrições ambientais;
- ação nas instalações do forno.

Considerando a temperatura como parâmetro, a incineração poderá ser classificada por três tipos, a seguir relacionados (Soares, 1994) :

- baixa temperatura: ($T < 750^{\circ}\text{C}$);
- média temperatura: ($750^{\circ}\text{C} < T < 1500^{\circ}\text{C}$);
- alta temperatura: ($T > 1500^{\circ}\text{C}$).

Na incineração à média temperatura a combustão utiliza o ar como comburente e é um dos processos mais utilizados e eficazes. Dentro dessa técnica se inclui o forno de clínquer; que produz a matéria prima do cimento, podendo ser utilizados resíduos industriais como combustíveis alternativos. Esta tecnologia de tratamento e valorização de resíduos industriais chama-se no Brasil de Co-processamento. Na parte II, deste capítulo, são descritos os parâmetros dessa tecnologia.

3.1 Combustão

A combustão consiste na reação química entre o combustível e o comburente, geralmente o oxigênio, na maioria das vezes proveniente do ar atmosférico. A energia química latente apresentada pelo combustível é liberada durante o processo, na forma de calor e recebe o nome de calor de combustão. O resultado da reação química que constitui a combustão são os produtos de combustão, geralmente gasosos.

Para a combustão dos resíduos mais sólidos, a granulometria das partículas orientará a escolha técnica de combustão apropriada e a homogeneidade garantirá a constância dos resultados de operação. As reações de combustão serão mais rápidas e eficazes quando maiores forem as superfícies de contato combustível/comburente (Vlássov, 1998).

3.1.1 Poder calorífico

Corresponde às variações de entalpia das reações do calor de combustão. Tomando em conta o fato que uma parte de energia liberada é perdida sob forma de calor latente a partir da evaporação da água, é possível definir dois poderes caloríficos (os corpos não hidrogenados e secos, apresentam um poder calorífico único, (Soares, 1994):

- **Poder Calorífico Inferior (PCI):** a água contida nos corpos antes da combustão e a água produzida a partir da combustão está inteiramente no estado de vapor;
- **Poder Calorífico Superior (PCS):** toda a água proveniente do combustível ou formada ao curso da combustão se encontra condensada. Ele compreende o calor de condensação da água contida nos produtos de combustão.

3.1.2 Condições necessárias à combustão

- **presença do combustível e do comburente:** é necessário que as concentrações do combustível e comburente estejam compreendidos nos limites de inflamabilidade (L) que são os limites máximos (L_s) e mínimos (L_i) da concentração de um combustível em um meio oxidante, para que a chama, uma vez iniciada, continue propagando a pressão e temperaturas especificadas (Soares, 1994):

$$L_{\text{inferior}} < L < L_{\text{superior}}$$

Se:

$L < L_{\text{inferior}}$: Falta combustível
 $L > L_{\text{superior}}$: Falta oxigênio

- **temperatura de inflamação:** é a temperatura mínima de um resíduo combustível para que os vapores emitidos possam inflamar e iniciar a combustão. Esta temperatura depende da natureza dos produtos de combustão. Para combustíveis sólidos, a temperatura de inflamação indica a transição entre o processo de oxidação lenta e o de combustão propriamente dita. Para combustíveis líquidos a temperatura de inflamação é caracterizada pelo ponto em que começam a desprender-se do líquido materiais voláteis inflamáveis, sem que a combustão se mantenha. A fim de manter a combustão, a quantidade de matéria volátil despreendida do líquido deve ser apreciável e a temperatura para isso é chamada de temperatura de ignição (Vlássov, 1998);
- **tempo de residência:** concerne ao tempo que é preciso para que a molécula na fase gasosa requeira a temperatura necessária à combustão;
- **turbulência:** está relacionada a mistura íntima dos combustíveis e do ar comburente.

3.1.3 Combustão completa e incompleta

Quando a quantidade de oxigênio que entra na combustão é menor que a necessária teoricamente, aparecem nos produtos da combustão, combustíveis como CO e H₂, e em casos de grande escassez de oxigênio, hidrocarbonetos e carvão em pó. Nesse caso a combustão é incompleta (Vlássov, 1998).

Quando, por outro lado, todos os elementos do combustível, passíveis de se combinarem com o oxigênio, reagem com o mesmo, não restando produtos da combustão, diz-se então que a combustão é completa.

Não existe combustão completa, porque as diferentes condições submetidas a operações não são totalizados. Então, faz-se necessário medir a eficiência. do processo.

3.1.4 Eficiência

O desempenho da combustão no processo é determinada pela relação abaixo. Por analogia, as taxas de retenção e destruição dos teores metálicos na linha de queima do forno são calculadas pela mesma relação (Sercleràt, 1996; Soares, 1994; Desazars de Montgailhard e Chahine, 1990; Khadilkar et al., 1992; e Yadav, 1992):

$$E(\%) = \frac{M_{entrada} - M_{saida}}{M_{entrada}} \cdot 100 \quad (1)$$

$${}^4M_{entrada} = \text{Fluxo de entrada} \times \text{Concentração da molécula alvo}$$

$$M_{saida} = \text{Fluxo de saída} \times \text{Concentração da molécula alvo}$$

3.1.5 Desenvolvimento da combustão para resíduos combustíveis

(1) combustíveis derivados de resíduos líquidos: nas condições normais de pressão e temperatura, as emissões de vapores são localizadas na superfície do líquido (vaporização). Com a elevação de temperatura, a emissão de vapor cresce, as velocidades de evaporação são aceleradas e atendem a ebulição. A emissão dos vapores são feitas então, no interior da massa líquida. Desde que a temperatura seja suficiente para iniciar a emissão contínua de vapor, o ponto de inflamação é alcançado. Para acelerar o processo é usado o recurso da pulverização, que aumenta a superfície de contato combustível-comburente, diminui o tamanho das gotículas, aumenta a velocidade de produção de vapores e diminui a temperatura de inflamação.

⁴ *M é o fluxo da molécula alvo experimentada em unidade de massa por unidade de tempo.*

(2) **combustíveis derivados de resíduos sólidos:** a combustão dos combustíveis sólidos se desenvolve em três etapas sucessivas:

- **destilação ou pirolise:** emissão de vapor da matéria;
- **inflamação:** combustão do gás e de vapores à partir do ponto de inflamação;
- **incandescência:** ação das chamas e da temperatura nos resíduos da combustão (brasa, por exemplo).

4 Parâmetros de valorização energética de resíduos industriais

O estado físico, o poder calorífico, a umidade e a composição química são parâmetros que podem restringir a valorização energética de resíduos industriais (Maës, 1986). No entanto, esses parâmetros podem ser modificados através de pré-tratamentos como a decantação, a filtração, a desidratação, a mistura, etc.

4.1 Estado físico

Além da já citada classificação quanto ao estado físico, Maës (1986) distingue este parâmetro pela necessidade de manutenção e estocagem:

- resíduos bombeáveis, líquidos ou gasosos;
- resíduos pastosos;
- resíduos pulverulentos

4.2 Poder calorífico

Para um resíduo anidro, o poder calorífico será função dos teores dos materiais voláteis, ou oxidáveis experimentados pelo conteúdo relativo de elementos combustíveis, principalmente C, H e S. Por consequência:

- os resíduos com PCI baixo serão: seja de sólidos concentrados de muitos materiais minerais, seja de efluentes gasosos diluídos em gás inerte ou ar, seja de efluentes aquosos essencialmente compostos de água (águas residuárias de processo) carregados de Cl e sais (bicarbonato de sódio e sulfato de amônia);
- os resíduos com PCI alto, ao contrário, são aqueles ricos em carbono e hidrogênio. Trata-se de resíduos celulósicos (madeira, palha,..), plásticos (PVC, polipropileno, polietileno,...), resíduos líquidos (solventes, óleos), ...

4.3 Umidade

A umidade influencia muito no PCI e operações preliminares são necessárias para aumentar o PCI de um resíduo bruto. Destacam-se:

- triagem seletiva: afim de eliminar os resíduos inertes, os incombustíveis;
- evaporação - concentração dos líquidos e borras;
- secagem dos sólidos úmidos.

A partir de um valor superior a 50%, a taxa de umidade fará com que um resíduo deixe de ser interessante a combustão direta, na medida em que o calor formado será empregado para vaporizar a água.

4.4 Composição química

Maës (1986) relata estudos do comportamento agressivo de certos produtos, em função da composição química, ao serem incinerados, em particular de:

- agressividade de fumaças sobre as paredes frias;
- ataque do revestimento refratário por numerosos elementos, mesmo a baixos teores. Trata-se de metais alcalinos, alcalinos terrosos, metais pesados como Pb, Mo, Hg e halogênios, como Br, F. Esses elementos provocam uma degradação do refratário, por formação de eutéticos de baixo ponto de fusão, fragilização por aumento da porosidade do material e vulnerabilidade à corrosão da parte metálica do forno;
- cinzas alcalinas, que acontecem como fundente, provocam incrustações ou depósitos sobre as paredes;
- abrasão ou deposição nas paredes de troca térmica por partículas silicosas ou de alcatrão;
- eliminação nas fumaças neutras ou indesejáveis de gases tóxicos (CO, HCN, halogênios, SO₂, NO_x) de vapores metálicos (Hg), de vapores óxidos metálicos (MoO₃, PbO, ...), (Veron et al. citado por Maës (1986));
- risco de explosão de combinações químicas explosivas e de solventes com baixo ponto de fulgor. Os riscos maiores acontecem quando do carregamento eletrostático das partículas nos aparelhos de controle de poluição.

4.5 Resíduos com aporte material e/ou energético

Calcários, argilas e ajustes corretivos podem ser substituídos por diversos resíduos minerais ou metalúrgicos como a escória de alto forno, cinzas volantes, borras, fosfogesso que são utilizados como fonte auxiliar da matéria prima.

Resíduos industriais que apresentam teor energético são utilizados com sucesso em fornos de produção de clínquer. Os mais comuns são óleos minerais usados, diversos resíduos da indústria petrolífera (solventes, resíduos de craque, borras de destilação) ou da indústria química orgânica (solventes, moléculas alifáticas,...), Serclèrat (1996).

A quantidade de efluentes líquidos gerados pela atividade industrial tem a tendência a diminuir por uma seqüência de esforços realizados pelos industriais para reduzir sua produção de resíduos ou por revalorizar. No entanto, diversos resíduos sólidos ou pastosos, apesar de suas propriedades menos favoráveis são igualmente suscetíveis de serem valorizados.

4.6 Metais nos resíduos industriais

É atribuído a grande variedade de combustíveis de substituição ou de subprodutos industriais como ajustes corretivos. Em regra geral, os metais podem estar presentes nos resíduos em teores superiores ou iguais àqueles encontrados nos combustíveis fósseis ou nas matérias primas naturais. Três resíduos no entanto podem apresentar concentrações superiores (Serclèrat, 1996; Bhatti, 1995; Holderbank, 1998^a e Colucci, 1993):

- óleos usados (10 – 21 000 ppm de chumbo); os níveis encontrados na crosta terrestre do chumbo é de 13 ppm.
- pneus (9 300 – 20 500 de zinco; níveis de 70 ppm de zinco são encontrado na crosta terrestre).

4.7 Parâmetros de funcionamento do forno

Os fornos rotativos de clínquer são dispositivos fechados que se utilizam de chama de combustão controlada para produzir matérias e/ou energia, sendo um componente integrante do processo de fabricação de cimento.

O ponto de incineração e eliminação da matéria orgânica de um resíduo por oxidação completa do gás obtém-se sob efeito térmico. O oxidante é o ar atmosférico e o processo de combustão é controlado por meio de três principais variáveis:

- **temperatura:** representa a quantidade de energia fornecida ao resíduo industrial para que ocorra a quebra e recombinação dos contaminantes;
- **tempo de residência:** representa o tempo disponível para que as reações de oxidação aconteçam;
- **turbulência:** Possibilita um elevado grau de mistura do resíduo industrial com o oxigênio.

II.II CO-PROCESSAMENTO

A valorização de resíduos industriais como combustíveis alternativos em fornos de clínquer, chamado no Brasil de co-processamento, pode atenuar custos e contribuir para a solução dos problemas ambientais.

O atual estágio de conhecimento permite, a princípio, a incineração de resíduos industriais em fornos rotativos de clínquer. No entanto, as condições para que isto ocorra são diferentes para cada caso, e devem ser fixadas, por regra geral, dentro de procedimentos seguros sob pontos de vista econômicos, técnicos e legais.

Apresenta-se a seguir, aspectos que discutem o co-processamento de resíduos industriais em fornos de clínquer, bem como os parâmetros técnicos, legais e econômicos desta tecnologia (Kirsch, 1991).

1 Valorização de resíduos industriais nos fornos de produção de clínquer

A crise do petróleo iniciada na década de 70, induziu as indústrias de cimento a reduzirem os custos energéticos. A busca então, por alternativas, foram fomentadas e a valorização de resíduos industriais, em substituição aos combustíveis convencionais, surge como uma opção bastante atraente. Destacam-se ainda, como vantagem do aproveitamento de resíduos industriais em fornos de clínquer (Kirsch, 1991):

- proteção ao meio ambiente;
- qualidade do produto;
- disponibilidade de recursos;
- qualidade de vida.

Além do aumento do preço dos combustíveis, mais dois fatores têm conduzido as indústrias de cimento diminuir o consumo de combustíveis convencionais:

- esgotamento das reservas energéticas mundiais;
- restrições a produção do gás CO₂ ligado à utilização dos combustíveis fósseis.

A indústria de cimento realiza, atualmente, substanciais reduções no consumo de combustíveis fósseis por duas vias complementares:

- melhoramento do processo de queima do clínquer (processos por via seca, eficácia térmica dos fornos);
- utilização de resíduos industriais contendo teores energéticos, em substituição a combustíveis convencionais.

A última prática é favorecida pela constante quantidade de resíduos gerados pela atividade humana, face ao custo economicamente suportável e à garantia suficiente quanto a preservação do meio ambiente.

2 Valorização de resíduos como combustível alternativo

Vários autores tem registrado suas experiências na queima de resíduos como combustível do forno de clínquer e relatam sobre as vantagens técnicas e econômicas com o mínimo de efeitos adversos ou impacto ambiental. Hansen e Miller (1993) tem apoiado o uso de resíduos industriais na fabricação de cimento, enfatizando as vantagens potenciais ambientais e políticas. Esse autor menciona que a utilização de resíduo como combustível tem benefícios duplos: não seria apenas evitar a extração de combustíveis fósseis, mas também minimizaria emissões que ocorrem através da disposição desses resíduos através da valorização ou por eliminação.

Kelly (1992) relatou que o uso de resíduos como suplemento de combustíveis em fornos bem desenhados e operados adequadamente resultam em emissões de metais negligenciáveis para causar dano a saúde. Também foi demonstrado que o cimento e o material particulado assim produzido não era significativamente diferente daqueles convencionalmente produzidos.

Gossman (1988) indicou alguns riscos e responsabilidades associadas ao uso de combustível derivado de resíduo perigoso, e propôs certos meios analíticos para minimizar as responsabilidades para atingir vantagens econômicas e de qualidade de controle.

Bhatty (1995) alerta que apesar de existirem oportunidades benéficas para utilizar resíduo na produção de cimento, sua substituição total na indústria ainda está na fase de experiência. Uma recomendação tem sido limitar o uso de resíduo até 5% (em peso) da alimentação da matéria prima, e Vogel et al. (1987), Huhta (1990) e Seebach e Tompkins (1991) reportaram um potencial de 10 a 30% ou até mais para resíduos como substituição de combustível em fornos de clínquer. Algumas fábricas já tem utilizado de 50 – 100% de substituição (Holderbank, 1998^a).

Quanto ao aumento de teores metálicos ligado a valorização de resíduos industriais, Serclèrat (1996) justifica que o combustível necessário à queima representa cerca de 10% em massa da farinha introduzida no forno. Como a taxa de substituição do combustível fóssil está compreendida entre 10 a 30%, os resíduos utilizados constituem no máximo 3 a 5% da massa da farinha. Então esta pequena proporção em massa mostra que o aumento de teores metálicos ligados a utilização

de combustíveis de substituição é relativamente pequeno ou até mesmo negligenciáveis.

O nível de aplicação e grau de sucesso da valorização dos resíduos industriais como combustível depende em grande parte da composição em termos de tipo e concentração de elementos menores ou de metais traços neles contidos.

Em resumo, as condições favoráveis e práticas, da valorização de resíduos industriais podem ter os seguintes benefícios combinados (Fauveau, 1997):

- responder pressões ambientais e comerciais para o uso de matéria prima alternativa e subprodutos;
- resgatar o potencial energético do resíduo industrial;
- melhorar a eficiência do processo;
- produzir misturas mais reativas de matéria prima;
- produzir cimento de qualidade melhorada;
- reduzir as emissões de CO₂.

3 Parâmetros econômicos, técnicos e legais do co-processamento

O co-processamento propicia, simultaneamente, a conservação do meio ambiente pela eliminação dos resíduos, preservação dos recursos naturais e redução do custo da produção do clínquer/cimento (Moore, 1995). A pré-condição para a sua utilização na indústria de cimento é que eles não produzam efeitos adversos sobre o meio ambiente, produto ou operação (Kirsch, 1991).

Para Pauli (1998), na prática, devido aos pontos de vista econômicos, técnicos e legais, o uso de combustíveis alternativos é consideravelmente restringido. Os critérios mencionados são uma parte de um todo e indicam um caráter de nível múltiplo do problema. Isso significa que cada possibilidade de aplicação de um combustível alternativo é um caso específico que deve ser explorado sob todas as circunstâncias. As restrições são à seguir relacionadas:

3.1 Parâmetros econômicos

Custos adicionais inibem a valorização energética dos resíduos industriais. Entre os parâmetros econômicos destacam-se:

- disponibilidade de combustíveis alternativos (resíduos industriais) em quantidade suficiente para ser substituído regularmente;
- custo de transporte desde o lugar de geração até a fábrica de cimento;

- custos de pré-preparação, como por exemplo: classificação do resíduo, trituração, redução de tamanho e misturas;
- custos devidos ao armazenamento, transporte interno, dosagem e controle de combustão do combustível alternativo;
- Custos devidos aos dispositivos de medição adicional. Estes devem ser instalados para medir substâncias perigosas lançadas na atmosfera.

3.2 Parâmetros técnicos

Em função da tecnologia do forno da indústria de cimento, nem todos os resíduos podem ser aceitos para o co-processamento, devido às propriedades a que são associadas. Por exemplo, os alcalinos em excesso, podem ser prejudiciais ao bom funcionamento do forno e/ou a qualidade do clínquer.

A otimização do queimador em função do tipo de resíduo combustível utilizado (PCI, viscosidade, combustível líquido ou sólido), pode-se verificar necessária para controlar as condições da chama e de temperatura, assim como as quantidades de NO_x / SO_x produzidas.

Destaca-se, em seqüência, os principais parâmetros técnicos de processo (Gerger, 1993):

- **poder calorífico:** se o poder calorífico é demasiado baixo, só pode queimar uma quantidade limitada de combustíveis alternativos no forno, já que são necessárias temperaturas altas para transformar a matéria prima em clínquer;
- **qualidade do clínquer:** os elementos básicos do combustível alternativo podem produzir uma cinza que pode reduzir a qualidade do clínquer;
- **possibilidades de efeitos negativos no revestimento do refratário do forno:** como por exemplo, o ataque alcalino (Na, K, etc) nos tijolos de revestimento refratário do forno.

3.3 Diplomas legais

As restrições legais podem inibir totalmente ou permitir o uso limitado dos combustíveis alternativos. As restrições de uso limitado referem-se a emissões de substâncias perigosas procedentes da combustão desses combustíveis. Todos os interesses de proteção ambiental no processo de produção devem ser considerados, isto é, as condições de licenças e limites de emissões devem ser observados (Kirsch, 1991 e Xeller et al., 1993).

Se o projeto de co-processamento ainda tiver efeitos desvantajosos sobre pessoas, animais ou plantas, solo/água, ar, clima ou paisagem, ou propriedades emergentes, uma prova de compatibilidade ambiental é obrigatória e deve ser

acompanhada por uma descrição local e de seus fatores particulares, incluindo os seus efeitos antecipados do projeto.

Restrições de teores máximos nos resíduos co-processados nos fornos e/ou de limitações de emissões de poluentes saídos das chaminés tem sido bastante discutidas. As informações dessas regulamentações se fazem necessárias. Uma comparação das legislações de diversos países é apresentada na Tabela 1 e breve comentário das legislações americana, européia e francesa e legislação brasileira é descrita a seguir.

Tabela 1 Comparação com legislações estrangeiras, ABCP (1997).

Unidade mg/Nm ³	França	Diretiva Européia	Alemanha	Holanda	Suíça	Dinamarca	Austria	EUA	
	ENV P 16/10/96	94/67/CE 16/12/94	TA-LUFT 1996	NLRV (90/02)	LRV 1/1/93	EPA (358/91)	BGBI 29/1/93	BIF	CKRC 19/4/96
MP	10	10	50	50	50	100	50	167	74
NO ₂			1300	1500	800	500	500 ¹ 1000 ²	NA	
SO ₂	50	50	400	400	500	500	200 ¹ 400 ²	NA	
CO	50	50	100						
HF	1	1	5	5	5	5		NA	122
HCl	10	10	30	30	30	100			
Sb	0.5	0.5	5	5	5	5		*	0.14
As	0.5	0.5	1	1	1	1	1	*	0.14
Be			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	*	0.14
Pb	0.5	0.5	5	5	5	5	1	*	0.06
Cd	0.05	0.05	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	*	0.06
Cr	0.5	0.5	5	5	5	5		*	0.14
Co	0.5	0.5	1	1	1	1	1		
Cu	0.5	0.5	5	5	5	5			
Mn	0.5	0.5	5	5	5	5	5		
Ni	0.5	0.5	1	1	1	1	1		
Hg	0.05	0.05	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	*	0.05
Se	0.5		1	1	1	1	1		
Te	0.5		1	1	1	1	1		
Tl	0.05	0.05	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	*	
V	0.5	0.5	5	5	5	5	5		
Sn	0.5	0.5	5	5	5	5	5		
As+Co+ Ni+Pb									
Cd+Tl+Hg				0.2	0.2	0.1	0.2		
As+Co+ Ni+Se+ Te	5			1	1		1		
Sb+Cr+Cu+Mn+Sn+Pb+V+Zn					5	5	5		

(1) Instalação nova

(2) Instalação existente

(*) Os padrões para metais tanto carcinogênicos como não-carcinogênicos são estabelecidos com referência a uma das três premissas designadas de tal forma que, quanto menos análises e testes forem conduzidos, mais rigorosas são as regras impostas para a alimentação de metais no forno. Na premissa I, não se faz testes de emissão, e são estipuladas as concentrações máximas de alimentação com base em um modelo de balanço de dispersão atmosférica local. Na premissa II, os limites de metais alimentados são estabelecidos com relação a testes de emissão conduzidos, e uma concentração maior de metais é permitida na entrada do forno. Na premissa III, ambos os testes de emissão e modelos de dispersão local são conduzidos.

3.3.1 Legislação americana

Depois de 1992-1993, todas as instalações de incineração de resíduos perigosos, que inclui fornos de clínquer, são submetidos a “BIF rule (Boilers and Industrial Furnaces)”, que impõe as seguintes restrições sobre a emissão de poluentes (Serclèrat, 1996; ABCP, 1997 e Denyer, 1998) :

- as dioxinas devem ser destruídas a mais que 99,9999%, e outros compostos perigosos a mais de 99,99%, com um máximo de 30 ng/Nm³;
- as quantidades de poluentes emitidos (CO, HCl, e Cl₂, metais cancerígenos: As, Be, Cd e Cr, metais tóxicos: Ag, Ba, Hg, Pb, Tl e Sb) são limitadas em função de impactos potenciais sobre populações circunvizinhas;
- as partículas emitidas não devem nunca exceder 80mg/Nm³;
- as diversas regulamentações em vigor por tratamento, estocagem e eliminação de resíduos devem ser igualmente respeitados (Code of Federal Regulation 49-264 e 40-265).

3.3.2 Legislações europeia e francesa

A incineração de resíduos industriais especiais e a co-incineração de resíduos em substituição de combustíveis fósseis são regulamentadas pela diretiva europeia CEE 94-67 de 16 de dezembro de 1994, que fixa as seguintes restrições (Serclèrat, 1996):

- por carga de poluentes nos resíduos (⁵teor máximo admissível em metais pesados e PCB);
- por conteúdo de hidrocarbonos totais ou compostos orgânicos voláteis dos resíduos introduzidos na zona superior do forno;
- por emissões de poluentes na saída da chaminé (em particular: hidrocarbonetos, dioxinas e furanos, gases ácidos e metais pesados);
- para material particulado que faz parte inerente do processo de produção do cimento (seja qual o tipo de combustível utilizado), a legislação francesa impôs limite de emissão de 50mg/Nm³ em média mensal.

⁵ Para as indústrias de cimento, o teor dos resíduos industriais especiais à entrada do forno não deve ultrapassar:

- 10 mg/kg de Hg
- 100 mg/kg para a soma dos teores de Cd, Hg e Tl
- 2 500 mg/kg para as somas dos teores de Sb, As, Pb, Cr, C, V, Sn, Te e Se

- Para categoria de resíduos admissíveis (não podem ser co-incinerados compostos explosivos, radioativos, e gerados no setor hospitalar).

3.3.3 Legislação brasileira

A legislação brasileira sobre o meio ambiente, permite, atualmente, que cada Estado tenha as suas normas que limitam as emissões atmosféricas da indústria cimenteira. Uma tabela comparativa das legislações estaduais é apresentada na Tabela 2 (Ribeiro, 1996 e ABCP, 1997).

Tabela 2 Comparação das legislações brasileiras quanto as emissões, ABCP (1997).

	CETESB (25/11/97)	IAP (recomendação)	FEAM (proposta)
Material Particulado	0,15kg/t (farinha)	70 mg/Nm ³	70 mg/Nm ³
NO ₂	280 mg/Nm ³	400 mg/Nm ³	560 mg/Nm ³
SO ₂	8kg/h(50 mg/Nm ³)	200 mg/Nm ³	280 mg/Nm ³
CO	100ppm	100ppm	100ppm
HF	43g/h (0,26mg/Nm ³)	5 mg/Nm ³	
HCl	0,60kg/h(3,826mg/Nm ³)	1,8kg/h(99% remoção>0,5Cl)	1,8kg/h(99% remoção>0,5Cl)
Classe I (Cd+Tl+Hg)	0,5g/h (0,01 mg/Nm ³)	0,2mg/Nm ³ a fluxo de 1g/h (+Be)	0,2mg/Nm ³ a fluxo de massa ≥ 1g/h
Classe II (As+Co+Ni+Se+Te)	12g/h (0,07 mg/Nm ³)	1mg/Nm ³ a fluxo de 0,5g/h	1,4mg/Nm ³ a fluxo de massa ≥ g/h
Classe III (As+Cr+Cu+Mn+Sn+Pb+Pb+V+Z)	60g/h (0,37 mg/Nm ³)	5mg/Nm ³ a fluxo de 25g/h(+Pt+Pd+Rh+cianetos e fluoretos)	7mg/Nm ³ a fluxo de massa ≥ 20g/h
Poder Calorífico	11,620kJ/kg (2800kcal/kg)	11,620kJ/kg(2800kcal/kg)	11,620kJ/kg(2800kcal/kg)

* Para teste de queima em branco - Valores em mg/Nm³ para vazão de 160 000 Nm³

3.3.4 Legislação do Instituto Ambiental do Paraná

Além dos parâmetros de emissões especificados na Tabela 2, o Instituto Ambiental do Paraná impõe as seguintes restrições (Licença de instalação, número 5678 de 30 de junho 1998):

- o poder calorífico do resíduo industrial a ser co-processado deve ser superior a 2 800 kcal/kg;

- não são permitidos para o co-processamento: lamas galvânicas, ácidos e bases inorgânicas, explosivos, radioativos e pesticidas.

3.4 Condições operacionais para o co-processamento

Bolwerk (1993) cita as condições operacionais do co-processamento enfatizando que operação não é apenas a produção no sentido mais estreito. Cobre também, o modo de operação, manutenção e reparos. Os seguintes critérios operacionais são mencionados visando assegurar a combustão segura dos resíduos industriais.

- o processo de queima deve ser monitorado continuamente, utilizando uma tecnologia moderna de controle de processo;
- resíduos industriais requerem inspeções fixas na entrada e uma homogeneização preliminar. Meios líquidos deverão ser amostrados através de ensaio para controle de qualidade;
- os parâmetros principais para análise de resíduos (poder calorífico, composição química, etc) devem ser estabelecidos no sistema de controle de processo, numa base semi-contínua;
- as unidades de controle devem permitir que o combustível auxiliar seja fornecido independentemente do combustível principal;
- o combustível alternativo só pode ser fornecido durante a operação normal e contínua, dentro de uma variação pré-fixada;
- os desvios resultantes da operação normal devem ser registrados e documentados para medição contínua e os dados devem ser monitorados.

4 Pré-tratamento dos resíduos industriais para co-processamento

O pré-tratamento é um estágio onde os resíduos são agrupados e preparados com a finalidade de otimizar a sua valorização ou disposição.

Os fornos de clínquer requerem uma alimentação regular para assegurar que trabalhem com melhor desempenho (Lemarchand, 1998). As características físico-químicas dos resíduos industriais devem estar de acordo com as especificações definidas pelos operadores das fábricas.

Os resíduos podem ser tratados diretamente na indústria de cimento ou ainda por plataformas de pré-tratamentos que realizam operações físico-químicas como:

- homogeneização de diferentes líquidos de resíduos combustíveis em composição e viscosidade;

- produção de uma emulsão homogeneizada de baixa viscosidade de mistura bifásica;
- manter na fase líquida partículas orgânicas dissolvidas ou manter em suspensão partículas minerais;
- preparo de um combustível contendo uma base líquida, orgânica ou aquosa, a partir de diferentes tipos de resíduos;
- outras diferentes técnicas de pré-tratamento que são usadas na indústria de cimento são: a separação de fase, fluidização, moagem e picotamento, extração líquida, decantação e filtração e tratamento térmico.

II.III PRODUÇÃO DO CLÍNQUER

O cimento é obtido pela moagem do clínquer e de 3 a 6% de gesso visando controlar a cinética de hidratação. A taxa de sulfato e a finura do cimento são ajustadas, em função das propriedades buscadas para o cimento; tempo de pega, propriedades reológicas, resistência a sulfatos,... A adição de escórias, fillers, cinzas volantes, compostos pozzolânicos,... no momento da moagem permite obter cimentos compostos que oferecem resistências mecânicas ou químicas particulares (Silva, 1997).

A fabricação do clínquer, constituinte básico do cimento resulta da queima em forno rotativo à 1450°C de uma mistura de rochas calcárias e argilosas chamada farinha.

Descreve-se, nessa parte, conhecimentos sobre a matéria prima, dispositivos e processos de transformação da matéria prima em clínquer bem como conceitos básicos à química do clínquer.

1 A matéria prima

A matéria prima básica do clínquer são o calcário e a argila que são extraídos das jazidas. Após a trituração e transporte dessas rochas até a fábrica elas são preparadas e misturadas. O minério de ferro e areia podem ser adicionados para eventuais adições. Essa mistura é chamada de farinha ou cru.

A composição química média da farinha, introduzida no forno da cimenteira é apresentada na Tabela 3 (Page, 1992 e Obourg, 1995).

Tabela 3 Composição média da farinha, Serclèrat (1996).

	composição	% na composição da farinha
elementos maiores	*Perda ao fogo	33- 37
	CaO	40 - 44
	SiO ₂	12 - 16
	Al ₂ O ₃	2,5 - 8
	Fe ₂ O ₃	1 - 3
elementos menores	MgO	0,5 - 4
	SO ₃	0 - 2
	Na ₂ O + K ₂ O	0,2 - 2,1
	SrO	0 - 1,5
	Mn ₂ O	0 - 0,8
	TiO ₂	0 - 0,4

*A perda ao fogo – é constituída por todos os compostos voláteis da matéria prima e não fixada ao clínquer na queima. É principalmente de CO₂ proveniente das rochas calcárias e a água de constituição das argilas – na farinha é 33 a 37%.

1.1 Fontes dos elementos maiores (Cimento Itaú, 1995 e Serclèrat, 1996)

- **fontes do óxido de cálcio:** o óxido de cálcio é encontrado na forma de carbonato de cálcio (CaCO_3), proveniente essencialmente do calcário e também do gesso e mármore. Essas rochas podem igualmente conter outros elementos em quantidades diversas, notadamente magnésio, ferro, alumínio, enxofre, sódio e potássio. Esses materiais constituem tipicamente 80% da farinha;
- **fontes dos óxidos de silício e óxidos de alumínio:** a segunda categoria de rochas utilizadas nos fornos da cimenteira é constituída de compostos alumínio-silicatos, em particular de argilas e também de feldspatos e ardósias. Outros elementos presentes nas rochas e que são relevantes à química do clínquer são o ferro, o sódio, o potássio, o enxofre, o magnésio;
- **fontes de ajustes corretivos:** no caso de deficiência de silício, alumínio ou ferro na mistura do calcário-argila, aditivos podem substituir a composição química da farinha: minério de ferro, bauxitas, limonites e cinzas.

1.2 Metais na matéria prima

Muitos dos elementos metálicos que são essenciais a vida podem ser tóxicos dependendo de sua concentração e forma. Pode ser dito que a toxicidade desses elementos vai depender da abundância com que se encontram na crosta terrestre e na água do mar. Elementos que estão presentes em baixos níveis na crosta terrestre geralmente são mais tóxicos.

Os níveis de metais tóxicos encontrados na matéria prima, em sua maioria estão abaixo da média encontrada na crosta terrestre. Porém, alguns dos elementos podem ter concentrações mais altas que as encontradas na crosta. Tais elementos são o tálio, arsênio, cromo, chumbo e zinco.

Na farinha (matéria prima já preparada para ser encaminhada ao forno) são relatados teores de tálio de 6 ppm e arsênio de 28 ppm, sendo que os limites encontrados na crosta terrestre são de 0,5 ppm e de 1,8 ppm respectivamente (Sprung, Rechenberg e Bachmann, 1992; Sprung e Rechenberg, 1993; Khadilkar et al., 1992; Nievoll, 1997 e Holderbank, 1998^a).

2 Combustíveis

A fabricação do clínquer a partir da matéria crua requer de 740 a 1360 Kcal/kg de clínquer produzido, em função da tecnologia do forno utilizado (Serclèrat, 1996). Esse grande consumo de energia é responsável por 40% do custo da produção de clínquer. Esta energia provém geralmente de combustíveis fósseis, seja:

- de sólidos pulverizáveis tipo carvão, coque, (PCI = 4 750 a 7150 Kcal/kg);

- de combustíveis pesados (PCI \cong 9 500 Kcal/Kg);
- de gás natural (PCI \cong 8 600 Kcal/Kg).

Esses combustíveis tendem atualmente a ser substituídos parcialmente por resíduos combustíveis.

2.1 Metais nos combustíveis

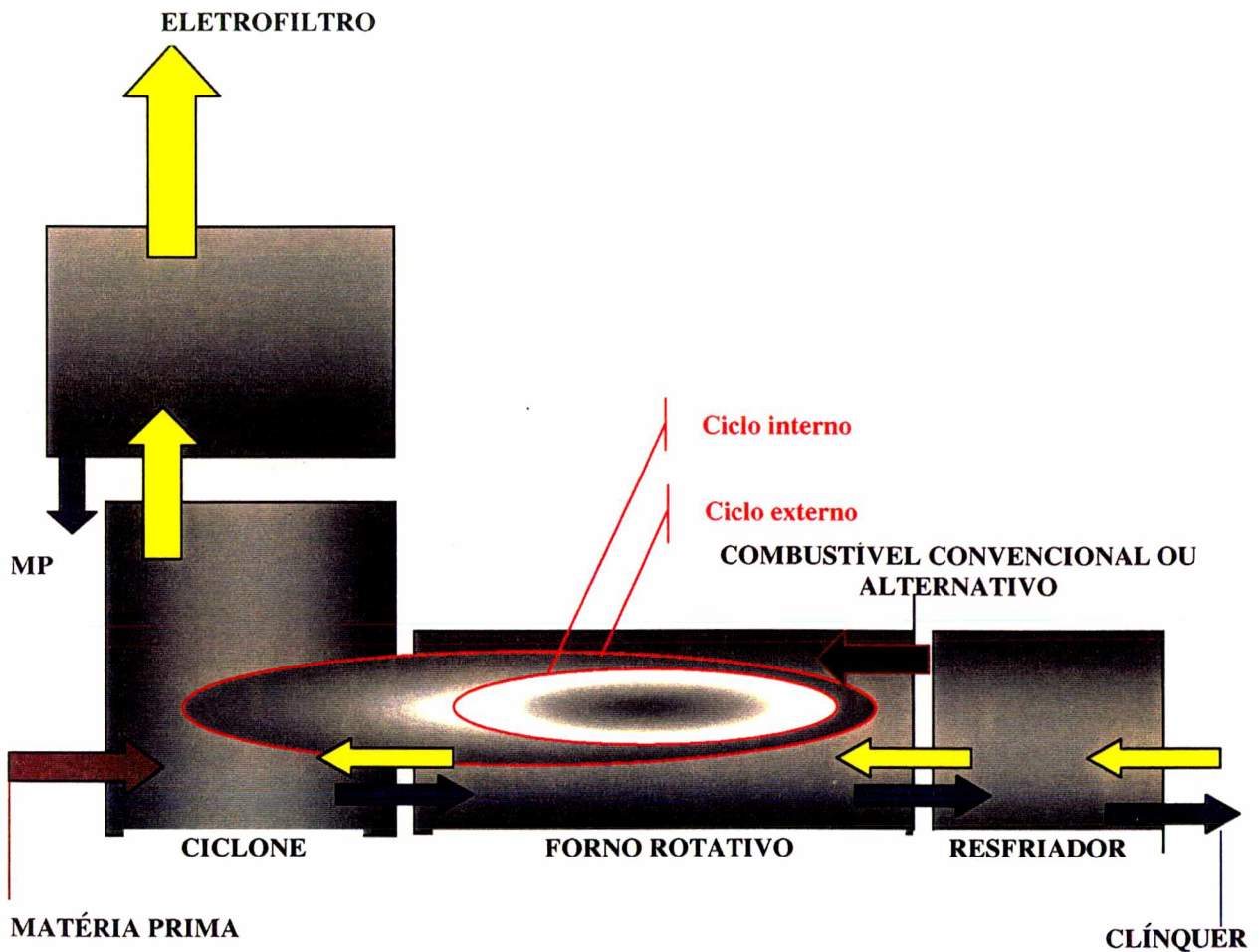
As quantidades de metais pesados em quantidade de traços são reportados por diversos autores: (Sprung et al., 1992; Sprung, Rechenberg e Bachmann, 1992; Sprung e Rechenberg, 1993; Holderbank, 1998^a). Teores de 0,01 – 0,09 ppm de Hg, 0,04 – 3,1 ppm de Tl, 6 – 102 ppm de Pb foram detectados no coque de petróleo. Para o óleo combustível foram relatados 0,2 – 0,8 ppm de Hg, 2 – 15 ppm de Tl, 125 – 800 ppm de Pb, 350 – 910 ppm de Zn. Os limites desses metais encontrados na crosta terrestre são respectivamente de 0,08 ppm, 0,5 ppm, 13 ppm e 70 ppm.

3 Tecnologia do forno

Existem três tipos de fornos de cimento segundo o teor de umidade da matéria introduzida no forno: por via úmida, por via semi-seca (LEPOL) e por via seca. Antigamente, para obter uma homogeneidade correta do cru e para haver boa transportabilidade, era necessário realizar uma mistura pastosa de água e farinha crua (30% a 45% de umidade). A evaporação dessa água exigia alto custo energético. O processo LEPOL permite reduzir o teor de umidade para 10-15%. Tecnologias modernas de fluidização permitem assegurar a homogeneização e o transporte do cru sob forma de pó por via seca. A Figura 3 apresenta a linha de queima desse processo.

3.1 Torre de ciclones

A matéria prima, previamente reduzida em pó, passa por uma série de ciclones alimentados a contra corrente por fumaças quentes saídas do forno. A transferência do calor do gás versus a farinha permite realizar o começo de operações de queima na zona de pré-aquecimento. Certos pré-aquecedores de tecnologia mais recente, são equipados de queimadores secundários (pré-calcinadores), que permitem abaixar o fluxo térmico que deve ser lançado no queimador principal, melhorando o rendimento energético do forno.



LEGENDA

- | | | | |
|---|-----------------------------|---|---------------|
|  | material sólido |  | matéria prima |
|  | ar+gás+material particulado |  | combustível |

Figura 3 Linha de queima do clínquer.

3.2 Forno rotativo

É um dispositivo cilíndrico, inclinado em alguns graus em relação a horizontal, no qual a matéria prima desce por gravidade, e os gases circulam em sentido contrário ao deslocamento da matéria prima. A energia térmica requisitada é gerada por um queimador à pulverização. Certos fornos atuais são equipados de queimadores que permitem utilizar simultaneamente diversos tipos de combustíveis (coque, por exemplo). A evolução das temperaturas na matéria e do gás no interior do forno é dada na Figura 4.

3.3 Resfriador

O clínquer é bruscamente resfriado na saída do forno por resfriadores, que permitem estabilizar as variedades polimórficas presentes unicamente à altas temperaturas. O ar quente saído do resfriador serve geralmente de comburente pelo queimador.

3.4 Refratários

Tijolos refratários protegem a chapa metálica dos equipamentos. A eficiência desses é função das seguintes propriedades: densidade, porosidade, resistência mecânica, resistência ao choque térmico, resistência à abrasão, estabilidade volumétrica, resistência ao ataque químico.

O tipo e requisito do refratário utilizado em fornos de clínquer é função da posição ao longo do forno rotativo e também dos diferentes dispositivos que compõem o processo de produção.

3.5 Piroprocessamento

Piroprocessamento é o estágio crítico da conversão da matéria prima do clínquer do Cimento Portland (PCA, 1992). O sistema é geralmente descrito como um processo de três etapas, como esquematizado na Figura 4.

- zona de pré-aquecimento: 70°F - 1650°F (20°C - 900°C);
- calcinação: 1100°F - 1650°F (390°C - 900°C);
- queima ou sinterização: 2200°F - 2700°F (1200°C - 1480°C)

Os constituintes da farinha não queimam durante o piroprocessamento, mas são submetidos a reações químicas complexas e mudanças físicas. As espécies minerais predominantes na zona de queima são: C_2S e C_3S . O C_3S é produzido por reação de óxido cálcio com C_2S através de solução da fase líquida de alta temperatura.

Fornos de clínquer diferem substancialmente dependendo do estágio e melhoramentos tecnológicos e da matéria prima processada. As altas temperaturas e a química da produção do clínquer na zona de queima são essencialmente iguais para todos os fornos. Em todos os fornos de clínquer, a temperatura de chama excede 3400°F(1870°C), (PCA, 1992).

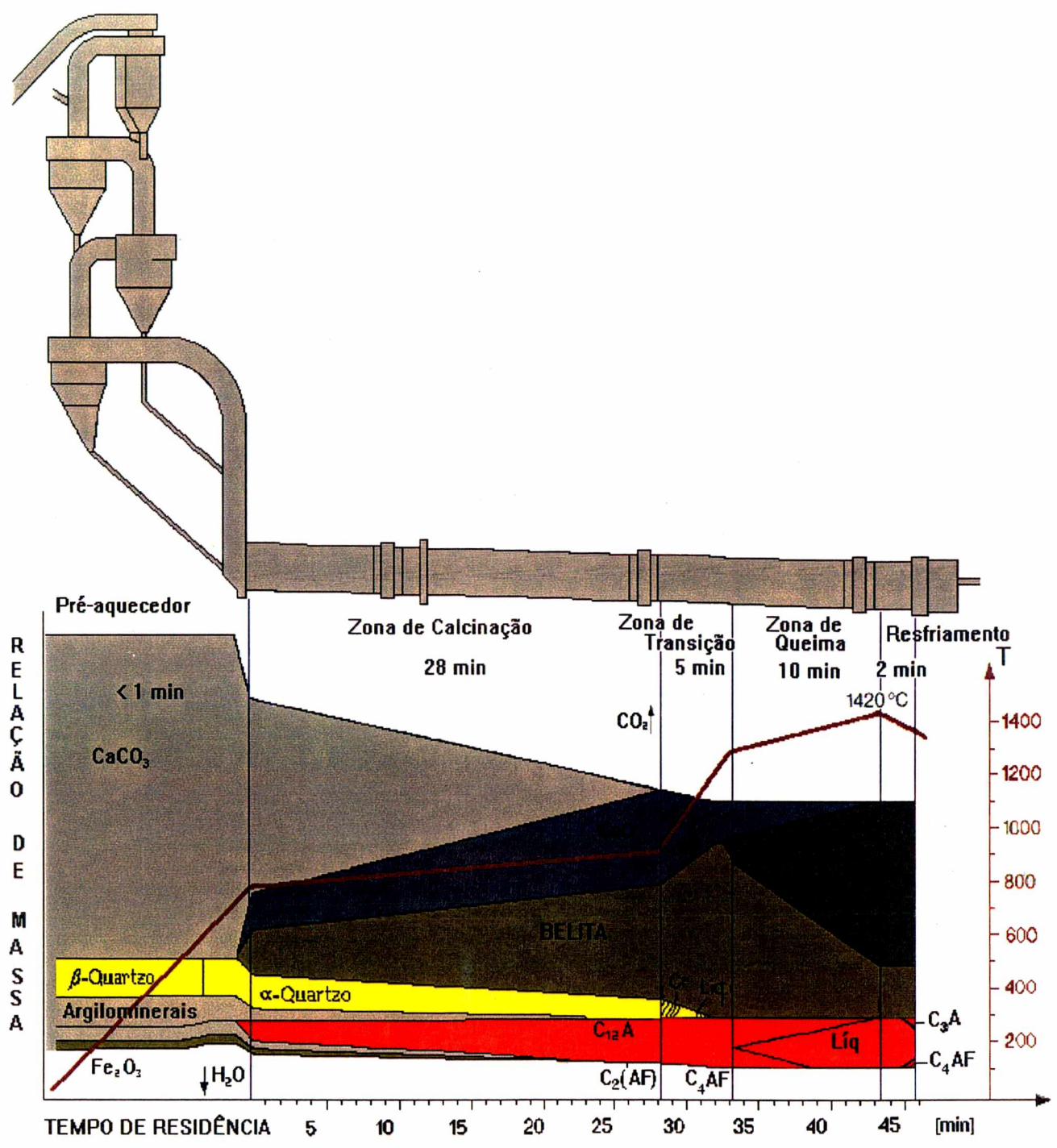


Figura 4 Forno rotativo com pré-aquecedor de ciclone

4 Principais parâmetros de controle de processo

Todo o processo de transformação da farinha em clínquer se processa, como já visto, à altas temperaturas. Na prática, o processo é avaliado pelo controle dos seguintes aspectos (Forster, 1997):

- **emissão CO:** controla-se a porcentagem que sai no 1º estágio da torre de ciclones. É um valor que indica se a combustão no interior do forno está ou não completa;
- **emissão de NO_x:** a quantidade de NO_x formada é em função da temperatura de chama e do ambiente de oxidação presente na região de chama;
- **CaO livre do clínquer:** representa o grau em que se complementam as reações no forno. Para se determinar este parâmetro procede-se uma análise específica. O excesso de CaO livre causa problemas durante a aplicação do cimento;
- **depressão na torre de ciclones:** a perda de carga entre o 1º e o último estágio indica se os processos de troca térmica, transporte de gases e material estão normais. A presença no processo de materiais de baixa volatilidade podem causar circulações internas de voláteis, enriquecendo os circuitos de gases e levando a incrustações provocadas pela condensação destes compostos em zonas mais finas;
- **torque do forno:** uma maior formação da fase líquida, gera uma maior pressão sobre o rolo de assentamento do forno, exigindo um maior torque para que o forno passe a realizar uma revolução completa;
- **peso-litro do clínquer:** um clínquer denso indica que a queima do clínquer foi energética. Um valor muito baixo, ao contrário, a queima insuficiente.

5 Dispositivo de controle de poluição: precipitador eletrostático

Os gases do forno de processo de fabricação do clínquer (produtos de combustão, CO₂ dissociado da matéria-prima, vapor de água e excesso de ar) correm, através desse, em contra corrente à matéria-prima e uma quantidade significativa de poeira é incorporada a esses gases e levada a chaminés equipados de sistemas de depuração como precipitadores eletrostáticos (Elex AG, 1997).

O precipitador eletrostático é um equipamento de captação de material particulado, que aplica como princípio a eletrização da partícula através de um campo elétrico. A partícula eletrizada é captada no eletrodo conectado à terra e posteriormente desalojada deste e conduzida para fora do equipamento. As forças atuantes no precipitador são: força gravitacional, força elétrica e força hidrodinâmica.

Melhorias progressivas da eficiência dos precipitadores eletrostáticos têm capturado uma quantidade cada vez maior de poeira, assim como uma proporção maior de poeira muito fina.

Os álcalis da matéria prima são relativamente voláteis e tendem a concentrar-se nos gases do forno e condensar na matéria-prima. Esses são concentrados no material particulado num nível mais alto que no clínquer. Os álcalis tendem a concentrar preferencialmente na parte mais fina em vez da parte mais grossa do material particulado. Logo, segundo BCA (1997^c) e PCA (1992) a poeira captada no setor de saída do precipitador eletrostático tem teores de álcalis mais elevados que na seção de entrada.

6 Material particulado (“Cement Kiln Dust” – CKD)

A fumaça saída dos pré-aquecedores são carregadas de partículas chamadas de material particulado. Esses são capturado nos precipitadores eletrostáticos e são geralmente compostos de partículas de farinha, cinzas dos combustíveis, e de material volátil, recondensado nas zonas mais frias do circuito do gás.

Tipicamente, o material particulado tem o diâmetro da partícula na ordem de 10 μ m, mesmo que as partículas da matéria prima sejam maiores em diâmetro médio. A natureza do material particulado pode ser significativamente afetada pela planta, operação, e materiais usados no forno de produção de clínquer. Para uma planta de cimento usando matéria prima e combustíveis baixos em álcalis (K e Na) e baixo em Cl e S, a eficiência alta de energia será conseguida quando não há desperdício do material particulado (PCA, 1992).

Segundo BCA (1997^o) a quantidade de poeira deixando o sistema do forno pode ser tipicamente de 3–20% do produto (clínquer), dependendo da matéria prima, do processo de produção e das condições de operação.

7 Reações químicas

O calor consumido para transformar a farinha em clínquer decorre principalmente da descarbonatação do calcário, e depende da natureza mineralógica, das matérias primas, da finura e da homogeneidade da farinha (Forster, 1997; Kihara, 1995).

7.1 Fases principais das reações químicas

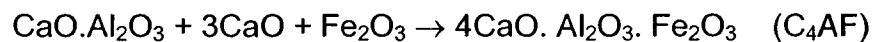
- **secagem:** a água presente em forma de umidade (forma não combinada) é eliminada em temperaturas abaixo de 200°C;
- **decomposição dos minerais argilosos:** entre 100 a 400°C, estes minerais perdem a água adsorvida (água intersticial). A temperatura mais elevada, dependendo do tipo de mineral, dá-se a perda de água combinada entre 400 a 750°C;

- **decomposição dos carbonatos:** normalmente um percentual de 75 a 80% da farinha é o carbonato de cálcio, o qual se decompõe, teoricamente, a 896°C conforme a expressão:

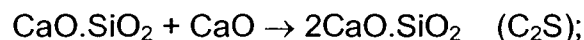


Na prática, as temperaturas de decomposição, são mais baixas (começando por volta de 600°C) devido a presença de outros elementos da farinha, o que já promove condições favoráveis de reação de CaO com SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. Estas reações iniciais ocorrem em estado sólido (reações sólido-sólido). A partir de 800°C a cal livre chega dentro do forno a valores em torno de 20%, para depois cair novamente durante a formação do C₃S;

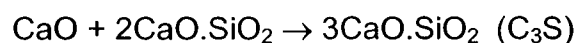
- **reações em estado sólido:** a partir dos 600°C começam ocorrer ligações entre os diferentes óxidos decorrentes das decomposições das argilas e carbonatos. Destas combinações iniciais vão se formar, a partir dos 800°C, o aluminato tricálcio e o ferrialuminato tetracálcico conforme as reações:



Essas reações se realizam em estado sólido e são, portanto, muito lentas. Também ocorre, nesta fase:



- **reações em presença da fase líquida (clinquerização):** à temperatura de 1260°C a 1310°C ocorre a formação de líquido (fase fundida) dando início à fase que é chamada sintetização ou clinquerização. Com aumento gradual da temperatura, esta fase líquida chega a valores de 20 a 30% em peso a 1450°C dependendo da composição química do material a ser clinquerizado. Na fase inicial de clinquerização estão presentes quantidades significativas de cal livre e belita. A medida que se aumenta a temperatura na direção de 1450°C, a fase líquida formada será suficiente para permitir a difusão da cal livre e belita passando a formação do C₃S conforme a reação de cristalização:



É esta reação que requer todo o processo de aquecimento e o correspondente custo para se atingir as altas temperaturas de clinquerização e a

qualidade do clínquer dependerá da qualidade dessa reação. O nível de energia para essa reação poderá ser melhorado através do aumento da fase líquida e redução da viscosidade da fase líquida.

8 Elementos maiores

Segundo Rompps Chemie-Lexikon citado por Bhatti (1995), os elementos que são mais freqüentemente presentes (>5%) no clínquer são elementos maiores. Esses são cálcio (Ca), silício (Si), alumínio (Al), ferro (Fe) e oxigênio (O). Nas análises do clínquer e cimento, Ca, Si, Al, e Fe são expressados na forma de óxido (CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃). Porém, eventualmente eles existem em compostos mais complexos.

As fórmulas aproximadas desses compostos também conhecidos como fases de clínquers estão na Tabela 4:

Tabela 4 Elementos maiores do clínquer, Bhatti (1995).

COMPOSTO	NOTAÇÃO	FÓRMULA	NOME GENÉRICO
Silicato tricálcio	C ₃ S	3CaO . SiO ₂	Alita
Silicato dicálcio	C ₂ S	2CaO . SiO ₂	Belita
Aluminato tricálcio	C ₃ A	3CaO . Al ₂ O ₃	Fase aluminato
Alumio-férrico tetracálcio	C ₄ A	4CaO . Al ₂ O ₃ . FeO ₃	Fase alumino-ferrítica

9 Elementos menores

Quatro elementos menores: Na, K, Mg e S, que aparecem virtualmente em todos os clínquers comerciais, em concentrações de 1 - 5%, são representados nas análises químicas em forma de óxidos: Na₂O, K₂O, MgO e SO₃ (Bhatti, 1995).

10 Elementos secundários

De acordo com a citação de Bhatti (1995), outros elementos além dos constituintes maiores e menores, podem ser considerados secundários em relação a fabricação do cimento. Os níveis de concentração dos elementos secundários no clínquer são quase sempre menores que 1%, categorizados na base de referência com a qual eles ocorrem na mistura da matéria prima.

10.1 Elementos traços

Blaine et al. citado por Bhatti (1995) considerou a ocorrência de elementos menores que 0,02%, cada, como elementos traços. Segundo Sprung (1988), elementos presentes a níveis menores que 100 ppm são classificados como elementos traços. Os efeitos dos elementos traços no clínquer podem mudar significativamente, se concentrações forem aumentadas acima de certos limites.

Elementos traço na alimentação da matéria prima numa planta de cimento podem apresentar-se significativamente diferentes de outra.

10.1.1 Metais refratários

Materiais refratários são metais e seus compostos, os quais têm alto ponto de fusão e são excepcionalmente estáveis a altas temperaturas. Ca, Al, Fe, Ba, Cr, Ni e V tendem a ter alto ponto de fusão para elementos e seus óxidos (PCA, 1992). Uma exceção é o óxido de cromo-hexa, que decompõe mais ou menos a 200°C. Porém, o óxido de cromo-hexa no forno de clínquer poderá imediatamente converter-se a cromatos, que tem relativamente alto ponto de fusão. Adicionalmente, o zinco como metal puro tem ponto de fusão similar ao chumbo, mas seu óxido tem um ponto de fusão muito alto. Em conseqüência, o zinco comporta-se como um metal refratário no forno de produção do clínquer

Metais refratários tem propriedades químicas parecidas com Ca, Si, Al e Fe. Esses metais podem substituir o Ca, Si, Al e Fe na estrutura cristalizada dos minerais do clínquer e também existem na solução sólida para os quatro elementos maiores do clínquer.

Quantidades relativamente grandes de metais refratários podem se incorporar dentro do clínquer sem causar efeitos deletérios. A quantidade de constituintes de importância presentes no clínquer é limitada pela concentração de elementos na matéria prima e combustíveis, bem como por uma máxima solubilidade dos vários constituintes nos quatro compostos principais do cimento. As quatro fases nunca são puras, não importando os ingredientes ou combustíveis utilizados. Esses compostos tem diferentes afinidades por diferentes metais traços encontrados no clínquer. Em conseqüência, a distribuição dos elementos entre as fases não é uniforme (PCA, 1992).

10.1.2 Metais voláteis

Certos elementos minerais são voláteis à temperaturas de clinquerização, e efetuam ciclos atualmente bem conhecidos na linha de queima (Serclèrat, 1996; Kirchner, 1986; BCA, 1997^o e PCA, 1992):

- volatilização nas zonas mais quentes;
- incorporação com o gás à contra corrente;
- recondensação nas zonas mais frias da linha de queima.

Se a condensação dos vapores se efetua dentro do forno trata-se de uma circulação interna do composto volátil considerado, se for em nível dos pré-aquecedores, trata-se de um ciclo externo (ver Figura 3).

Nas temperaturas na zona de queima do forno de clínquer, alguns elementos considerados não voláteis, não somente fundirão mas volatilizarão. O ponto de ebulição e de fusão de alguns compostos de interesse é ilustrado na Tabela 5.

Na e K combinarão com S e Cl na zona de queima do forno. Esses sais tendem volatilizar-se perto de temperaturas do ponto de ebulição indicados na tabela

abaixo. Similarmente, compostos de chumbo, introduzidos pela matéria prima ou combustíveis, podem volatilizar na zona de queima e serem levados pelos gases da zona de queima para regiões mais frias do forno.

Tabela 5 Elementos menores do clínquer, PCA (1992).

SUBSTÂNCIA	PONTO DE FUSÃO °F(°C)	PONTO DE EBULIÇÃO °F(°C)
Cloreto de potássio (KCl)	1450(790)	2560(1400)
Cloreto de Sódio (NaCl)	1470(800)	2650(1455)
Sulfato de Sódio (Na ₂ SO ₄)	1625(885)	2730(1500)
Óxido de Chumbo (PbO)	1630(890)	2680(1470)

Para a maioria de fornos de clínquer, os gases na zona de transição ficam acima de 1090°C por aproximadamente 3 a 5 segundos antes de chegar a zona de calcinação. Os gases esfriam enquanto o calor dos gases é transferido para a matéria prima na zona de calcinação.

Gases de exaustão deixam a chaminé do forno geralmente a temperaturas entre 250°F(120°C) a 500°F(260°C). Conseqüentemente, o cloreto de potássio, óxido de chumbo, e outros materiais que volatilizam na zona de queima, freqüentemente condensarão sobre as superfícies das partículas. Eles são presos nos dispositivos de controle de emissão – não sendo emitidos nos gases de chaminé, PCA (1995), BCA (1997)^c.

Segundo estudos da PCA (1992), materiais que volatilizam na zona de queima e condensam mais abaixo do fluxo geralmente tornam-se partículas de fumo de tamanho menores a 0,1µm. Essas partículas tem grande taxa de superfície/massa. Eles também apresentam movimento Browniano e colisão rápida com outras partículas, combinando para formar partículas de 0,1µm a 1,0µm de tamanho. Conseqüentemente, material volatilizado na zona de queima tenderá acumular na superfície de pequenas partículas da matéria prima nas áreas mais frias do forno de produção de clínquer. Na matéria prima, que tem sais volatilizados presos, que se movem para regiões mais quentes do forno, os componentes voláteis mais uma vez evaporarão e recircularão dentro do sistema do forno.

Os metais voláteis tal como Cd, Pb e Tl também tendem a evaporar a altas temperaturas na zona de queima. Se o material particulado é removido do forno num sistema particular, Cd, Pb e Tl poderão ser encontrados no material particulado. Porém, estes metais podem ser estabilizados dentro de matrizes de cristal de minerais vários do clínquer. Similarmente, quase todos os metais introduzidos na matéria prima e combustíveis podem ser incorporados até certo grau nos minerais do clínquer (PCA, 1992).

Diferenças nas plantas de cimento e matéria prima deverão ser consideradas para concluir sobre a disposição dos metais traços no forno de clínquer. Por exemplo, o forno de clínquer pré-aquecedor sem by-pass, com temperatura de exaustão de 250°F(120°C) e um moinho de bola com ar arrastado, forçará metais voláteis para dentro dos minerais do clínquer porque não existe alternativa de saída do sistema.

Diferenças de matéria prima, queimabilidade, condições de combustão afetam a disposição dos metais. Conseqüentemente, os parâmetros no material particulado e resultados de uma operação específica e os níveis atingidos num lugar particular

não devem ser aplicados noutra lugar sem devidas considerações da planta do forno, química do clínquer e das condições de operação.

11 Emissões atmosféricas na indústria de cimento

A indústria de cimento é uma das indústrias básicas para o desenvolvimento. Toda atividade de desenvolvimento, mesmo industrial ou de agricultura, tem uma relação com o meio ambiente. Como a velocidade do desenvolvimento se torna mais rápida e complicada, o impacto ambiental torna-se mais pronunciado. Os maiores problemas de poluição associados à indústria de cimento são: poluição do ar e poluição sonora.

A poluição sonora é principalmente causada pelas várias máquinas usadas na cimenteira, tais como trituradores, moinhos, ventiladores, etc. A poluição do ar que vem das plantas de cimento pode ser classificada em duas partes, isto é, emissão de particulado e emissões gasosas como NO_x e SO_2 .

Nos três tipos de poluição listados acima, a emissão de particulado é um problema dominante na indústria de cimento. Apesar da poeira produzida no processo de fabricação de cimento não ser tóxica, não inflamável e não corrosiva, ela constitui um incômodo e contribui significativamente para a poluição global e local. O impacto sobre o meio ambiente local é limitado geralmente à uma distância de 10 km da instalação (Yadav, 1992). As regulamentações até agora prescritas em muitos países são todas relacionadas ao controle sobre a poluição do ar local e arredores da cimenteira.

11.1 Emissão de particulado

O particulado é gerado em todos os estágios do processo de fabricação do cimento, tais como: na trituração da matéria prima crua nas pedreiras, na moagem da matéria prima e do combustível, na homogeneização da matéria prima, no piroprocessamento, no resfriamento do clínquer, na moagem do cimento, na manipulação e estocagem dos materiais e também na distribuição final.

O material particulado é produzido a partir do pó fino gerado em cada seção da planta de cimento, desde o preparo da matéria prima até a distribuição do cimento. Segundo Yadav (1992), para produzir 1t de cimento são necessários o consumo de 2-2,6 t de matéria prima, gesso, combustível, etc. Entre 5–10 % desse material finamente pulverizado permanece suspenso como poeira no gás/ar e tem que ser substancialmente removido antes de ser descarregado na atmosfera. Dependendo do tipo de processo de fabricação de cimento o volume de gás ou ar varia em 6-15 m^3 por kg de cimento produzido. Além, da variedade do processo o material particulado varia em composição. Yadav (1992) distingue os seguintes tipos:

- matéria prima crua tais como: calcário, marga, minério de ferro, etc;
- farinha e poeira do forno provenientes da exaustão;
- resfriamento, estocagem e manipulação do clínquer.

- moagem, empacotamento e manipulação do cimento;
- moagem e manipulação do combustível sólido.

11.2 Emissões gasosas

Os poluentes gasosos mais comuns na indústria de cimento são monóxido de carbono (CO), sulfeto de hidrogênio, (H_2S), dióxido de enxofre (SO_2) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Comparada com outras indústrias, a emissão desses gases é geralmente negligenciável (Yadav, 1992).

CO e H_2O resultam da combustão incompleta. Os maiores poluentes que são emitidos na cimenteira no piroprocessamento são NO_x e SO_x . Os teores de NO_x e SO_x na chaminé do forno geralmente variam entre 200 - 2000 mg/m^3 e 300 - 2300 mg/m^3 , respectivamente.

11.2.1 Geração de NO_x e SO_x

NO_x consiste de 90% (em volume) de monóxido de nitrogênio (NO) e 10% (em volume) de dióxido de nitrogênio (NO_2). Compostos de NO_x são formados no forno durante o processo de calcinação do calcário por dois mecanismos (Locher, 1989; BCA, 1997^a):

- NO_x termal;
- NO_x combustível.

Os dois mecanismos maiores para a formação de SO_2 no forno são:

- oxidação dos compostos de enxofre presentes na matéria prima e combustível a temperatura entre 300 - 600°C;
- condições do ciclo de enxofre na zona de entrada do forno.

11.2.2 Emissões de metais traços

Vários autores têm discutido como os metais saem e entram no sistema de produção de cimento. Segundo Kirchartz (1993) e PCA (1992) as emissões de metais traços são originadas a partir destes metais concentrados na matéria prima e combustíveis, pela reação dos elementos durante o processo de queima e os processos subsequentes de separação no sistema do forno.

Metais traços, uma vez entrados no sistema, podem sair através de vários locais incluindo chaminés e o produto clínquer. As causas das diferenças de comportamento dos metais traços mencionadas são as diferenças de processo e da volatilidade relativa (Krishnan, 1992 e PCA, 1992).

Sprung e Rechemberg (1993) relatam que elementos, como o tálio e o mercúrio são voláteis ou formam compostos que tem que ser limitados para evitar qualquer acúmulo de concentração causado por recirculação dentro do sistema do

Sprung e Rechemberg (1993) relatam que elementos, como o tálio e o mercúrio são voláteis ou formam compostos que tem que ser limitados para evitar qualquer acúmulo de concentração causado por recirculação dentro do sistema do forno. Assim, formariam sistemas externos de recirculação podendo aumentar a emissão se não for interrompido.

Já, Pershing (1993) cita que o mercúrio, quando primariamente na fase de vapor, será emitido pela chaminé com fração maior do gás de exaustão vindo do forno.

Para Kirchartz (1993) os metais traços que não evaporam durante o processo de queima, deixam o sistema do forno quase completamente no clínquer. No caso do chumbo e cádmio, processos de evaporação e condensação podem ocorrer resultando na formação de sistemas de circulação entre o forno rotativo e pré-aquecimento. O ponto de condensação do tálio muda para o estágio mais alto do pré-aquecedor de ciclone. Ainda, esse autor relata que compostos de chumbo, cádmio e tálio condensam predominantemente sobre o gás intermediário e do particulado do precipitador eletrostático e a remoção desses metais dependerá da eficiência desse separador.

Para entender melhor o comportamento de diferentes tipos de metais e seus compostos, análises da concentração de tais espécies no material particulado e no cimento foram estudadas e publicadas pela PCA (1992). Esse estudo mostra um enriquecimento considerável de certos metais traços (particularmente o mercúrio e o tálio no material particulado). Geralmente, os metais refratários tem taxa média de material particulado/clínquer mais baixa, comparada com as espécies voláteis como mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 Volatilidade efetiva dos metais na linha de queima, (PCA, 1992).

	Teores no cimento (mg/kg)				Teores no material particulado (mg/kg)				Taxa média: cimento/particulado
	min	med	máx	núm	mín	med	máx	núm	
V Mercúrio	>0,001	0,014	0,039	21	0,004	0,660	25,5	68	0,02
Selênio	0,62	ns	2,23	6	2,58	28,1	307	54	ns
Tálio	0,01	0,08	2,68	32	1,40	43,2	776	89	0,02
Cádmio	0,03	0,34	1,12	42	0,10	10,3	59,6	81	0,03
Chumbo	1	12	75	82	34	434	1390	95	0,03
Antimônio	0,7	ns	4,0	2	0,30	ns	3,4	9	ns
Prata	6,75	9,2	19,9	93	4,80	10,5	40,7	92	0,87
Arsênio	5	19	71	54	2	18	159	50	1,06
Níquel	0	31	129	85	1	22	60	65	1,41
Bário	91	280	1402	94	35	172	767	95	1,62
Berílio	0,32	1,13	3,05	93	0,13	065	3,54	94	1,74
R Cromo	25	76	422	94	8	41	293	95	1,85

núm. : número de valores detectáveis, ns : valor não significativo ou não detectável

• **V** Voláteis **R** Refratários

Tabela 7 Classificação de metais traços conforme a volatilidade, PCA (1992), Kirchartz (1993).

CLASSE	ELEMENTOS	DESIGNAÇÃO	PONTO DE CONDENSAÇÃO
<i>não volátil</i>	As-Co-Ni-Sb-Cr-Cu-Mn-V-Sn	refratário	
<i>baixa volatilidade</i>	Cd - Pb	semi-volátil	700 – 900 (°C)
<i>média volatilidade</i>	Tl	volátil	450 – 550 (°C)
<i>alta volatilidade</i>	Hg		<250 (°C)

Também, Kirchartz (1993) investigou a queda de concentração do mercúrio na alimentação de um forno rotativo com pré-aquecedor ciclônico em função da temperatura e concluiu que compostos de mercúrio deixam o pré-aquecedor quase inteiramente na fase de gás e não acumulam nesse. Somente à temperaturas abaixo de 200°C é marcada uma queda na concentração de compostos de mercúrio no estado de vapor. A razão para isto é a adsorção de compostos de mercúrio da fase de gás nas poeiras de gás do forno, que ocorre preferencialmente em temperaturas de gás baixas e quando a área superficial disponível da poeira for alta.

Em resumo, o comportamento e as emissões dos metais traços nos fornos de clínquer dependerão:

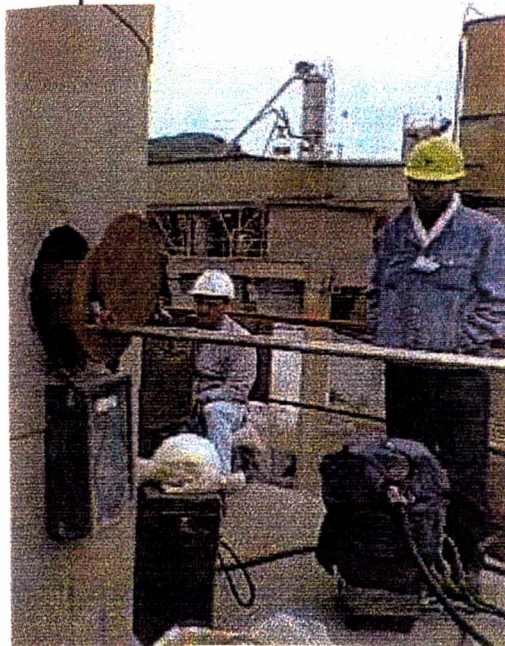
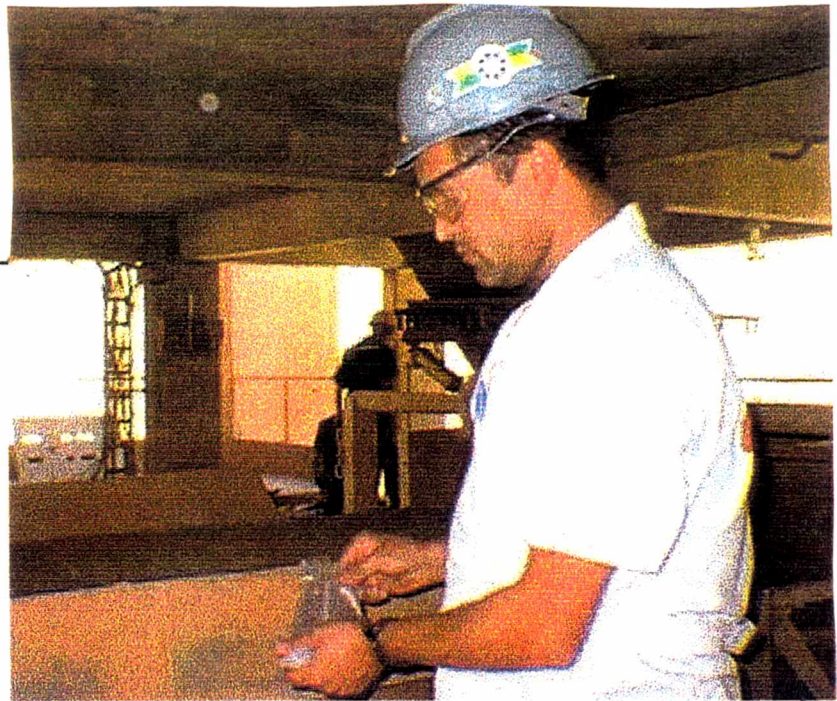
- da incorporação nos sólidos;
- da extensão da vaporização;
- da eficiência dos diferentes fornos;
- das reações químicas entre compostos de metais voláteis;
- da reposição de sólidos no sistema;
- da velocidade do gás;
- da rotação do leito do forno;
- Da influência nas mudanças nos padrões de liberação de calor e da distribuição de temperatura.

Estabelecendo-se que a taxa de retenção dos diversos metais é ligada à seu caráter mais ou menos volátil na linha de queima:

- a maior parte das espécies metálicas, chamadas refratárias (Ag, Ba, Be, Cr, Ni, V, Zn,...) reagem com os óxidos maiores ao curso da queima. Assim, espécies pouco voláteis (Cu, Sb) podem ser vaporizadas na zona de clínquerização. Depois se recondensam e são levadas para zonas mais frias do forno, e circulam então em circuito interno. Essa concentração da atmosfera do forno vai

progressivamente fazer aumentar a fração integrada ao clínquer, até o equilíbrio do balanço da matéria (Sprung, 1988; Serclèrat, 1996; Khadikar et al., 1992);

- outros metais mais voláteis (Pb, Tl, Cd) são arrastados pelo gás nos pré-aquecedores por condensar suas partículas, e em geral formam sais (sulfatos, cloretos). O material particulado retido nos eletrofiltros são geralmente reintroduzidos na linha de queima. Assim, esses metais se concentram em um circuito externo podendo eventualmente ser arrastados com partículas ultrafinas. Isso explica certas taxas de retenção mais fracas que os metais refratários (Von Seebach e Tompkins, 1991; Sprung e Rechenberg, 1983; Serclèrat, 1996; Sprung et al., 1992; Uchikawa et al., 1995; Kamm, 1998 e Weisweiler et al., 1987);
- as bibliografias referentes ao comportamento do mercúrio não são concordantes. Isso pode ser devido à influência da temperatura de saída do gás, e as dificuldades ligadas ao fato que esse metal é encontrado em grande parte sob forma de vapores não condensados. Para vários pesquisadores, as operações compostas dos fornos rotativos de clínquer contribuem significativamente para que parcelas consideráveis de mercúrio e seu compostos retornem ao sistema, (Weisweiler, Dallibor e Lueck, 1987; Kirchartz, 1993; PCA, 1995 e Holderbank, 1998^b). Os teores encontrados atualmente na matéria prima, nos combustíveis fósseis ou de substituição são baixos, da ordem de mg/kg (Serclèrat, 1996).



IV MATERIAIS E MÉTODOS

III ESTUDO DE CASO

1 A Cimento Rio Branco S/A

A Cimento Rio Branco S/A foi fundada em 1950. Atualmente, é o maior complexo cimenteiro da América do Sul. Líder nacional no setor, com 45% de participação no mercado. Empresa do Grupo Votorantim, com sede em Rio Branco do Sul, na região de Curitiba, com as unidades de Itajaí (SC), Esteio (RS) e Pinheiro Machado (RS) à ela incorporada, soma cinco fábricas e dez filiais distribuidoras na região sul do Brasil. Produz tipos diferentes de cimento, todos eles com denominação de Portland, comum a todas as cimenteiras brasileiras, em homenagem à ilha britânica, onde foi produzido há 150 anos. Os fornos que atualmente estão em operação constam na Tabela 8.

Tabela 8 Fornos em operação em 1998/1999 na Cimento Rio Branco S/A.

FORNO	ANO	PROCESSO	CAPACIDADE NOMINAL	LOCALIZAÇÃO
II	1982	via-seca	1100 t/dia	Itaperuçu
IV	1979	via-seca	900 t/dia	Rio Branco do Sul
V	1976	via-seca	900 t/dia	Rio Branco do Sul
VI	1983	via-seca	2500 t/dia	Rio Branco do Sul
VII	1984	via-seca	2500 t/dia	Rio Branco do Sul
VIII	1995	via-seca	4000 t/dia	Rio Branco do Sul

O abastecimento das matérias-primas (argila e calcário) para a produção do cimento dá-se a partir da extração em jazidas sobre as quais a empresa tem direitos de lavra. A argila provém de jazidas bem próximas às fábricas, e o calcário é extraído das minas Saivá e Itaretama, distantes das fábricas respectivamente 5 e 22km. O calcário é britado nas minas, e seu transporte é feito através de teleféricos.

Nas fábricas, as matérias primas são pré-homogeneizadas formando um produto intermediário, chamado farinha, que sob as condições de combustão nos fornos transforma-se em clínquer. Em seguida, o clínquer, é moído junto com o gesso e dá origem ao Cimento Portland. Os tipos de cimentos (NBR 5732) produzidos pela Cimento Rio Branco S/A são:

- Cimento Portland Comum CP – I;
- Cimento Composto CP – II;
- Cimento Pozolânico CP - IV e
- Cimento de Alta Resistência Inicial CP - V – ARI.

A Cimento Rio Branco S/A utiliza desde 1992 grande quantidade de subprodutos e resíduos industriais de alto poder energético. A valorização desses resíduos industriais através do co-processamento elimina a necessidade de ter que dispor ou tratar futuramente esses resíduos, além de representar uma economia considerável no uso de combustíveis convencionais.

O Instituto Ambiental do Paraná como Órgão de controle ambiental no Estado do Paraná forneceu, até a data de realização das amostragens, a Licença de Instalação das atividades do co-processamento de resíduos industriais em fornos de produção de clínquer da Cimento Rio Branco S/A.

2 O Forno VI

O sistema de objeto de estudo da pesquisa foi o forno VI: forno rotativo de produção de clínquer com pré aquecimento da farinha através de ciclones, ou seja, por processo via-seca; onde foram realizadas as amostragens.

Descreve-se a seguir as condições operacionais e temperaturas deste forno.

2.1 Dispositivos principais

O atual estágio de tecnologia do Forno VI é considerado uma tecnologia moderna por fluidização a seco da matéria prima, reduzindo com isso o consumo de energia no preparo da farinha. Um esquema do fluxo dos gases e do material sólido é representado na Figura 5.

A transformação da farinha em clínquer baseia-se em aquecimento e descarbonatação da farinha, formação da composição mineralógica do cristal de clínquer e resfriamento desse cristal. Os principais dispositivos desse sistema e temperaturas correspondentes são apresentadas na Tabela 9 e comentadas a seguir:

Tabela 9 Temperaturas médias do Forno VI.

Temperaturas médias do Forno VI (°C)	
Torre de ciclone 1º estágio	365
Torre de ciclone 2º estágio	550
Torre de ciclone 3º estágio	720
Torre de ciclone 4º estágio	840
Forno	850 a 1450
⁶ Caixa de fumaça	850 a 1100
Saída dos gases na torre de arrefecimento	135
Gases da chaminé	130

⁶ Entrada do forno (zona de calcinação)

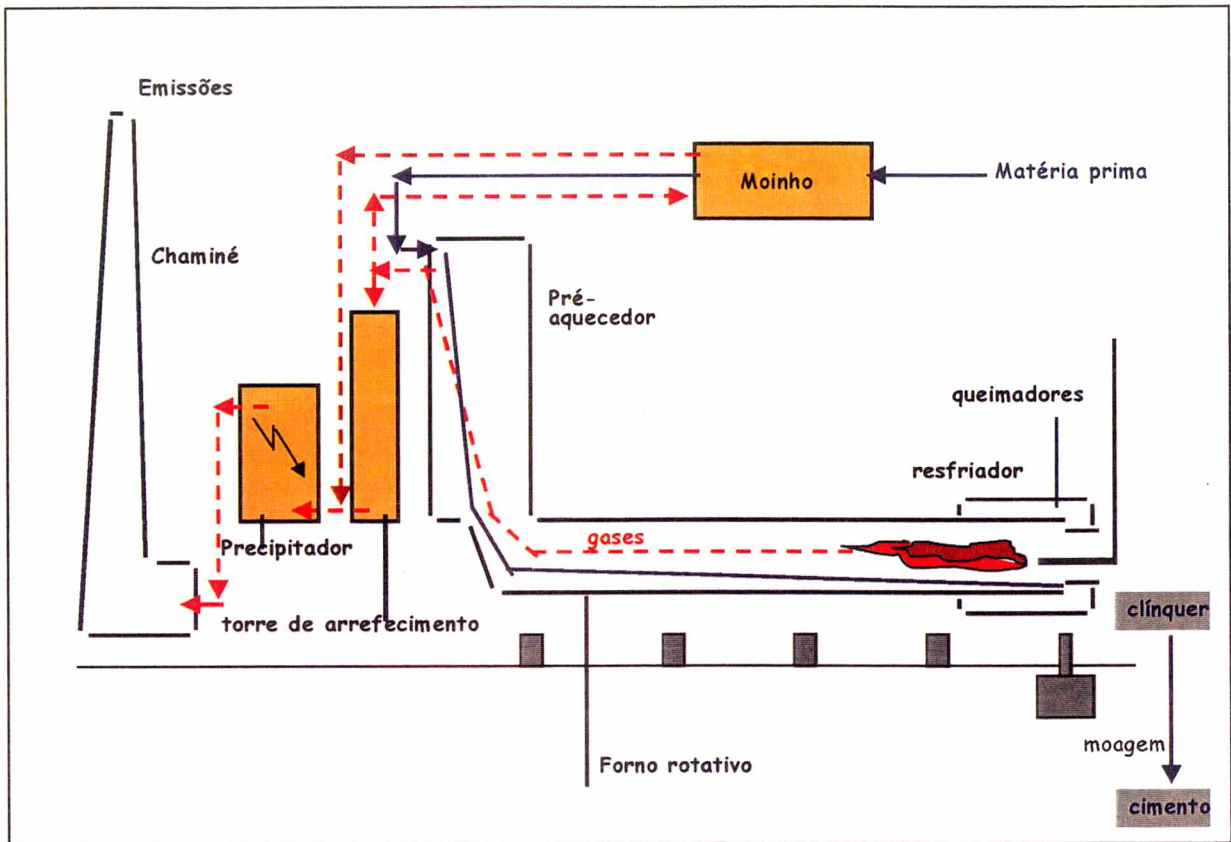


Figura 5 Dispositivos e fluxos dos gases e sólidos do Forno VI.

2.1.1 Moinhos

O calcário e argila já misturados e dosados e o coque de petróleo antes de serem alimentados no forno passam por moinhos de bolas onde o material é reduzido a uma granulometria adequada e retirado o excesso de umidade. Para isso são reutilizados os gases provenientes da torre de ciclones, em torno de 65%, dependendo da umidade dos insumos. A temperatura média de entrada dos gases nestes moinhos é de 350°C e de saída de 100°C. As condições nominais dos moinhos são apresentadas nas Tabela 9 e 10. A farinha é então alimentada ao forno pela Torre de Ciclones.

Tabela 10 Condições operacionais do moinho de farinha do Forno VI.

Condições	Parâmetros
Capacidade (t/h)	220
Energia consumida (KW)	2900
Pressão de entrada (mmCA)	50
Pressão de saída (mmCA)	170
Temperatura de entrada (gás) °C	> 350
Temperatura de saída (gás) °C	> 95

Tabela 11 Condições operacionais do moinho de coque.

Condições	Parâmetros
Capacidade (t/h)	25
Energia Consumida (kwh/t)	35
Pressão de entrada (mmCA)	4,9
Pressão de saída (mmCA)	5,4
Temperatura de entrada °C	210
Temperatura de saída °C	106

2.1.2 Torre de ciclone: responsável pelo aquecimento da farinha através da troca térmica dos gases provenientes do forno. Recupera-se parte da energia que sai com os gases, gerando uma economia representativa nos gastos com combustível. Neste forno, esta torre apresenta dois ramais cada um com quatro estágios de pré-aquecimento.

2.1.3 Forno rotativo: dispositivo responsável efetivamente pela transformação da farinha em clínquer. Esta transformação ocorre em função de uma série de reações químicas que se desenvolvem ao longo do seu perfil. O forno tem capacidade para processar 2500 t/d consumindo em média 785 Kcal/kg clínquer. As dimensões e condições nominais, do Forno VI, são apresentadas nas tabelas 11 e 12.

2.1.4 Resfriador: dispositivo de resfriamento do clínquer produzido. O resfriamento é realizado pela passagem de ar, nos tubos satélites ao forno. O ar é succionado em contracorrente ao clínquer, resfriando-o.

Tabela 12 Dimensões e rotação do Forno VI.

Comprimento (m)	80,8
Diâmetro (m)	4,54
Rotação (rpm)	(1,86 – 2,0)

Tabela 13 Condições nominais do Forno VI.

Taxa de alimentação da farinha (t/h)	160
Produção de clínquer (t/h)	102
Consumo de coque (t/h)	8,5
Consumo de óleo (t/h)	-

2.1.5 Sistema de controle da poluição do ar - precipitador eletrostático

O precipitador eletrostático é um equipamento de captação do material particulado, que aplica como princípio a eletrização da partícula através de um campo elétrico.

A operação regular dos eletrofiltros é condição necessária e obrigatória para o funcionamento do forno. As condições de combustão no forno, podem gerar queima incompleta, produzindo monóxido de carbono que é altamente inflamável. Nesta situação os sensores que detectam monóxido de carbono, nos gases de saída do forno, podem liberar/desligar o precipitador eletrostático por segundos, até que atinja a normalidade, eliminando riscos de explosões no equipamento.

Parte dos gases, não aproveitados, proveniente da torre de ciclones passam pela torre de arrefecimento, resfriando esses gases numa temperatura próxima de 130°C. Esses gases vão de encontro aos gases provenientes dos moinhos e após direcionados ao precipitador eletrostático onde a poeira é retida com uma eficiência de 99,9%. Após terem passado pelo precipitador eletrostático os gases são lançados pela chaminé, de 80,4m de comprimento, à atmosfera. A Tabela 14 apresenta as condições nominais do precipitador eletrostático do Forno VI.

Tabela 14 Condições operacionais do precipitador eletrostático.

Condições operacionais	Parâmetros
Eficiência	99,9 %
Emissão máxima	30 mg/Nm ³
Vazão dos gases na chaminé	170 000 Nm ³ /h

3 Tipo do combustível convencional

O atual combustível principal no Forno VI é o coque de petróleo. As principais características deste combustível são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 Coque de petróleo.

	PCS (kcal/kg)	cinza (%)	H₂O (%)	voláteis (%)	enxofre (%)	metais (ppm) (base seca)
média	8,421	0,67	7,2	12,4	6,7	TI = 0,78
mínimo	8,377	0,39	6,20	11,9	6,6	Pb = 0,75
máximo	8,472	0,92	8,00	13,2	6,8	Cr = 2,86

4 Co-processamento de resíduos industriais no Forno VI

Os procedimentos para co-processar resíduos industriais no Forno VI, obedecem a um protocolo rigoroso:

- (1) Caracterização do resíduo industrial na fonte geradora. Análises quantitativas e qualitativas determinarão a compatibilidade do resíduo industrial ao co-processamento;
- (2) Elaboração de um projeto, determinando as condições de utilização do resíduo industrial como combustível alternativo (quantidade, modo de utilização, taxa de alimentação, transporte, etc,...);
- (3) Apresentação do projeto ao Instituto Ambiental do Paraná (IAP);
- (4) Se o projeto for aprovado pelo IAP, são programadas as condições operacionais do resíduo a ser co-processado;
- (5) Análises físico-químicas do resíduo industrial recebido na fábrica são feitas comprovando os dados iniciais do projeto;
- (6) Pré-preparo do resíduo industrial ao co-processamento, como por exemplo: homogeneização, granulometria, etc;
- (7) Alimentação no forno de clínquer;
- (8) Registro do processo, comprovando a destruição e valorização do resíduo, para comprovação aos órgãos ambientais.

4.1 Pontos de alimentação de resíduos

Os resíduos industriais são alimentados no Forno VI por dois pontos: pela zona de combustão primária -maçarico ou pela zona de calcinação - caixa de fumaça - (ver figura 7).

Na zona de combustão primária, ou seja, região do forno rotativo onde ocorre a queima do combustível primário, de forma a proporcionar a temperatura do material em clinquerização, na ordem de 1400°C à 1500°C. Nesse caso, o

combustível convencional ou auxiliar alimentado pelo maçarico (queimador principal) é chamado de combustível primário.

Na zona de calcinação, região do sistema onde ocorre a queima do combustível secundário, o intervalo de temperatura é de 850°C à 1200°C.

Em termos gerais, os resíduos industriais que tem elementos a serem destruídos à temperaturas altas podem tomar os seguintes caminhos; o maçarico ou na caixa de fumaça. Todos os principais orgânicos perigosos são destruídos se alimentados por maçarico e somente àqueles Classe I com temperaturas de destruição entre 920 a 1500°C, não devem ser alimentados na caixa de fumaça (RIA, 1995).

4.2 Pré-tratamento dos resíduos industriais para o co-processamento no Forno VI

Em função da heterogeneidade do resíduo industrial, composição ou ao estado físico com que se apresentam, os resíduos industriais serão submetidos à pré-preparo antes da alimentação ao forno como descrito a seguir:

- **via caixa de fumaça:** os resíduos industriais alimentados na caixa de fumaça chegam a área de preparo acondicionados em tambores ou bombonas.

Alguns resíduos sólidos que apresentarem condições de manuseio, sem emissão de pó e sem necessidade de picar, poderão ser misturados ou simplesmente transferidos dos tambores e bombonas para os silos portáteis, na área de preparo e em seguida transferidos ao ponto de alimentação;

- **via maçarico auxiliar:** os resíduos líquidos são transferidos dos caminhões tanques aos tanques de estocagem equipados com agitadores e serpentinas e a seguir alimentados;

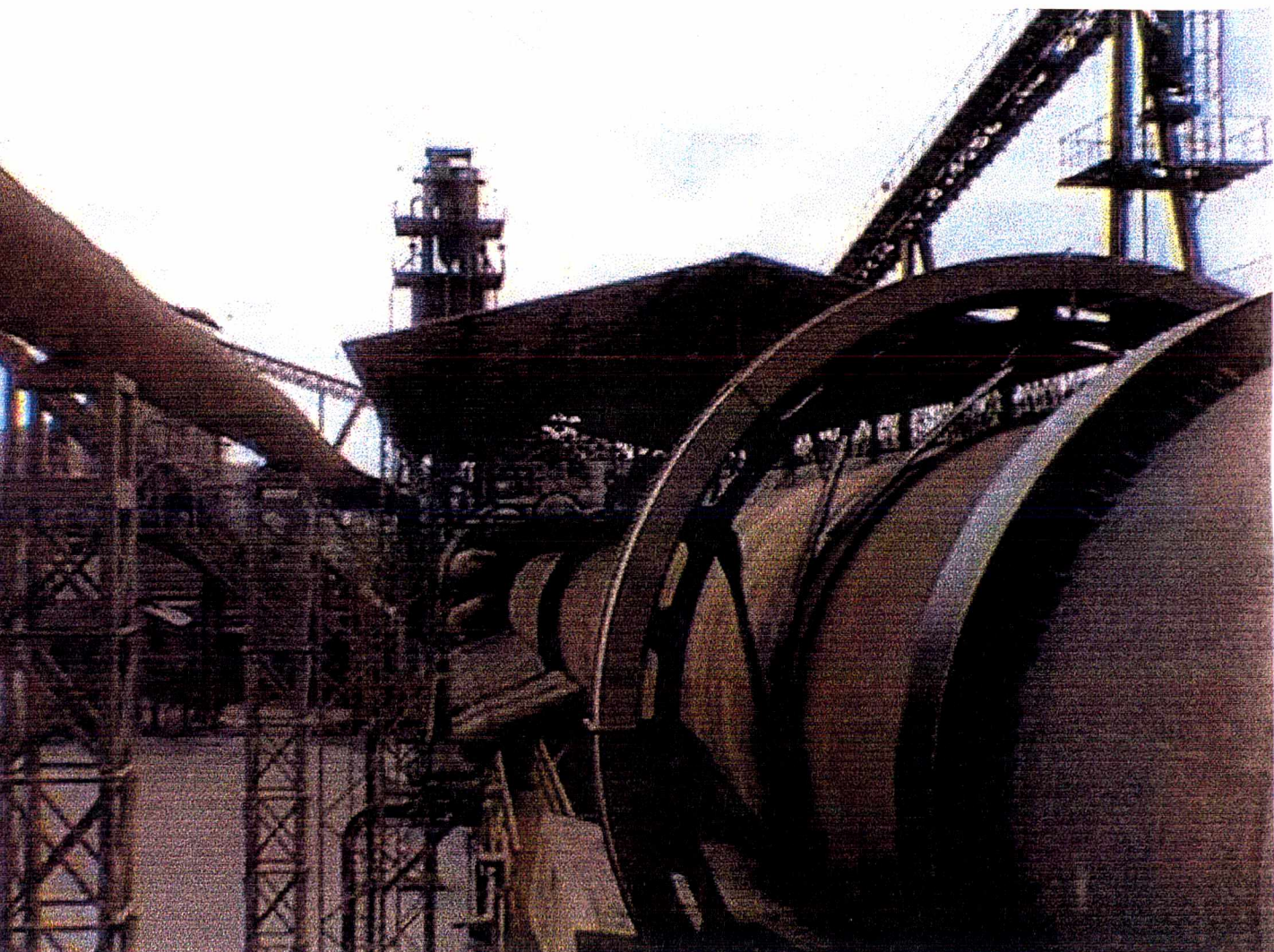
- **via coque:** os resíduos sólidos são misturados com coque e são encaminhados ao moinho de coque.

4.3 Resíduos co-processados

Os resíduos co-processados no Forno VI, durante o período de amostragens, obedeceram os procedimentos do protocolo mencionado no item 4 deste capítulo. Geralmente estes resíduos são materiais provenientes de processos industriais. O poder calorífico (2800Kcal/kg – 8500Kcal/kg), a composição química, teor de umidade são os principais parâmetros que condicionam a valorização desses resíduos. Porém, é o estado físico que os diferencia principalmente pela necessidade de manuseio e estocagem dentro das condições operacionais de segurança. Assim, os resíduos valorizados durante o período das amostragens, foram:

- **resíduos sólidos:** Blocos catódicos (Indústria Metalúrgica), Pellets de carbono (Indústria Petroquímica), "Mix" ácido fumálico (Indústria Química);

- **resíduos pastosos:** Borra oleosa, Lodo de efluentes industriais, Resinas sólidas, Borra de tinta seca, Borra de solvente, Fundo de destilação não bombeável, Borra neutralizada (Indústrias Químicas); Bolo catalítico (Indústria Metalúrgica);
- **resíduos líquidos:** Fundo de destilação bombeável, Borra líquida, Efluentes líquidos industriais (Indústrias Químicas e Metalúrgica); Líquidos fora de especificação (Indústria Petroquímica), Quebra química (Indústria Química).



III ESTUDO DE CASO

VI.1 METODOLOGIA DE ESTUDO

Os grupos de metais são usualmente referidos como pesados, leves, especiais, não essenciais e tóxicos. Esta classificação é arbitrária e o termo metal pesado refere-se a elementos com peso específico superior a 5g/m^3 .

Os metais definidos para esta pesquisa foram o mercúrio, tálio e chumbo devido a volatilidade desses. São encontrados em estado de traços na matéria prima da fabricação do clínquer, nos combustíveis convencionais e nos resíduos industriais utilizados como combustíveis alternativos.

Devido à natureza volátil destes metais, são eles os que mais contribuem, nesse processo, para os efeitos adversos ao meio ambiente pela possibilidade de serem emitidos na chaminé do forno.

Assim, para análise do desempenho ambiental do processo quanto aos metais mercúrio(Hg), tálio(Tl) e chumbo(Pb) no co-processamento de resíduos industriais em fornos de clínquer, utilizou-se para avaliação dois conjuntos de operações de amostragens. No primeiro, objetivou-se este de reunir as diversas amostragens dos teores metálicos alimentados no sistema e retidos no produto e subprodutos e assim obtendo as concentrações variáveis desses metais.

No segundo conjunto foram realizadas duas amostragens do setor externo do forno, ou seja, além da alimentação e retenção foram amostrados os níveis dos metais emitidos pela chaminé. Estas duas amostragens diferenciam-se pela utilização de resíduos industriais como combustível alternativo e da utilização apenas do combustível convencional.

O desenvolvimento deste trabalho também permitiu realizar a comparação, em relação aos metais pesados em estudo, do clínquer produzido pela matéria prima e combustíveis convencionais com o clínquer produzido pela inclusão de insumos energéticos alternativos (resíduos industriais), além de possibilitar a determinação da eficiência do forno quanto à emissão dos metais traços.

1 Procedimentos de amostragem

Para verificar o desempenho do sistema foram coletados várias amostras e visando otimizar o estudo, classificou-se as amostras em:

- **sólidos** - que correspondem as amostras da matéria prima, resíduos industriais e combustíveis alimentados no sistema e os produtos clínquer e material particulado retido no precipitador eletrostático;
- **gases** - que correspondem aos gases saídos da chaminé, ou seja, gases e material particulado.

As amostragens realizadas no co-processamento representam uma fração do fluxo dos insumos materiais e energéticos alimentados durante uma fração de tempo

amostrado, isto é, os dados correspondem exclusivamente às condições operacionais do processo na medição. A dificuldade de representação de uma amostragem em co-processamento é fundamentada pelo princípio que os resíduos variam diretamente em:

- constituição da matéria;
- distribuição da matéria;
- quantidade alimentada.

1.1 Procedimentos das campanhas de amostragens da alimentação e retenção

Com o objetivo de averiguar as concentrações dos metais mercúrio, tálio e chumbo os seguintes materiais foram analisados nas etapas de alimentação (matéria prima do processo, combustíveis convencionais e alternativos) e de retenção (clínquer e material particulado). Os procedimentos adotados foram os seguintes:

- (1) Pontos de coletas selecionados:** os pontos onde foram coletadas as amostras estão esquematizados na Figura 6. Foram coletadas amostras nos pontos de alimentação do forno na matéria prima (torre de ciclones), dos combustíveis convencionais (maçarico) e dos resíduos industriais (caixa de fumaça e maçarico). Nas saídas, foram coletadas amostras do produto clínquer e do material particulado retido nos precipitadores eletrostáticos.
- (2) Coleta das amostras:** a coleta dos materiais da matéria prima, combustíveis e resíduos industriais, já preparados para alimentação do forno foram acondicionados em recipientes adequados (embalagens de plásticos). Os ⁷resíduos industriais e o material particulado foram coletados obedecendo os procedimentos da NBR 10 007 - Amostragem de Resíduo. A coleta da farinha, combustíveis e clínquer obedeceram aos padrões de qualidade especificado na indústria de cimento.
- (3) Preparo da amostra:** para serem analisados os poluentes do material em estudo, as amostras foram devidamente preparadas por usinagem. O material sólido foi moído em partículas menores que 50 µm de tamanho e após foram colocadas em formas ("pellets"), através de pressão hidráulica. O material líquido foi acondicionado em porta amostras do instrumento de análises.
- (4) Instrumento de análise das amostras:** as amostras então preparadas foram analisadas pelo equipamento ED-2000, da Oxford Instruments, que

⁷ As amostras dos resíduos industriais correspondem aos materiais já preparados para alimentação no sistema.

mede a dispersão de energia emitida pelos elementos presentes após incidência de feixe de raio X. Comparando a energia liberada pelos elementos, após a emissão do feixe de raio X, e com dados previamente armazenados, o computador realiza a leitura das quantificações dos elementos (picos de concentração) através de “software” apropriado (Gerger, 1993 e Ceron, 1988).

- (5) **Dados amostrados:** os dados resultantes dessas análises foram compilados nas planilhas de mapeamento dos dados, apresentados no Anexo 1. Os dados quantitativos (teor de cinzas e quantidade em massa) foram obtidos através das planilhas diárias do processo de fabricação. Esses dados foram processados e analisados.

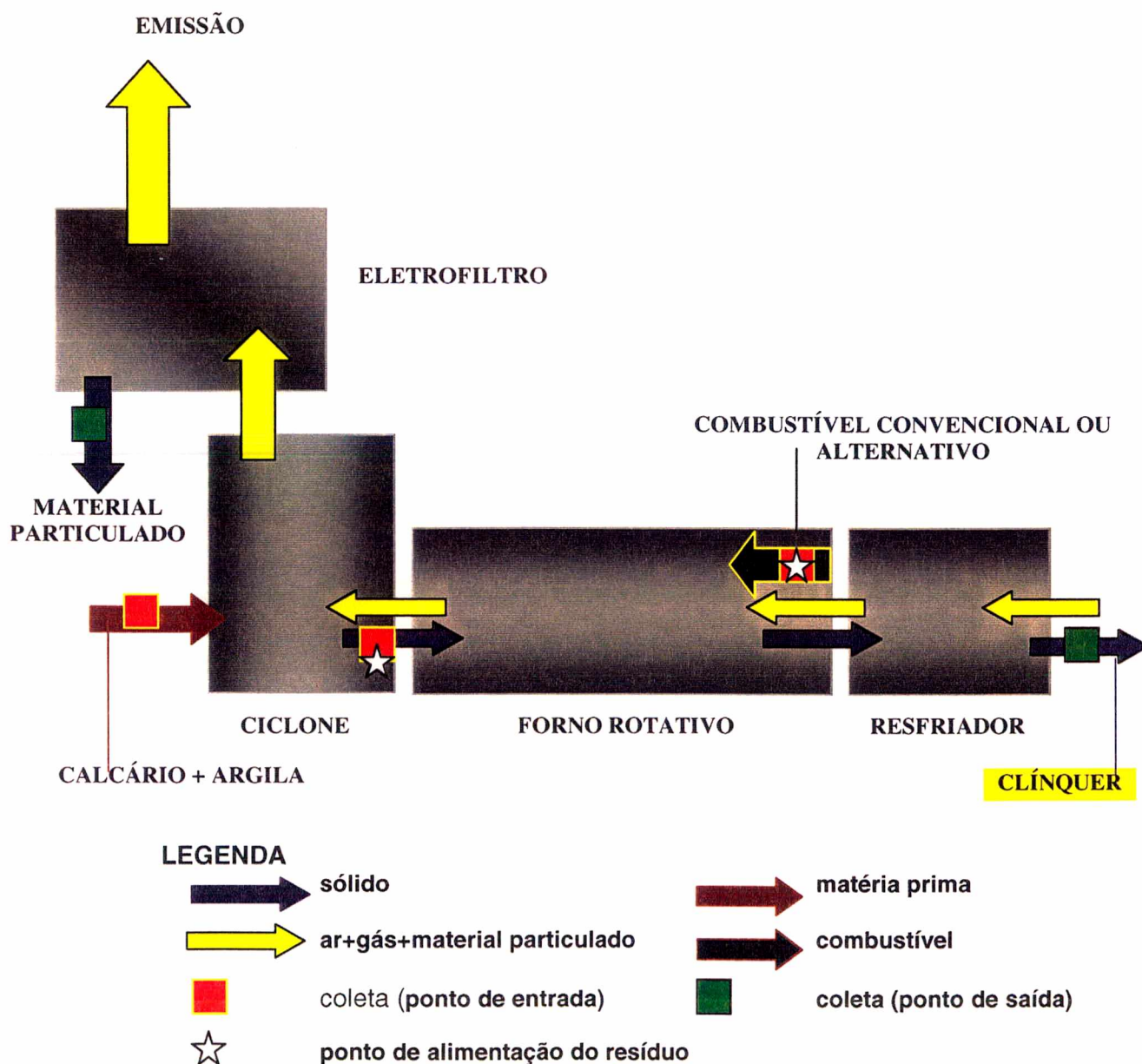


Figura 6 Pontos de coleta das amostras da alimentação e retenção

1.2 Procedimentos das campanhas de amostragens do setor externo

Para a coleta e análises das amostragens do setor externo do sistema foram determinadas as concentrações dos poluentes mercúrio, tálio e chumbo de todas as entradas de alimentação no sistema e as concentrações de saída nas emissões gasosas, no produto clínquer bem como no material particulado retido nos precipitadores. Os componentes de entrada e saída são discriminados na Tabela 16 e os procedimentos descritos a seguir.

Tabela 16 Componentes das amostragens do setor externo.

	componentes
entrada do sistema	farinha combustível resíduo industrial
setor interno do sistema	⁹ material particulado
saída do sistema	particulado do gás gás clínquer

- (1) **Pontos de coletas selecionados:** foram coletadas seguintes amostras dos materiais nos pontos de alimentação do forno: matéria prima, combustíveis e resíduos industriais. Nas saídas, foram coletadas amostras do produto clínquer e do material particulado retido nos precipitadores e também os gases da chaminé. Os pontos de coletas estão indicados na Figura 7.
- (2) **Procedimentos de coleta e análise dos sólidos:** os procedimentos de amostragem dos sólidos obedeceram a rotina descrita anteriormente no item 1.1 deste capítulo.
- (3) **Procedimentos de amostragem dos gases:** para amostragens dos gases, com o objetivo de determinar a concentração e a taxa de emissão dos compostos químicos (sólidos e gasosos), vazão, velocidade, temperatura, umidade, porcentagem de ar falso dos efluentes gasosos provenientes do sistema, foram contratadas equipes especializadas (F. Fonseca do Brasil). O trem de amostragem utilizado durante as coletas dos gases era constituído de um painel de controle, compartimento de caixa quente e fria, extensão flexível e sonda de 1,5m. Partes do equipamento tais como: gasômetro, placa de orifício e tubo de Pitot foram calibrados pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo – CETESB – segundo a norma E – 16.030 – Dutos e chaminés estacionárias – calibração dos equipamentos utilizados na amostragem de efluentes gasosos. As metodologias utilizadas para a determinação das concentração dos metais foram: Section 3.0 USEP/BIF – “Methodology for

⁹ A poeira retida nos precipitadores eletrostáticos – material particulado – é um subproduto do processo. Este subproduto é realimentado no sistema através da farinha.

determination of metals emissions in exhaust gases from hazardous waste incineration and similar combustion processes” e USEPA M 101 – A – “Methodology for determination of mercury emissions”. As amostras dos gases da chaminé foram tirados isocineticamente na fonte. As emissões de particulado foram coletados numa sonda e sobre um filtro aquecido. As emissões gasosas foram coletados sobre uma série de frascos borbulhadores resfriados (“impingers”) contendo uma solução aquosa de ácido nítrico diluído combinado com peróxido de hidrogênio. Os materiais coletados no trem de amostragem foram digeridos com soluções ácidas para dissolver orgânicos e para remover constituintes orgânicos que poderiam criar interferências analíticas. A digestão foi feita utilizando técnicas por microondas e a seguir a concentração do mercúrio é analisada por Absorção Atômica por Chama e a do chumbo e a do tálio por Absorção Atômica em forno de Grafite.

Em resumo, duas campanhas de amostragens foram realizadas, denominadas: amostragens da alimentação e retenção e amostragens do setor externo. A primeira reúne de diversas campanhas dados dos teores metálicos da matéria prima e combustíveis alimentados e da retenção desses metais no clínquer e no material particulado, enquanto que na segunda complementa com a amostragens dos gases. Nesta, foram realizadas duas operações que diferem-se pela utilização de resíduos industriais (ou não) como combustível alternativo. A Figura 7 apresenta um esquema destas amostragens.

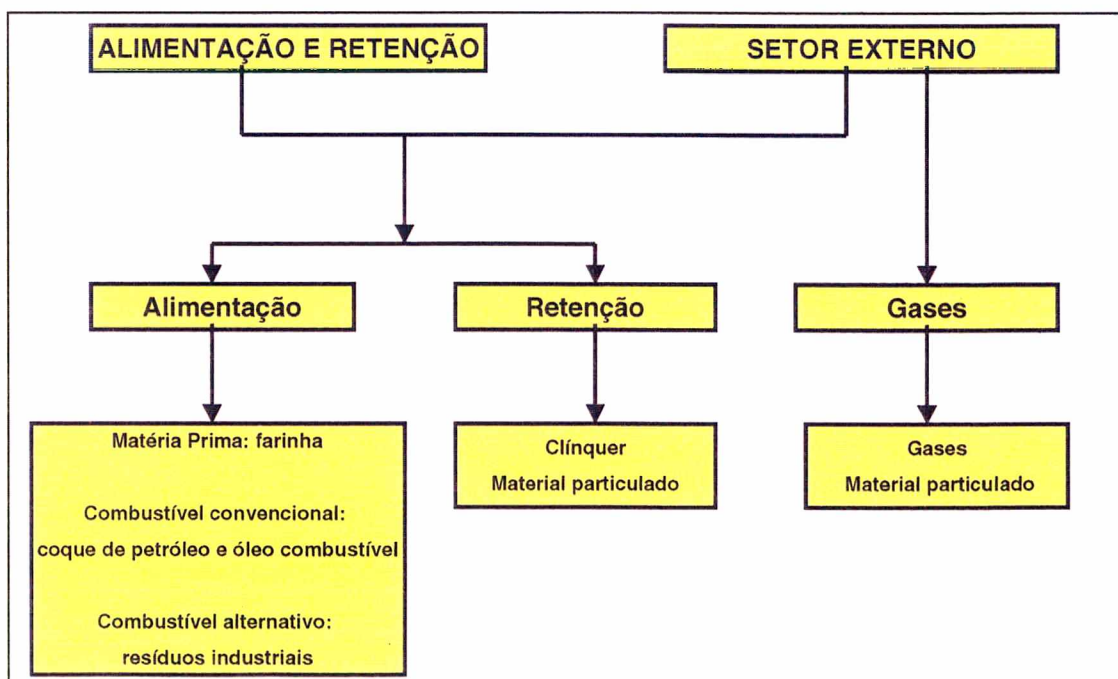


Figura 7 Esquema de amostragem.

2 Considerações relativas às amostragens

2.1 Amostragens da alimentação e retenção

Para análise da variação (mínima e máxima) da concentração dos metais traços alimentados no forno através da matéria prima e combustíveis (convencionais e alternativos) e a retenção no material particulado e no clínquer, foram realizadas no primeiro conjunto de operações 40 amostragens (Anexo 1). Verificou-se que:

- no período analisado (de 8 de julho de 1998 a 5 de agosto de 1999) a taxa de substituição, em consumo de calor, do combustível convencional pelo resíduo industrial foi em média de 8%;
- os resíduos industriais utilizados como combustível alternativo variaram em composição e na quantidade alimentada;
- a quantidade de material particulado retido nos precipitadores eletrostáticos variaram de 7 a 10% do total da farinha alimentada no processo. Esse material é realimentado no sistema através da farinha;
- a matéria prima analisada foi o material já submetido ao pré-preparo, ou seja, moído, homogeneizado e dosado e com a inclusão do material particulado recirculado. Os combustíveis convencionais e os resíduos industriais também foram coletados quando já preparados à alimentação do forno;
- para coletas do material retido nos precipitadores e do clínquer foram considerados o período de tempo de transformação da farinha que é de 45 minutos e também a velocidade dos gases e o comprimento do forno (tempo de residência).

2.2 Amostragens do setor externo

Para avaliação dos metais mercúrio, tálio e chumbo alimentados, retidos e emitidos no forno rotativo pré-aquecedor de produção de clínquer, nas condições amostradas descritas anteriormente, as seguintes considerações foram tomadas:

- para a análise do mercúrio (amostragem com resíduo e amostragem sem resíduo) e para o tálio e chumbo (amostragem com resíduo e amostragem sem resíduo) foram feitas três coletas com intervalo de duas horas. Para o balanço de massa foi considerado para todos o pior caso, ou seja, dados cuja emissão dos gases foi a maior (ver Anexo 2);
- o combustível convencional utilizado durante as amostragens variou devido a transição do uso de óleo combustível para coque de petróleo. O uso desses combustíveis nas amostragens são descritos na Tabela 17. Traços de tálio, mercúrio, e chumbo, foram detectados nesses combustíveis;

Tabela 17 Combustível convencional utilizado durante as amostragens.

	mercúrio	tálio e chumbo
amostragem com resíduo	coque e óleo combustível	coque
amostragem sem resíduo	coque	coque e óleo combustível

- para as amostragens com resíduo, as porcentagens de substituição, em consumo de calor, dos combustíveis pelos resíduos industriais foram:
 - (1) na amostragem de tálio e chumbo a substituição, em consumo de calor, foi de 7,1%;
 - (2) na amostragem do mercúrio a substituição do resíduo industrial, em consumo de calor, foi de 10,1%. Nesta, foi consumido, do total, 34,48% de coque de petróleo e 55,4% de óleo combustível;
 - (3) o consumo de calor, nas respectivas amostragens foi de 798 kcal/kg clínquer e 797,32 kcal/kg clínquer.
- na amostragem dos metais tálio e chumbo foram consumidos, no co-processamento de resíduos, 35t de resíduos industriais líquidos, enquanto que para amostragem de mercúrio foram alimentados 39t de resíduos industriais líquidos e 78t de resíduos industriais sólidos;
- os demais dados operacionais, verificados nos boletins diários da fabricação, indicaram que nos dias das amostragens, o forno em estudo, operou em em condição estável, ou seja, o sistema funcionou com pressões e temperaturas e demais variáveis do processo de maneira estável e rotineira.
- as temperaturas dos moinhos, dos estágios dos ciclones, da torre de arrefecimento e do precipitador eletrostático foram aproximadas aos dados apresentados no item 2.1 do Estudo de Caso;
- as operações dos moinhos também apresentaram condições normais de rotina, ou seja, os gases provenientes do forno foram aproveitados para aquecer a farinha e o coque de petróleo. A vazão do gás utilizada foi variável e dependente da umidade da farinha e do coque;
- o ponto de coleta do material particulado retido no precipitador eletrostático foi no início da correia que leva à matéria prima. Neste ponto, o material retido nos três campos do precipitador estão misturados. Os níveis dos teores metálicos referentes a esse ponto então, apenas indicam tendências, ou não, da recirculação dos metais voláteis;
- não foram analisados os teores metálicos dos gases em recirculação do forno (para aquecimento dos moinhos) e os gases provindos do resfriamento do clínquer que são aproveitados nos queimadores;

- os principais resultados das amostragens realizadas, estimam condições do forno dos dias amostrados. Não englobam problemas envolvidos no conceito de causalidade da amostra e de variações amostrais da população. Verifica-se, porém, que os teores do mercúrio, tálio e chumbo na alimentação e retenção evidenciaram resultados médios e freqüentes nas 40 amostras no primeiro conjunto de operações realizadas.

3 Limites do estudo

A fabricação do cimento abrange várias etapas (ver figura 1). Na produção do clínquer – material básico do cimento – ocorrem transformações físico-químicas da matéria prima a altas temperaturas. Assim, o consumo elevado de energia térmica, emissões dos gases da combustão e a emissão de partículas são variáveis ambientais – associadas aos aspectos do comportamento dos metais pesados – de interesse desta pesquisa. Logo, o sistema de estudo é limitado apenas a produção do clínquer.

Ressalta-se que a avaliação do desempenho ambiental da tecnologia transcorre apenas no setor externo do forno, tomando-se a quantidade de insumos materiais e energéticos alimentados no sistema para a produção de 1t de clínquer, como esquematizado na Figura 8:

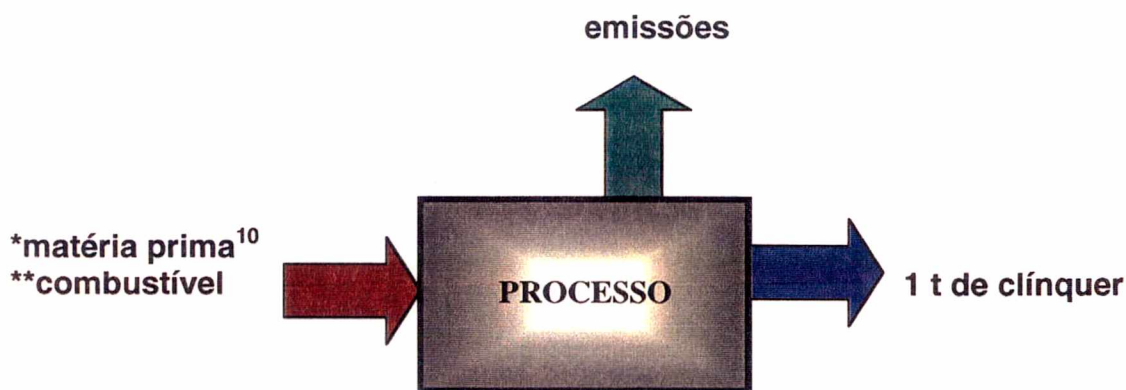


Figura 8: Limites do estudo

¹⁰ *Como matéria-prima serão considerados todos os componentes necessários à composição do clínquer mais a recirculação do material particulado.

**Combustíveis convencionais mais combustíveis alternativos.

4 Unidade Funcional

A unidade adotada neste trabalho que atende à função e ao fim prático corresponde aos teores metálicos dos insumos materiais e energéticos para a produção de 1 t de clínquer.

5 Equacionamento - Balanço de massa

Para analisar os aspectos do desempenho ambiental do sistema quanto aos metais mercúrio, tálio e chumbo para amostragens do setor externo do forno pré-aquecedor de produção de clínquer, utilizou-se como procedimento um balanço de massa que se esquematiza (Soares, 1996), conforme Figura 9:

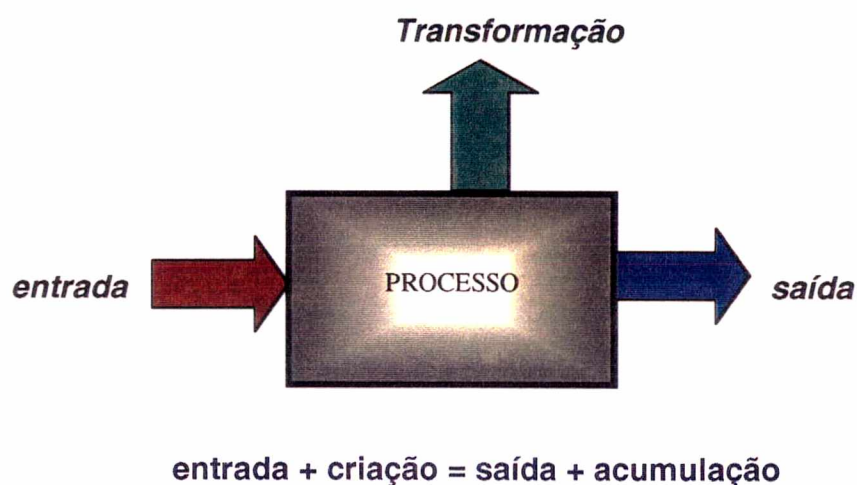


Figura 9 Representação teórica do balanço de massa

A quantidade de matéria que entra num processo industrial deve ser igual a que sai, sob o ponto de vista quantitativo. O balanço material é, então, uma expressão da lei de conservação de massa, ou seja, uma exata verificação de todos os materiais que entram, saem e se acumulam ou são consumidos no decurso de um certo intervalo de tempo de processamento (conforme Figura 8).

Em geral, a equação de aplicação do princípio termodinâmico de conservação de massa representa a distribuição temporal e espacial das reações e das substâncias inertes. A implementação deste princípio resulta em uma equação contínua para cada componente de interesse e pode, também, ser fixado por:

$$\text{acumulação} = \text{massa de entrada} - \text{massa de saída} + \text{reação química} \quad (2)$$

Transportando a equação (2) para o sistema em estudo (forno rotativo pré-aquecedor de produção de clínquer utilizando resíduos industriais como combustível

alternativo ou apenas combustíveis convencionais) para avaliar a distribuição e emissão dos metais traços mercúrio, tálio, chumbo considerou-se:

- Matéria prima: **Mp**
- ¹¹Combustível: **Cb**
- Clínquer: **Cq**
- Poeira retida nos precipitadores: **Pr**
- Emissão: **Em**
- Retenção nos gases do forno: **Rg**

De acordo com o comportamento conhecido dos elementos no forno de clínquer, equação (2) pode ser estabelecida por:

$$\mathbf{Mp + Cb - Pr - Cq = Em + Rg} \quad (3)$$

Valendo-se dos conhecimentos sobre o comportamento metais traços no processo, dois casos podem ser distinguidos:

- Metais refratários: **Mp + Cb = Cq** (4)
- Metais voláteis: **Mp + Cb > Cq** (5)

Para os metais voláteis dois casos ainda podem ser diferenciados:

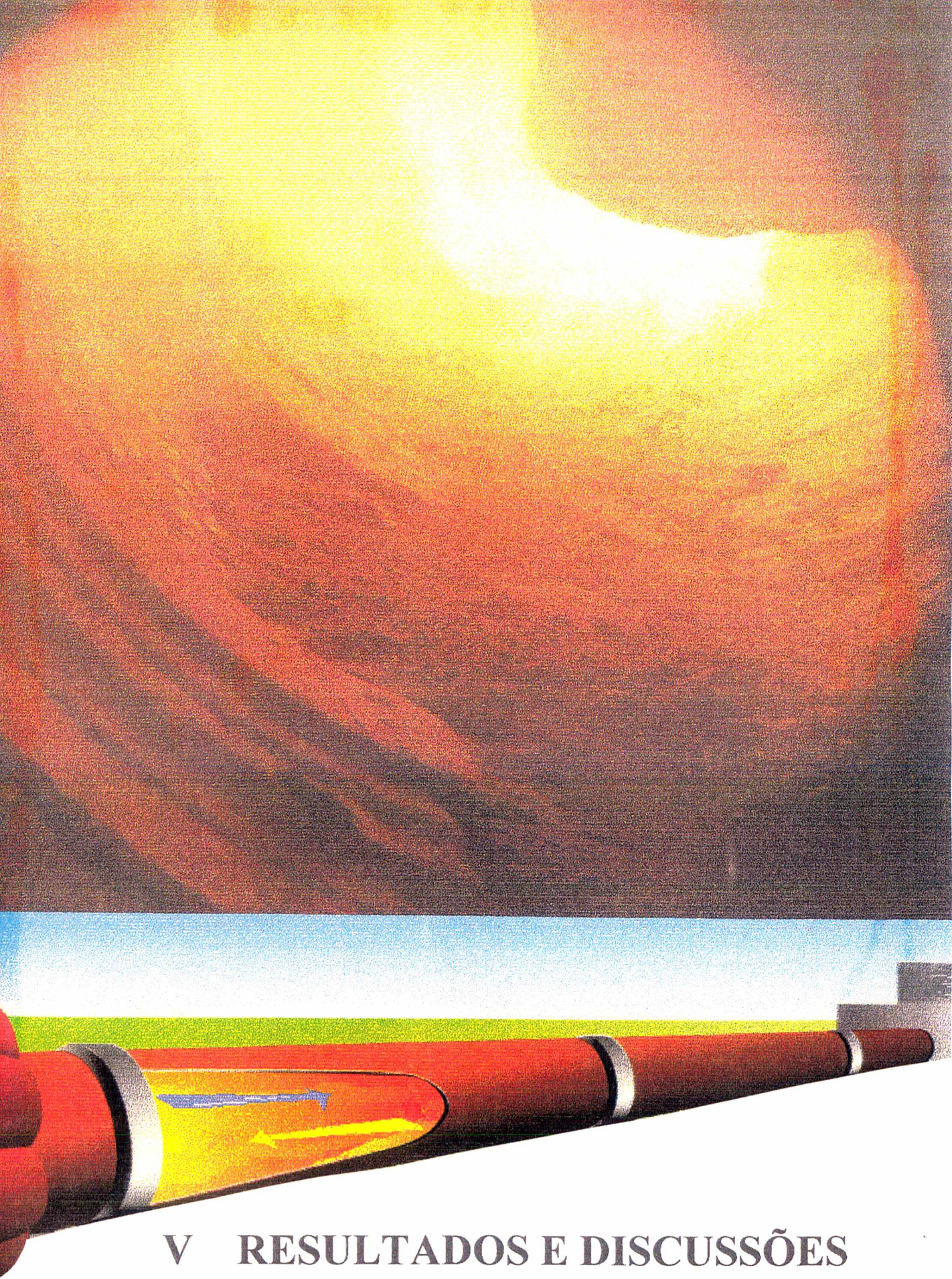
- quando o sistema do forno retém todo o elemento (e seus compostos) na poeira dos separadores. Neste caso, **Em = 0**;
- quando não é retido no sistema do forno. Então, **Rg = 0**.

Considerando as equações (4) e (5) a transposição da equação (3) tem-se:

$$\mathbf{Pr + Rg = Mp + Cb - Cq - Em} \quad (6)$$

Para Holderbank (1998)^b o lado direito da equação (6) é constante e corresponde a retenção no sistema do forno.

¹¹ Combustível convencional + combustível alternativo (resíduos industriais)



V RESULTADOS E DISCUSSÕES

VII RESULTADOS E DISCUSSÕES

1 Resultados das amostragens da alimentação e retenção

Amostras da alimentação da ¹²farinha, do combustível convencional, do resíduo industrial e também do clínquer foram submetidas a análises por um período de um ano, em frequência variada.

As análises dos teores metálicos em forma de óxidos, a quantidade alimentada e a porcentagem das cinzas foram compiladas na Planilha de mapeamento dos dados, conforme Anexo 1. Os principais resultados para os metais mercúrio, tálio e chumbo são descritos a seguir.

1.1 Mercúrio

O mercúrio foi detectado na farinha em teor máximo de 103,28 g/t de clínquer. Para Holderbank (1998^a) os teores de mercúrio na farinha variam de 0,07 a 400 ppm. Nos combustíveis (convencionais e alternativos) este metal apresentou uma variação de não detectável a 14,13 g/t de clínquer.

Este metal é altamente volátil. Ele vaporiza em temperaturas baixas e pouco se conhece sobre sua interação na produção do clínquer. O intervalo de retenção no clínquer nas amostragens analisadas variou de não detectável (92% das amostragens) a 22,88 g/t de clínquer. A empresa Obourg (1997) registra uma retenção do mercúrio de 0,084 g/t enquanto Holderbank (1998^a) relata um intervalo de 0,02 – 0,2ppm.

O elemento mercúrio e seus compostos volatilizam na região de pré-calcinação a temperaturas próximas de 400°C (Bhathy, 1995). Os gases desta etapa do processo são utilizados para pré-aquecimento da farinha. Os teores de mercúrio no material retido nos precipitadores eletrostáticos foram de não detectáveis (15% das amostras) a 19,49 g/t de clínquer. É registrado pela Obourg (1997) teores de 0,063 g/t deste metal no material particulado.

O estudo de correlações das taxas de mercúrio, tálio e chumbo alimentados e retidos no produto e subproduto do sistema (conjunto de equipamentos envolvendo as etapas de pré-aquecimento, calcinação e produção final de clínquer, constituído basicamente de pré-aquecedor, forno rotativo e resfriador) são de importância a associação do mercúrio e tálio na retenção do material particulado. Apresentado no Gráfico 1 esses metais são correlacionados linearmente em 52% das amostragens.

¹² Material intermediário para a produção do clínquer, obtido a partir de matérias primas tais como: calcário, argila e ajustes corretivos.

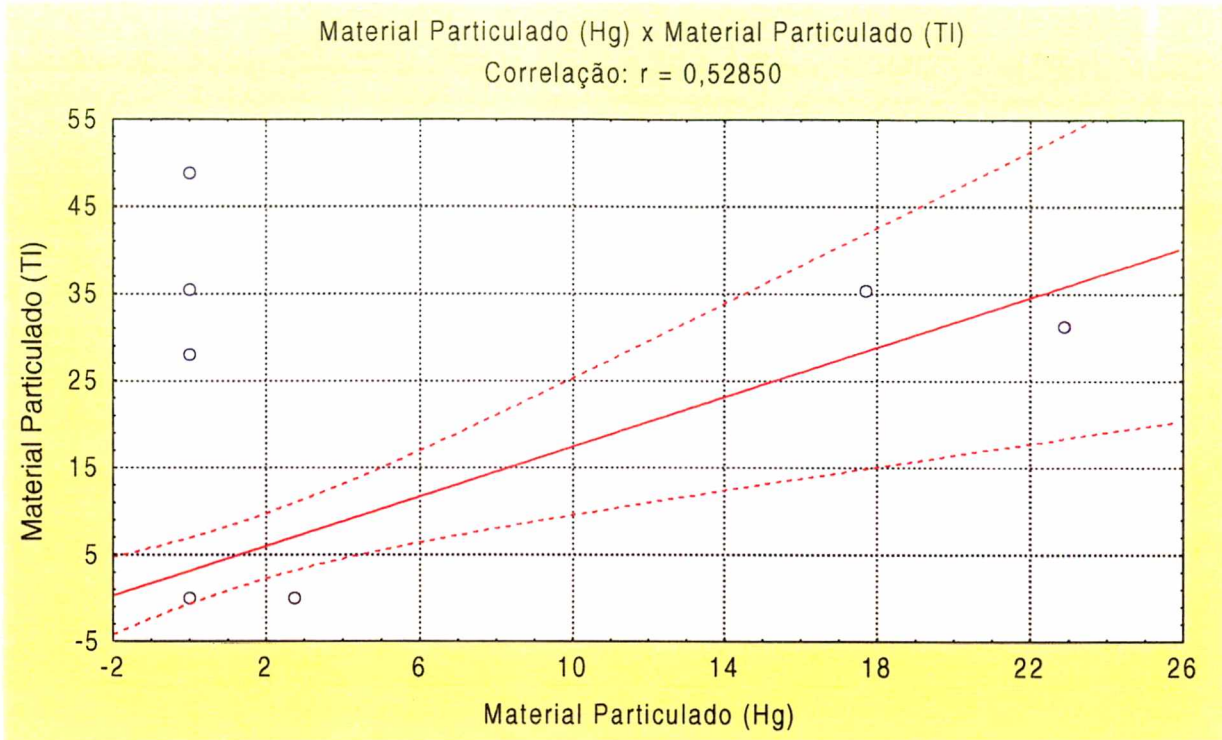


Gráfico 1 Correlação da retenção no material particulado entre os metais mercúrio e tálio (g/t de clínquer).

1.2Tálio

Este metal é encontrado na farinha em teores não detectáveis (5% das amostras) a 136,26 g/t de clínquer. Na literatura são relatados intervalos de 0,07 a 400 ppm pela Holderbank (1998^a).

Concentrações significativas deste metal são detectáveis no resíduo industrial e também nos combustíveis convencionais.

O tálio é o elemento mais volátil depois do metal mercúrio. Vaporiza nas altas temperaturas na ¹³zona de queima e assim adsorvidos pelas partículas da farinha na torre de ciclones e a seguir retido nos precipitadores eletrostáticos. A retenção máxima nas amostragens foi de 22,45 g/t de clínquer. Holderbank (1998^a) relata teores de 1 a 617 ppm do metal tálio no material particulado enquanto Obourg (1997) registra teores de 0,06 g/t deste metal. No clínquer o tálio não foi detectado em 87% das amostragens.

Também foi observado que a concentração do metal tálio é correlacionado com a concentração do metal chumbo nos resíduos industriais co-processados como mostrado no Gráfico 2.

¹³ Zona do forno onde ocorrem as reações de clínquerização.

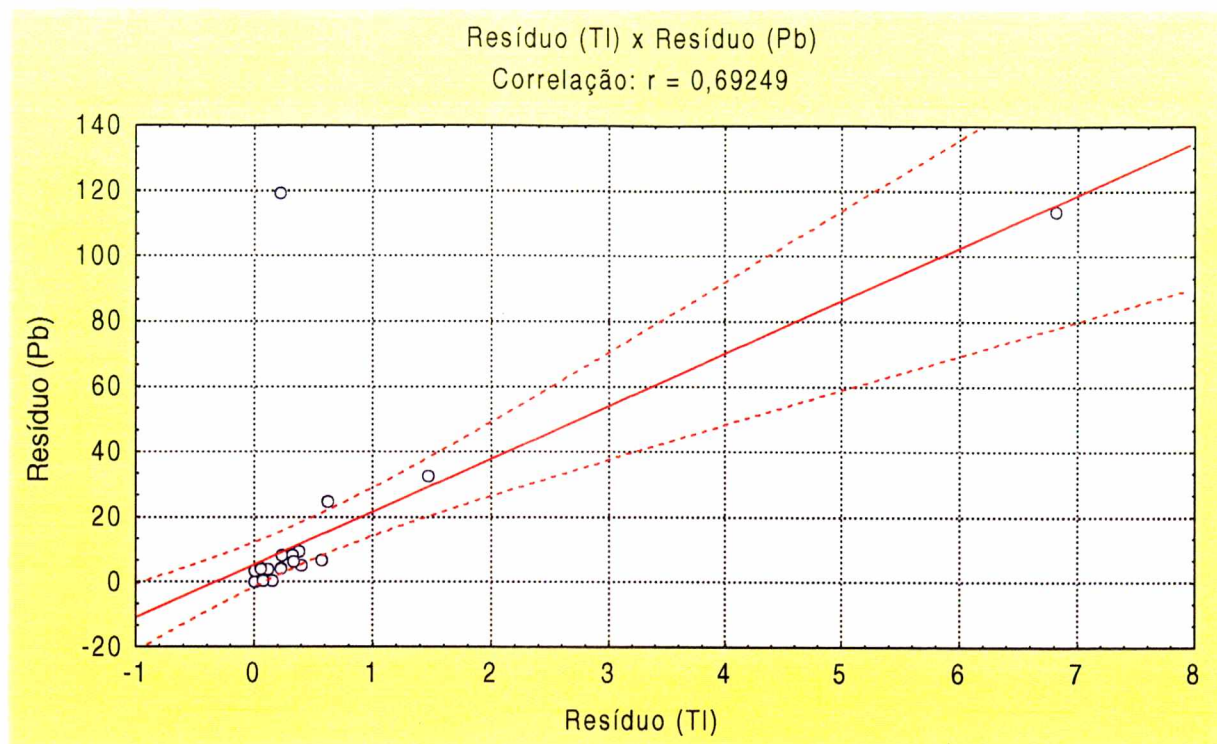


Gráfico 2 Correlação das concentrações dos metais chumbo e tálio nos resíduos co-processados em g/t de clínquer.

1.3 Chumbo

O chumbo apresenta-se na farinha alimentada no processo de produção de clínquer em concentrações mínimas de 2,19 a 113,58 g/t de clínquer. Obourg (1997) relata 149 g/t e Holderbank (1998^a) registra intervalo de 9 a 800 ppm deste metal na matéria prima.

Níveis apreciáveis de chumbo foram encontrados nos combustíveis convencionais e alternativos.

Compostos de chumbo volatilizam-se nas temperaturas apresentadas no forno de clínquer e é classificado como um metal de média volatilidade, ou seja, semi-volátil. No clínquer foram registrados teores de até 71,14 g/t de clínquer. Holderbank (1998^a) menciona retenção de 1 a 105 ppm deste metal no clínquer.

Em doze por cento das amostras não foram detectados compostos de chumbo no material particulado enquanto que o teor máximo foi de 8,54 g/t de clínquer.

O aumento relativo aos teores do metal chumbo na alimentação (matéria prima e combustível) no processo de produção de clínquer é associado, em 35% das amostras, ao aumento das concentrações deste metal no combustível auxiliar (resíduos industriais) como verificado na correlação linear direta, e positiva. Ver ilustração da correlação no Gráfico 3.

Esse metal é altamente influenciado pela quantidade de S e Cl disponível. Sem S e Cl disponível, óxidos e carbonatos não são estáveis a baixas temperaturas,

e $PbO_{(g)}$ começa volatilizar a cerca de $550^{\circ}C$, (Ljung e Nordin, 1997). Essas e outras variáveis podem afetar os níveis observáveis desse metal. PCA (1992) exemplifica: a quantidade de chumbo introduzido pelo combustível pode afetar a quantidade de chumbo encontrado no material particulado. Também, fornos utilizando quantidades pequenas de óleos combustíveis contendo teores altos de chumbo pode produzir alto ou baixo níveis de chumbo no material particulado dependendo de quanto esse material for recirculado.

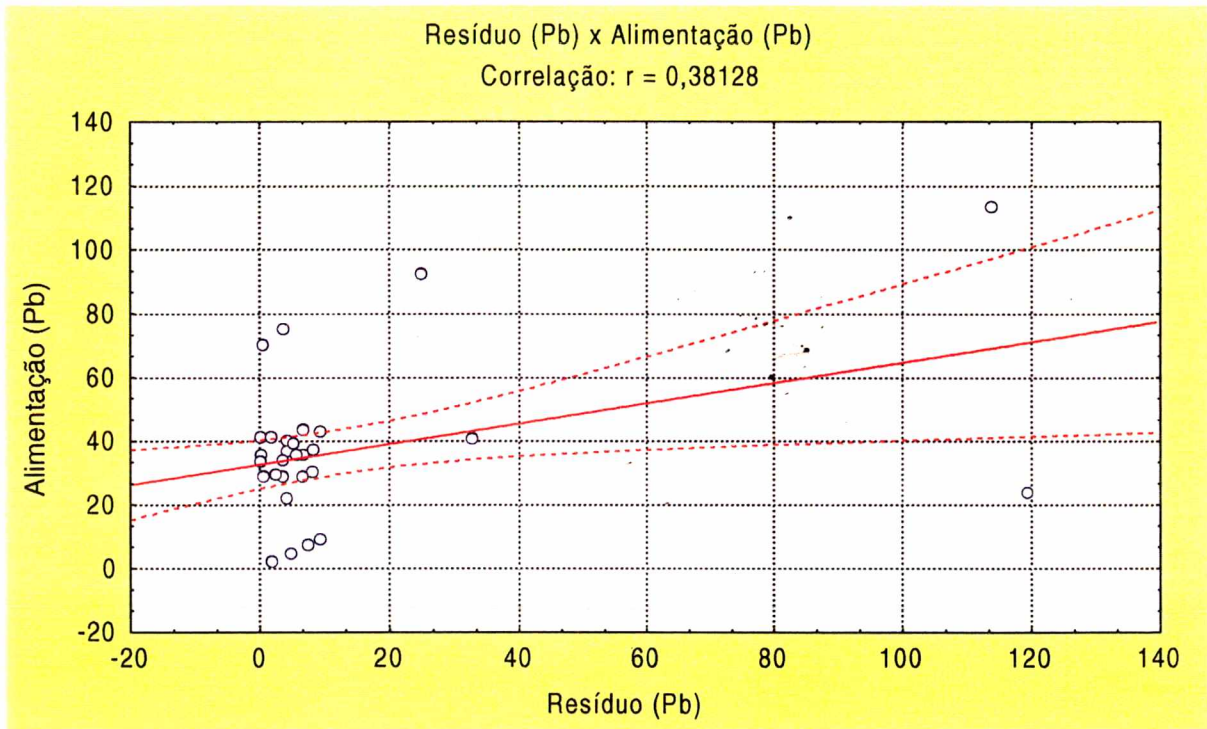


Gráfico 3 Correlação do metal chumbo quanto a concentração nos resíduos co-processados e da alimentação ao forno (g/t de clínquer).

2 Resultados das amostragens do setor externo

As entradas dos poluentes metálicos das matérias primas, dos combustíveis convencionais, dos resíduos industriais e as saídas das emissões gasosas e do produto clínquer, bem como o material particulado retido nas amostragens da queima com resíduos industriais - Co-processamento - e de queima sem resíduos estão descritos na Tabela 18 e na Tabela 19.

O forno de clínquer pré-aquecedor sem by-pass, com temperatura de exaustão de $250^{\circ}F$ ($120^{\circ}C$) e um moinho de bola com ar arrastado, forçará metais voláteis para dentro dos minerais do clínquer porque não existe alternativa de saída

no sistema, (PCA, 1992). Verificou-se, pelos dados amostrados, que a fração emitida pelos gases foram significativamente inferiores a quantidade alimentada.

Os dados revelam que os metais traços mercúrio, tálio e chumbo no clínquer, retidos no material particulado e nos gases, originam-se principalmente da matéria prima, combustível e são afetados pela planta e operação do forno.

Tabela 18 Balanço de massa dos metais Hg, Tl e Pb da amostragem com a queima de resíduos industriais como combustível alternativo em forno pré-aquecedor de clínquer.

	entrada (g/ t clínquer)				saída (g/t clínquer)				
	farinha	combustível	resíduo	valor total	gases			clínquer	pó de eletrofiltro retido
					¹ vazão corrigida	² concentração	fluxo		
Hg	nd	13,63	0,50	14,12	1698,26	0,029	0,04925	nd	14,79
Tl	7,14	2,60	0,10	49,84	1755,81	0	0	nd	10,17
Pb	22,87	nd	3,10	25,97	1755,81	0,031	0,05443	16,38	4,19

¹ medida em Nm³/t clínquer

² medida em mg/Nm³

nd: não detectado

Tabela 19 Balanço de massa dos metais Hg, Tl e Pb da amostragem de queima com combustível convencional em forno pré-aquecedor de clínquer.

	entrada (g/ t clínquer)				saída (g/t clínquer)				
	farinha	combustível	resíduo	valor total	gases			clínquer	pó de eletrofiltro retido
					¹ vazão corrigida	² concentração	fluxo		
Hg	nd	8.38		8.38	1748.63	0.018	0.03114	nd	10.7
Tl	6.41	nd		6.41	1728.61	0	0	nd	9.931
Pb	61.95	4.82		66.76	1728.61	0.017	0.02938	41.79	2.46

¹ medida em Nm³/t clínquer

² medida em mg/Nm³

nd: não detectado

Embora as quantidades de alimentação dos resíduos industriais fossem menores que as quantidades da matéria prima e do combustível convencional, os poluentes metálicos mercúrio, tálio e chumbo provindos desses resíduos contribuem, ainda que em pequena proporção, para o aumento da concentração de entrada (ver Gráficos 4 e 5).

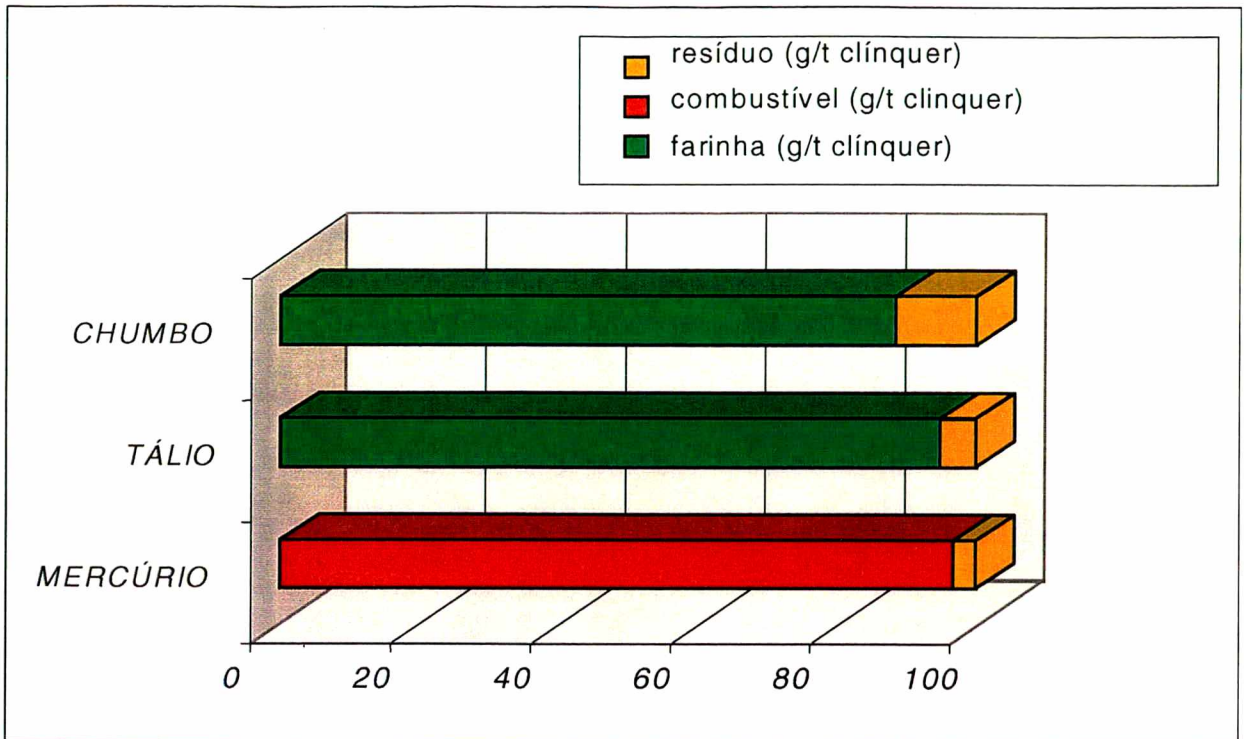


Gráfico 4 Concentração(%) dos metais Hg, Tl e Pb na entrada das amostragens com resíduo como combustível alternativo.

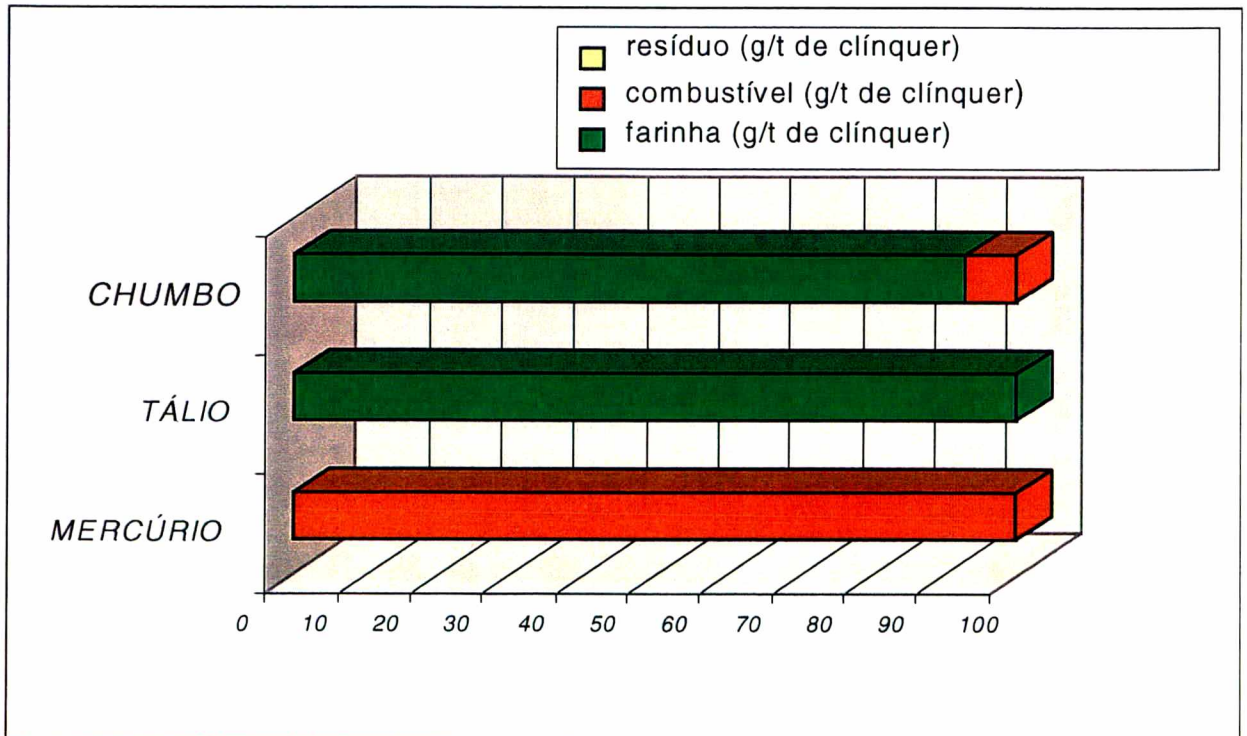


Gráfico 5: Concentração(%) dos metais Hg, Tl e Pb na entrada das amostragens com a utilização de combustível convencional.

Os metais voláteis acumulam-se na superfície de pequenas partículas da matéria prima nas áreas mais frias do forno (PCA,1992). Os níveis de retenção para os contaminantes de mercúrio e de tálio no material particulado revelam ser possível o fenômeno de recirculação no sistema do forno.

A retenção dos metais traços nos gases e na poeira do sistema determinado segundo a equação 6 são verificadas a seguir nas Tabelas 20 e 21.

Tabela 20 Retenção no sistema com relação aos metais Hg, Tl e Pb da amostragem de queima com resíduos industriais como combustível alternativo em forno pré-aquecedor de clínquer.

	Mp + Cb	Cq + Em	Pr + Rg	%
Hg	14,12	0,05	14,07	99,64
Tl	49,84	0	49,84	100
Pb	25,97	16,43	9,55	36

Mp = matéria prima, Cb = combustíveis (alternativos e convencionais) Cq = clínquer, Em = emissões, Pr = Retenção no material particulado, Rg = Retenção nos gases, medidos em g/t de clínquer

Tabela 21 Retenção no sistema com relação aos metais Hg, Tl e Pb da amostragem de queima com combustíveis convencionais em forno pré-aquecedor de clínquer.

	Mp + Cb	Cq + Em	Pr + Rg	%
Hg	8,38	0,03	8,35	99,64
Tl	6,41	0	6,41	100
Pb	66,76	41,81	24,94	37,35

Mp = matéria prima, Cb = combustíveis (alternativos e convencionais) Cq = clínquer, Em = emissões, Pr = Retenção no material particulado, Rg = Retenção nos gases, medidos em g/t de clínquer

O desempenho do forno rotativo pré-aquecedor não apresentou diferenças significativas da utilização do resíduo industrial como combustível alternativo, dadas as taxas de substituição, para a utilização apenas dos combustíveis convencionais, como mostrado nas tabelas acima.

Tabela 22 Eficiência do forno para os metais traços Hg, Tl e Pb das amostragens com resíduo como combustível alternativo e das amostragens com combustíveis convencionais.

	¹⁴ dados da literatura	amostragem com resíduo		amostragem sem resíduo	
	eficiência	eficiência	ineficiência	eficiência	ineficiência
mercúrio	99,98	99.65	0.35	99.62	0.38
tálio	99,86	100	0	100	0
chumbo	99,79	99.79	0.21	99.96	0.04

¹⁴ Desazars de Montgailhard e Chahine (1990)

A eficiência do sistema como especificado na Tabela 22 determinada através da equação 1 e conforme os dados das Tabelas 18 e 19 demonstra ser bastante provável que tanto os metais tálio e chumbo como o mercúrio recirculam dentro do sistema do forno. Eles são retidos, significativamente, seja pela poeira do precipitador eletrostático que é realimentada no sistema, seja pelos gases que são reaproveitados sofrendo diferenças de pressão e temperaturas.

Verificou-se que as concentrações do chumbo foram mais acentuadas na amostragem sem resíduo. O mercúrio e tálio, que apresentaram comportamentos semelhantes, em ambas as amostragens, tiveram concentrações mais elevadas na amostragem com resíduos.

Para os metais mercúrio e o tálio, nas amostragens com resíduo e sem resíduo, o sistema do forno apresentou comportamento semelhante. No que se refere ao chumbo o forno apresentou melhor eficiência para a amostragem sem resíduo.

2.1 Mercúrio

Bhatty (1995), Kirchartz (1993) e Pershing (1995) afirmam que em vista da natureza altamente volátil, o mercúrio e seus compostos quando encontrados primariamente na fase de vapor serão seletivamente emitidos pela chaminé principal com a fração maior do gás de exaustão vindo do forno.

Por seu lados, Kirchartz (1993), Holderbank, (1998^b) e PCA, (1992) relatam que não se pode eliminar a possibilidade que uma proporção substancial do mercúrio nos produtos iniciais (farinha e combustíveis convencionais e alternativos), seja contida inteiramente ou parcialmente no sistema do forno.

É provável que os sistemas combinados dos separadores (ciclone, precipitador eletrostático), o aproveitamento dos gases pelos moinhos, temperaturas internas do forno e temperaturas de saída dos gases, contribuam para significativa adsorção do mercúrio e seus compostos na matéria prima (Holderbank, 1998^a).

O Gráfico 6 mostra que as concentrações do mercúrio, nas emissões gasosas, tanto na amostragem com resíduo quanto na amostragem sem resíduo, são significativamente inferiores aos teores alimentados. É possível que grande parte da quantia de teores de mercúrio alimentado, retorne ao sistema. Isto é confirmado pelos altos níveis de mercúrio detectado no material particulado, retido pelos precipitadores eletrostáticos.

O mercúrio é bastante inerte. Devido a natureza volátil desse metal não é provável que ele seja encontrado no clínquer, (Bhatty, 1995 e Holderbank, 1998^b).

Bhatty (1995), relata estudos em que os níveis de emissão do mercúrio em fornos de clínquer queimando combustível derivado de resíduo (2,14 mg/kg) é mais alto que o uso do combustível convencional. Embora os dados evidenciassem teores mais elevados de mercúrio na amostragem com resíduos, as análises indicam que esses teores, na maioria são provindos dos combustíveis convencionais (óleo combustível e coque de petróleo).

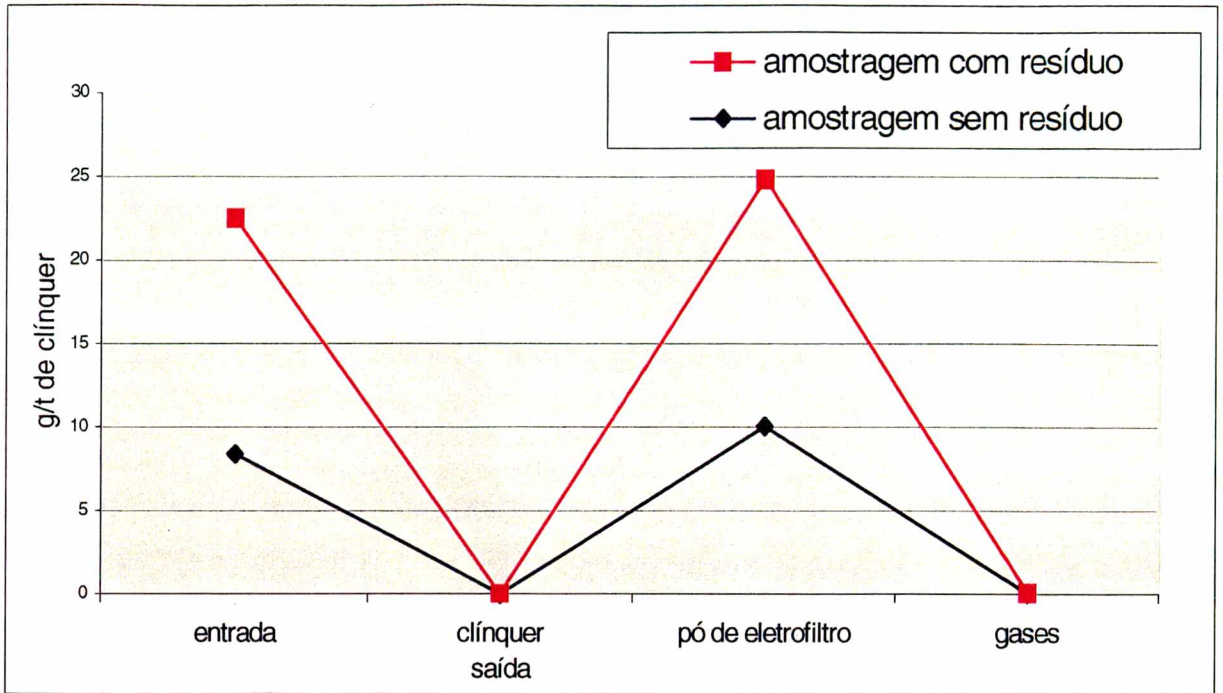


Gráfico 6 Entradas e saídas dos teores de mercúrio nas amostragens em forno pré-aquecedor em g/t clínquer.

Considerando a concentração (g/t de clínquer) de entrada do mercúrio em 100%, em ambas amostragens, pode-se obter as porcentagens do fracionamento das concentrações de saída (emissões) ou de retenção no sistema do forno. Estas porcentagens dos fracionamentos são ilustradas no Gráfico 7.

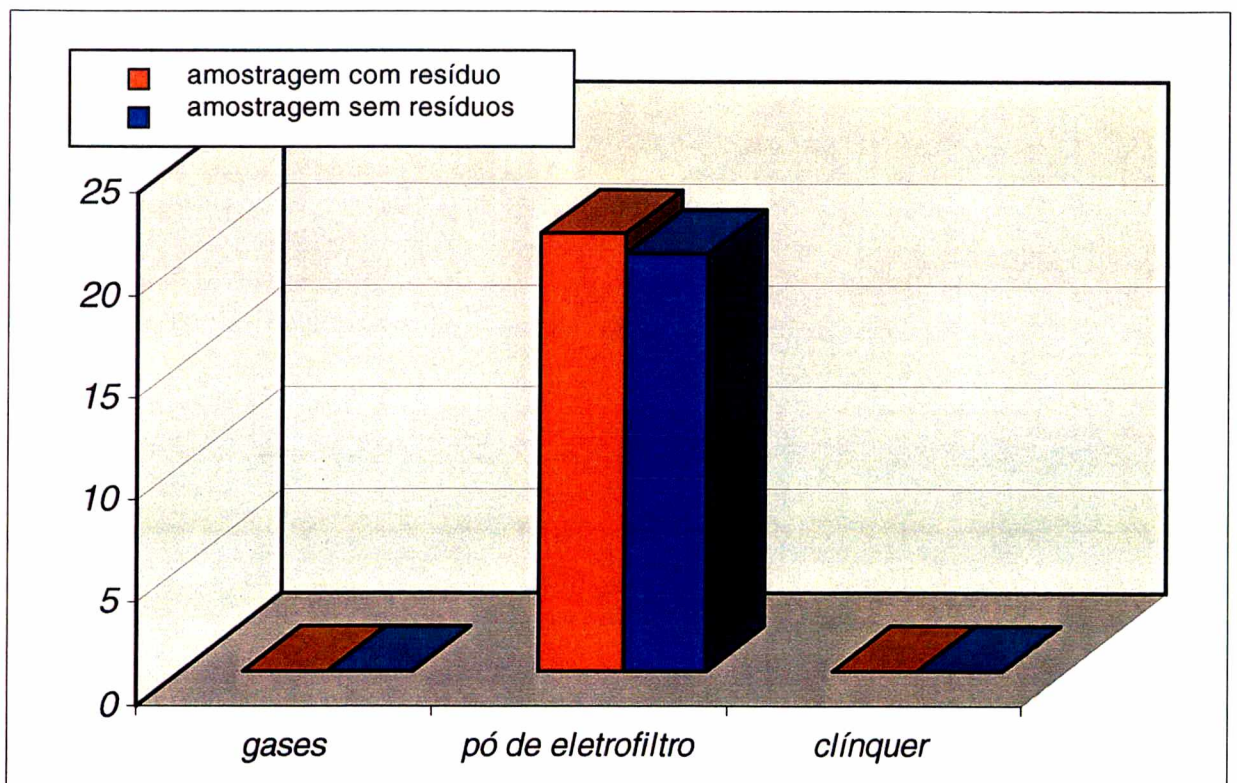


Gráfico 7 Fracionamento (%) das saídas do mercúrio em relação a entrada em g/t de clínquer.

As quantidades elevadas na retenção no material particulado é discutível. Entre 5 a 10% da farinha alimentada é retida nos precipitadores. A variação desse intervalo pode influenciar a retenção desse metal. PCA (1992) exemplifica: o ¹⁵forno pré-aquecedor produzindo material particulado até 5% da taxa da matéria prima é esperado ter todos os voláteis no material particulado, se o material particulado aumenta até 10%, os metais voláteis na poeira serão essencialmente os mesmos, mas a concentração será a metade (ver Gráfico 7).

2.2 Tálíio

O tálíio tende a evaporar nas altas temperaturas da zona de queima e poderá ser encontrado na matéria prima, ilustra-se no Gráfico 8 a evidência da volatilidade do tálíio. Ele é o elemento mais volátil depois do mercúrio e como verificado nas análises, se concentra no material particulado retido nos precipitador eletrostático. O material particulado é realimentado no sistema de produção.

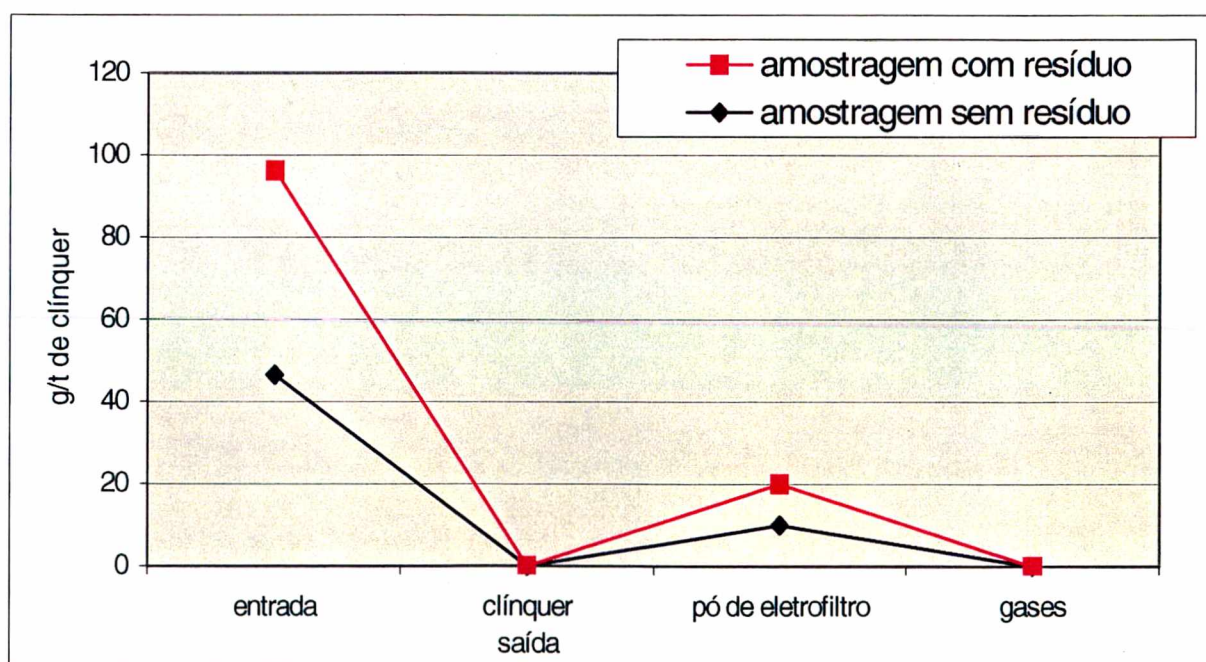


Gráfico 8 Entradas e saídas dos teores metálicos do tálíio nas amostragens em forno pré-aquecedor em g/t clínquer.

Bhatty (1995) menciona que a concentração média do tálíio no clínquer é de 1,08mg/kg, variando a não detectável a 2,68mg/kg. Esse mesmo autor relata que a média de concentração do tálíio no material particulado é de 43,24mg/kg.

Holderbank (1998^b), alerta que o tálíio pode causar enriquecimento extremamente alto na matéria prima e entrada no combustível deverão ser evitadas

¹⁵ Processo de fabricação do clínquer por via seca.

e sugere que no caso de alto enriquecimento a remoção controlada do material particulado faz-se necessário.

2.3 Chumbo

Materiais classificados como semi-voláteis não somente sofrerão fusão mas também estão sujeitos aos fenômenos de ebulição e vaporização (PCA, 1992). Isto é, compostos de chumbo introduzidos pela matéria prima e combustíveis podem volatilizar na zona de queima e provavelmente condensarão sobre as superfícies das partículas da matéria prima. Estas partículas são presas nos dispositivos de controle de emissão - precipitadores eletrostáticos. O chumbo pode também ser estabilizado dentro de matrizes de cristais de vários minerais do clínquer. Praticamente, todo o clínquer conterá quantias de chumbo, embora a zona de queima do forno de clínquer seja mais quente que o ponto de fusão do metal puro ou do óxido simples, (PCA, 1992; Sprung, 1988 e Bhatta (1995).

Dados obtidos dos teores metálicos do chumbo nas amostragens confirmam as citações desses autores (ver Gráfico 9).

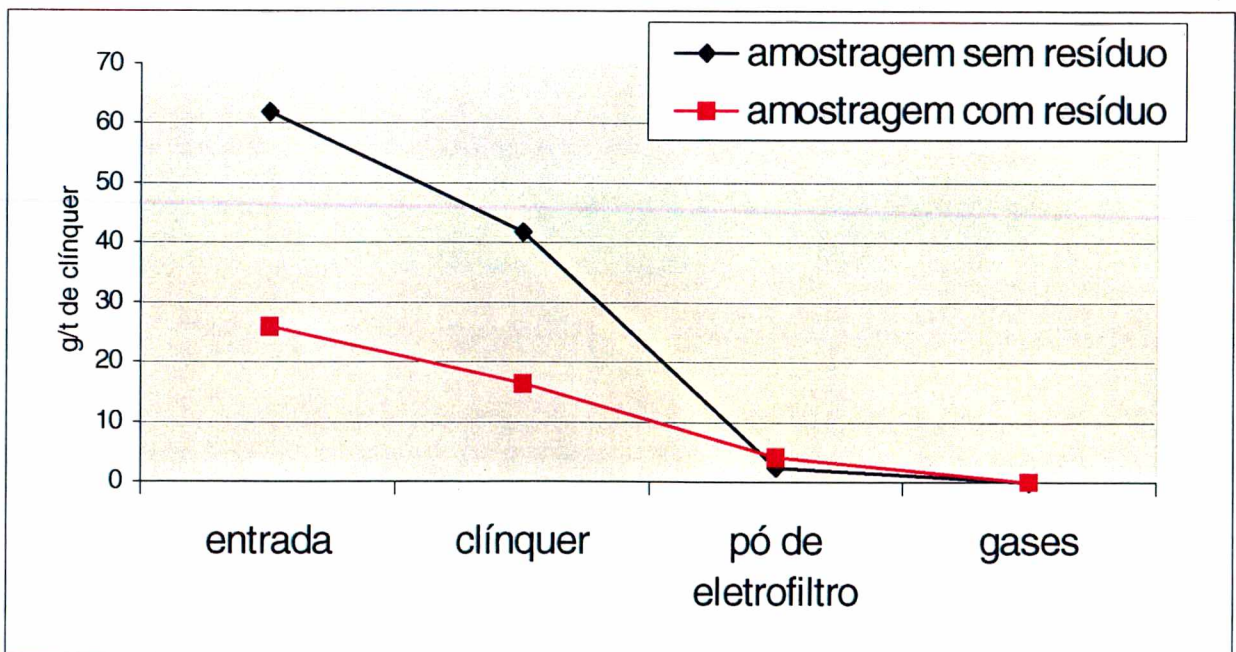


Gráfico 9 Entradas e saídas dos teores do chumbo nas amostragens em forno pré-aquecedor em g/t de clínquer.

Holderbank (1998a) menciona que em fornos pré-aquecedores a emissão do chumbo é menor que 15% da entrada. Esses elementos encontram-se principalmente na forma sólida, como verificado no Gráfico 10.

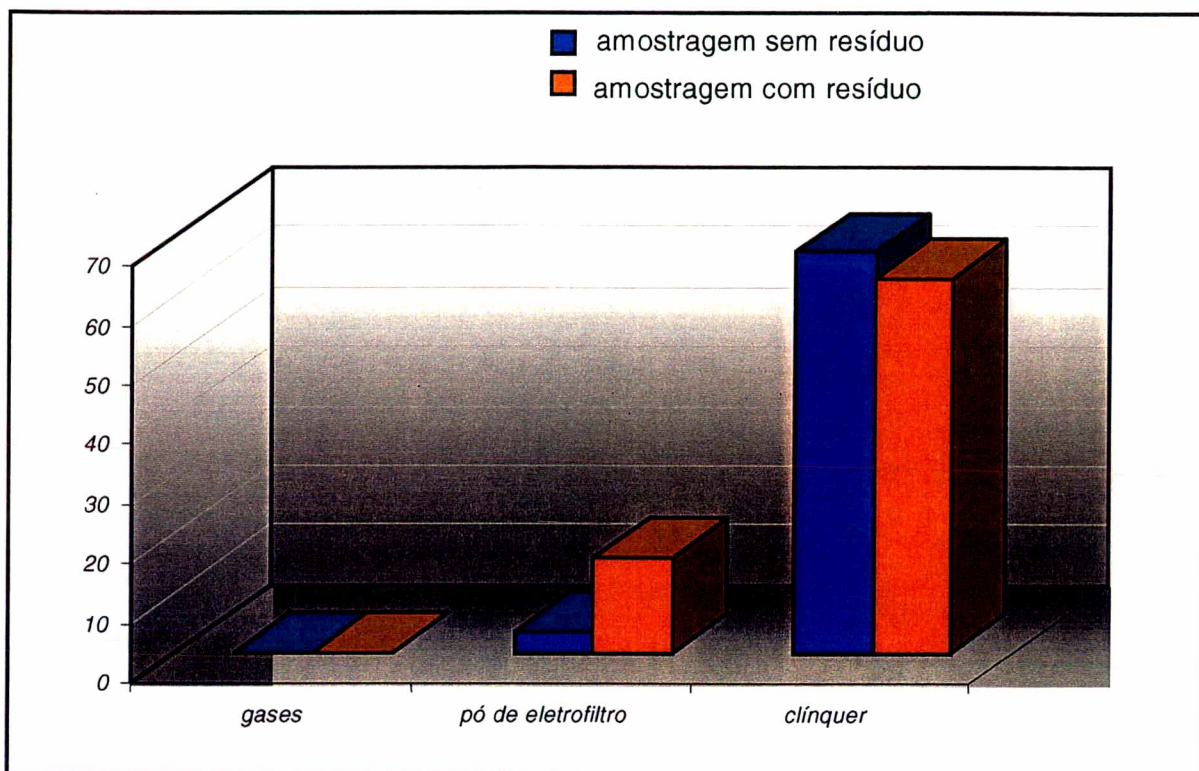
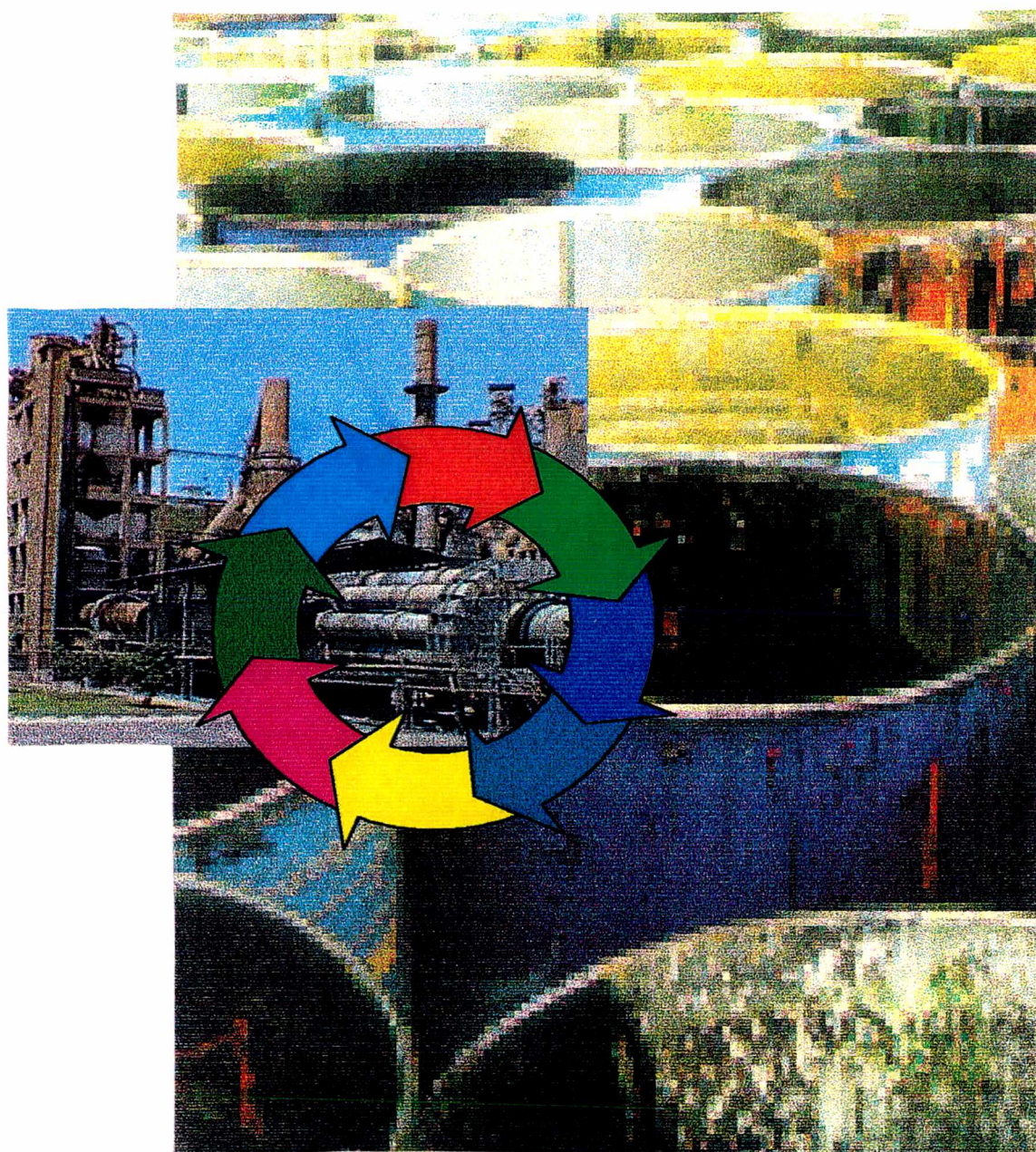


Gráfico 10 Fracionamento(%) das saídas do chumbo em relação a entrada.

Os dados obtidos para os teores de chumbo na amostragem sem resíduos indicaram retenção de 4% no material particulado e 67,46% no clínquer. Na amostragem com resíduo a retenção do chumbo no material particulado foi de 15% enquanto no clínquer foi de 63,07%. Somente uma quantidade maior de amostragens, com levantamento maior de variáveis poderia indicar as tendências mais adequadas a esse comportamento.



VI CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

VII CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

1 Considerações quanto aos resíduos industriais

O crescimento intensivo de tecnologia até os dias atuais satisfaz às necessidades básicas e de consumo da população. No entanto, efeitos negativos como a emissão de diversos tipos de poluentes e a geração de grandes quantidades de resíduos oriundos da atividade industrial, tem preocupado técnicos, pesquisadores e ambientalistas no cenário mundial.

Quantidades consideráveis de resíduos contendo teores de poluentes consistem em um problema genérico no setor industrial. A não geração de resíduos, ou seja, a redução na fonte geradora é, a princípio em curto e médio prazo, bastante oneroso. Adicionalmente, as dificuldades por partes das empresas de encontrar alternativas tecnológicas adequadas de gerenciamento de resíduo levam a disposições inadequadas de resíduos industriais e assim criando fatores de poluição tanto no solo, na água, como no ar. Também, é considerável o desperdício de matéria, energia e custos agregados a esses.

Já a valorização (energética e material) dos resíduos industriais parece alcançar uma nova importância na estratégia de gerenciamento e igualmente um grande mercado a ser conquistado. Resíduos industriais, uma vez valorizados, podem caracterizar a utilização de grandes quantidades de materiais como insumo alternativo em outros processos de produção.

2 Co-processamento como tecnologia de tratamento de resíduos industriais

Dos tratamentos de resíduos industriais conhecidos e estudados, ressalta-se o tratamento térmico – incineração – pela eliminação de grandes volumes de resíduos de forma bastante eficaz ambientalmente, considerando os avanços tecnológicos dos controladores e separadores de poluentes gasosos e de poeira, como por exemplo os precipitadores eletrostáticos.

Aliada a isso, a valorização de resíduos industriais, como combustível alternativo e/ou matéria prima, em fornos de produção de clínquer – matéria prima básica do cimento - tem contribuído significativamente, nos últimos anos, para o destino final de grandes quantidades de resíduos combustíveis de diversos setores industriais.

Esta tecnologia de valorização de resíduos industriais, chamada no Brasil de Co-processamento, tem se apresentado em alguns Estados como uma das poucas alternativas de tratamento de resíduos industriais. Parâmetros favoráveis a destruição térmica dos resíduos industriais diferenciam o Co-processamento em uma alternativa bastante eficaz. Entre os fatores, ressaltam-se:

- alta temperatura na linha de queima do forno;
- longo tempo de residência dos gases;
- forte turbulência;
- incorporação das cinzas nas matrizes de cristalização do clínquer.

No entanto, parâmetros ambientais, técnicos e econômicos interferem no co-processamento. Limites das taxas de alimentação do resíduo no forno, alternativas de pontos de alimentação, aspectos energéticos e de combustão, controles e monitoramentos consistem em condições operacionais a serem observadas.

Legislações ambientais também podem restringir a valorização do resíduo nos fornos de clínquer, pois o co-processamento não deverá ser passível de:

- causar impacto ambiental, prejudicar a saúde humana ou o meio ambiente;
- afetar a qualidade do produto;
- causar danos a instalação da fábrica;
- afetar a qualidade do produto, no caso o clínquer.

Na medida em que se utilizem resíduos industriais como combustível alternativo, os quais contribuem para o aumento dos metais traços na linha de produção e para o produto, buscou-se os limites de restrições já existentes dos elementos tóxicos como parâmetros do desempenho ambiental do sistema em estudo. Alguns dos elementos que são emitidos na atmosfera durante a transformação do clínquer são prejudiciais ou incômodos à saúde humana e ao meio ambiente.

3 Desempenho do forno pré-aquecedor associado aos metais pesados

O atual estágio de tecnologia do forno rotativo pré-aquecedor de produção de clínquer, em estudo, com operações compostas como o aproveitamento de gases nos moinhos, troca de calor e adsorção de poluentes na torre de ciclones, boa eficiência dos precipitadores eletrostáticos, favorece as condições operacionais quanto aos aspectos do desempenho ambiental dos metais pesados.

Os poluentes metálicos mercúrio, tálio e chumbo analisados – os mais voláteis – apresentaram, nas condições amostradas, desempenhos favoráveis aos aspectos ambientais, ou seja, é provável que grande parcela desses metais, uma vez alimentados no forno, retornem ao sistema. Sendo assim, as emissões na chaminé foram significativamente inferiores ao alimentado, com teores, para estes metais, bem inferiores aos padrões de emissões das legislações vigentes.

É evidente a contribuição desses metais pesados provenientes dos resíduos industriais, ainda que pequena quantidade (em massa) destes resíduos seja alimentada no forno.

O desempenho do forno pré-aquecedor de clínquer, pela análise do balanço de massa dos dados amostrados, apresentou comportamento semelhante para ambas amostragens (utilização de resíduos industriais como combustível alternativo e da utilização apenas de combustível convencional).

O desempenho para o metal chumbo apresentou-se diferente dos metais mais voláteis – mercúrio e tálio -, dada a natureza semi-volátil desse metal. Porém, o comportamento do chumbo foi tecnicamente aceitável para ambas as amostragens, sendo os teores tanto de alimentação, retenção como o de emissão dentro dos limites conhecidos.

Apesar das tendências favoráveis nos aspectos ambientais do desempenho do forno rotativo de produção de clínquer tanto para a utilização de combustíveis convencionais como o uso de combustível alternativo (considerando as condições amostradas), é importante alertar sobre o possível acúmulo desses metais no sistema do forno e na matéria prima (farinha), uma vez que o material particulado capturado nos precipitadores eletrostáticos retorna ao sistema. Por isso sugere-se que novas amostragens sejam realizadas comprovando a extensão dessa recirculação dos metais mais voláteis no forno pré-aquecedor de clínquer.

O comportamento dos poluentes estudados refere-se ao forno rotativo de produção de clínquer em estudo; um outro forno poderá apresentar comportamento diferenciado.

VI.II RECOMENDAÇÕES

Do estudo proposto e dos objetivos alcançados na análise do co-processamento como uma tecnologia de valorização e eliminação de resíduos industriais no que se refere aos aspectos do desempenho ambiental dos metais pesados, sugere-se:

- (1) amostragens mais minuciosas, levantando todos os pontos internos e externos de emissão e retenção dos metais pesados voláteis para um balanço completo do sistema;
- (2) continuidade no estudo dos metais refratários, verificando a retenção no clínquer;
- (3) monitoramento de base semi-contínua dos metais alimentados e retidos no material particulado, verificando alterações no sistema e efeitos no clínquer;
- (4) Estudos de todos os metais pesados visando a otimização do processo.

ANEXOS



Cia. de Cimento Portland Rio Branco

MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NO PROCESSO T/D= 2500

26/08/98 W6

Table with columns for chemical elements (Fe, Mn, Ti, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Sr, Ba, Ag, Cd, Pb, Te, Se, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr) and rows for different materials like ENTRADAS, ÓLEO COMBUST, COQUE PETRÓLEO, RES.MAT.PRIMA, CARVÃO NACIO, RS.MAC.SÓLIDO, RESALIONNERTE, RS.CX.FUMACA, KOLIDA MEMBR, SOMA, and FARM. Includes a 'SOMA' row at the bottom.

ANEXO 1 Planilhas das amostragens da alimentação e retenção



Cia. de Cimento Portland Rio Branco

MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NO PROCESSO T/D= 2500

28/08/98 W6

Table with columns for chemical elements (Fe, Mn, Ti, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Sr, Ba, Ag, Cd, Pb, Te, Se, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr) and rows for different materials like ENTRADAS, ÓLEO COMBUST, COQUE PETRÓLEO, RES.MAT.PRIMA, CARVÃO NACIO, RS.MAC.SÓLIDO, RS.MAC.LÍQUIDO, RESALIONNERTE, RS.CX.FUMACA, KOLIDA MEMBR, SOMA, and FARM. Includes a 'SOMA' row at the bottom.

ANEXO 1 Planilhas das amostragens da alimentação e retenção

22/09/88
W6

Cia. de Cimento Portland Rio Branco
MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NO PROCESSO T/D= 2500

ENTRADAS	%CZ	T/D	CaO	Ti	Cr2O3	Mn	Fe2O3	Co	Ni2O3	Cu2O	ZnO	As2O5	Se	Mo2O3	Rh	BaO	Ag2O	CdO	SnO2	Sb2O3	Te	Pd	PI	Hg20	Tl2O3	Pb2O3	MgO	Al2O3	SiO2	H2O	P2O5	SO2	Cl	K2O	V	SOMA	
ÓLEO COMBUST	0	0																																			0,0000
ÓLEO PETRÓLE	1,5	210	0,0100	0,0017	0,0000	0,0000	0,0200	0,0001	0,0018	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0008	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
RES.MAT.PRIMA																																					
CARVÃO NACIO																																					
RS.MAC.SÓLIDO																																					
RESALIQNINERTE	0	0																																			5,291
RS.CX.FUMACA	37,5	2415	2,4100	0,0030	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
RS.CX.FUMACA	37,5	2708	2,4100	0,0030	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
SOMA	14,23	222,41	2,2241	0,0018	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
Elem.	%CZ	T/D	CaO	Ti	Cr2O3	Mn	Fe2O3	Co	Ni2O3	Cu2O	ZnO	As2O5	Se	Mo2O3	Rh	BaO	Ag2O	CdO <td>SnO2</td> <td>Sb2O3</td> <td>Te</td> <td>Pd</td> <td>PI</td> <td>Hg20</td> <td>Tl2O3</td> <td>Pb2O3</td> <td>MgO</td> <td>Al2O3</td> <td>SiO2</td> <td>H2O</td> <td>P2O5</td> <td>SO2</td> <td>Cl</td> <td>K2O</td> <td>V</td> <td>SOMA</td>	SnO2	Sb2O3	Te	Pd	PI	Hg20	Tl2O3	Pb2O3	MgO	Al2O3	SiO2	H2O	P2O5	SO2	Cl	K2O	V	SOMA	
FARINHA	63,6	4060	31,370	0,100	0,004	0,030	1,600	0,008	0,003	0,003	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	63,630
CLINQUER	99	2310	63,520	0,170	0,005	0,050	2,080	0,006	0,002	0,004	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PÓ ELETROFILT	68	0,5	31,0200	0,1400	0,0038	0,0200	3,2000	0,0100	0,0020	0,0037	0,0035	0,0005	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

04/10/88
W6

Cia. de Cimento Portland Rio Branco
MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NO PROCESSO T/D= 2500

ENTRADAS	%CZ	T/D	CaO	Ti	Cr2O3	Mn	Fe2O3	Co	Ni2O3	Cu2O	ZnO	As2O5	Se	Mo2O3	Rh	BaO	Ag2O	CdO	SnO2	Sb2O3	Te	Pd	PI	Hg20	Tl2O3	Pb2O3	MgO	Al2O3	SiO2	H2O	P2O5	SO2	Cl	K2O	V	SOMA	
ÓLEO COMBUST	0	0																																			0,0000
ÓLEO PETRÓLE	1,5	210	0,0100	0,0017	0,0000	0,0000	0,0200	0,0001	0,0018	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0008	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
RES.MAT.PRIMA																																					
CARVÃO NACIO																																					
RS.MAC.SÓLIDO																																					
RESALIQNINERTE	0	0																																			5,291
RS.CX.FUMACA	37,5	2415	2,4100	0,0030	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
RS.CX.FUMACA	37,5	2708	2,4100	0,0030	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
SOMA	15,87	249,34	2,3630	0,0018	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
Elem.	%CZ	T/D	CaO	Ti	Cr2O3	Mn	Fe2O3	Co	Ni2O3	Cu2O	ZnO	As2O5	Se	Mo2O3	Rh	BaO	Ag2O	CdO <td>SnO2</td> <td>Sb2O3</td> <td>Te</td> <td>Pd</td> <td>PI</td> <td>Hg20</td> <td>Tl2O3</td> <td>Pb2O3</td> <td>MgO</td> <td>Al2O3</td> <td>SiO2</td> <td>H2O</td> <td>P2O5</td> <td>SO2</td> <td>Cl</td> <td>K2O</td> <td>V</td> <td>SOMA</td>	SnO2	Sb2O3	Te	Pd	PI	Hg20	Tl2O3	Pb2O3	MgO	Al2O3	SiO2	H2O	P2O5	SO2	Cl	K2O	V	SOMA	
FARINHA	63,6	4060	31,370	0,100	0,004	0,030	1,600	0,008	0,003	0,003	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
CLINQUER	99	2310	63,520	0,170	0,005	0,050	2,080	0,006	0,002	0,004	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
PÓ ELETROFILT	68	0,5	31,0200	0,1400	0,0038	0,0200	3,2000	0,0100	0,0020	0,0037	0,0035	0,0005	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000



ANEXO 1 Planilhas das amostragens da alimentação e retenção

18/05/09
W6

Cia. de Cimento Portland Rio Branco
MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NO PROCESSO T/D= 2500

ENTRADAS	%CZ	T/D	CaO	Ti	Cr2O3	Mn	Fe2O3	Co	Ni2O3	Cu2O	ZnO	As2O5	Se	Mo2O3	Rh	BaO	Ag2O	CdO	SrO2	Sb2O3	Te	Pd	Pt	Hg20	Ti2O3	Pb2O3	MgO	Al2O3	SiO2	Na2O	P2O5	SO2	Cl	K2O	V	SOMA		
ÓLEO COMBUST	0	0																																				
FOQUE PETRÓLE	1,5	22	0,0100	0,0017	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0019	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0008	0,0000	0,0000	0,0000	0,1800	0,0000	0,0000	1,1800	0,0008	0,0033	0,0047	1,4841		
RES.MAT.PRIMA	0	0																																				
CARVÃO NACIO	0	0																																				
RS.MAC.SÓLIDO	5,1	30,0	0,200	0,0220	0,0970	0,0069	0,3300	0,0016	0,0013	0,0180	0,1800	0,0100	0,0000	0,0000	0,0000	0,0240	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0207	0,0000	0,150	0,370	0,0000	0,1100	0,4600	2,4300	0,0000	0,0000	4,676		
RES.LIQUINERTE	0	0	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
Resíduo fumaca	51,2	16,5	5,750	1,7500	0,0740	0,1200	4,6700	0,0800	0,1800	0,3300	0,6800	0,0220	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1500	1,6000	8,1100	21,8400	0,0045	1,0600	8,2100	0,1800	0,3100	0,0000	56,042	
Kg/cada eletrólita	SOMA	13,31	430,35	148,25	7,74	10,24	417,1	2,48	6,84	1,00	30,68	7,61	0,00	1,66	0,00	5,60	0,00	0,03	1,92	0,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,03	12,98	140,24	774,9	1859,8	0,4	168,0	740,4	374,1	20,30	0,16	82,21	
Elem.	%CZ	T/D	CaO	Ti	Cr2O3	Mn	Fe2O3	Co	Ni2O3	Cu2O	ZnO	As2O5	Se	Mo2O3	Rh	BaO	Ag2O	CdO	SrO2	Sb2O3	Te	Pd	Pt	Hg20	Ti2O3	Pb2O3	MgO	Al2O3	SiO2	Na2O	P2O5	SO2	Cl	K2O	V	SOMA		
FARINHA	63,6	3885	37,300	0,170	0,000	0,038	1,220	0,008	0,002	0,003	0,001	0,002	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	3,240	13,820	0,000	0,000	0,200	0,210	0,520	0,000	82,822		
CLINQUER	89	2255	56,820	0,280	0,010	0,042	1,810	0,007	0,007	0,005	0,010	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000	10,410	5,120	21,470	0,000	0,000	1,750	0,088	0,850	0,000	99,663		
PO.ELECTROFILT	66	0,5	36,4900	0,2000	0,0042	0,0340	2,7100	0,0100	0,0055	0,0059	0,0007	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0150	0,0210	0,0000	5,6500	5,9800	11,9200	0,0000	0,0000	0,0200	0,4100	0,4300	0,0000	86,2853		

26/06/09
W6

Cia. de Cimento Portland Rio Branco
MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NO PROCESSO T/D= 2500

ENTRADAS	%CZ	T/D	CaO	Ti	Cr2O3	Mn	Fe2O3	Co	Ni2O3	Cu2O	ZnO	As2O5	Se	Mo2O3	Rh	BaO	Ag2O	CdO	SrO2	Sb2O3	Te	Pd	Pt	Hg20	Ti2O3	Pb2O3	MgO	Al2O3	SiO2	Na2O	P2O5	SO2	Cl	K2O	V	SOMA		
ÓLEO COMBUST	0	0																																				
FOQUE PETRÓLE	1,5	22	0,0100	0,0017	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0019	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0008	0,0000	0,0000	0,0000	0,1800	0,0000	0,0000	1,1800	0,0008	0,0033	0,0047	1,4841		
RES.MAT.PRIMA	0	0																																				
CARVÃO NACIO	0	0																																				
RS.MAC.SÓLIDO	1,7	38,3	0,520	0,0500	0,0258	0,0544	0,3400	0,0000	0,0008	0,0065	0,0339	0,0186	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0128	0,0000	0,0115	0,015	0,0000	0,0000	0,0000	0,4600	0,1800	0,0217	0,0000	1,678		
RES.LIQUINERTE	0	0																																				
Resíduo fumaca	80,8	27,52	4,0200	1,4100	0,0598	0,0900	5,4200	0,0000	0,0005	0,0302	0,3200	0,0091	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0005	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0173	1,2000	11,9600	30,3200	0,8500	0,4700	2,0400	0,1600	0,6300	0,0287	59,000		
Kg/cada eletrólita	SOMA	20,78	676,38	250,31	10,17	14,42	1077,1	0,00	1,68	5,10	53,76	1,66	0,00	0,00	4,84	0,00	0,00	0,00	1,11	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,55	2,96	200,78	5079,4	109,8	70,7	394,4	27,84	106,67	5,13	63,07			
Elem.	%CZ	T/D	CaO	Ti	Cr2O3	Mn	Fe2O3	Co	Ni2O3	Cu2O	ZnO	As2O5	Se	Mo2O3	Rh	BaO	Ag2O	CdO	SrO2	Sb2O3	Te	Pd	Pt	Hg20	Ti2O3	Pb2O3	MgO	Al2O3	SiO2	Na2O <td>P2O5</td> <td>SO2</td> <td>Cl</td> <td>K2O</td> <td>V</td> <td>SOMA</td>	P2O5	SO2	Cl	K2O	V	SOMA		
FARINHA	63,6	3885	38,680	0,110	0,040	0,045	1,580	0,800	0,008	0,018	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	4,330	2,200	13,520	0,008	0,000	0,120	0,080	0,380	0,008	62,376		
CLINQUER	99	2355	60,320	0,190	0,070	0,050	2,170	0,000	0,016	0,021	0,065	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	6,840	3,350	22,050	0,000	0,000	1,130	0,028	0,840	0,021	97,218		
PO.ELECTROFILT	67,6	0,5	40,4100	0,1500	0,0283	0,0522	2,7500	0,0000	0,0066	0,0173	0,0072	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0045	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0148	4,6500	4,1700	12,4000	0,0000	0,0000	0,4400	0,2100	0,6800	0,0000	88,2859		



ANEXO 1 Planilhas das amostragens da alimentação e retenção

03/09/98	Resíduo líquido	Fundo de destilação bombeáveis, Quebra química
	Resíduo inerte	Água tinopal
	Resíduo caixa de fumaça	Borra oleosa, Borra de tinta, Resinas sólidas
11/09/98	Resíduo líquido	Líquidos fora de especificação, Fundo de destilação bombeáveis, Quebra química
	Resíduo inerte	Água tinopal
	Resíduo caixa de fumaça	Borra oleosa, Borra de tinta, Resinas sólidas, Bolo catalítico
16/09/98	Resíduo líquido	Líquidos fora de especificação, Fundo de destilação bombeáveis, Quebra química
	Resíduo inerte	Água tinopal
	Resíduo caixa de fumaça	Borra oleosa, Borra de tinta, Resinas sólidas
22/09/98	Resíduo líquido	Líquidos fora de especificação, quebra química, Fundo de destilação não bombeáveis
	Resíduo caixa de fumaça	Borra de tinta seca, Borra de solvente, Bolo catalítico
05/10/98	Resíduo líquido	Fundo de destilação bombeáveis, Quebra química
	Resíduo inerte	Água tinopal
	Resíduo caixa de fumaça	Borra de tinta, Resinas sólidas
25/11/98	Resíduo caixa de fumaça	Borra de tinta seca, Borra de solvente, Bolo catalítico
28/12/98	Resíduo caixa de fumaça	Borra de tinta seca, Borra de solvente, Bolo catalítico, borra neutralizada
04/01/99	Resíduo sólido	Blocos catódicos
	Resíduo caixa de fumaça	Borra oleosa, lodo de efluentes industriais, Borra de tinta seca,
18/01/99	Resíduo sólido	Blocos catódicos
	Resíduo caixa de fumaça	Borra oleosa, lodo de efluentes industriais, Borra de tinta seca, Borra neutralizada
22/01/99	Resíduo sólido	Blocos catódicos
	Resíduo caixa de fumaça	Borra oleosa, lodo de efluentes industriais, Borra de tinta seca, Borra neutralizada, Resinas sólidas
29/01/99	Resíduo sólido	Blocos catódicos, Pellets de carbono
	Resíduo caixa de fumaça	Borra oleosa, lodo de efluentes industriais
15/02/99	Resíduo sólido	Blocos catódicos
	Resíduo caixa de fumaça	Borra oleosa, lodo de efluentes industriais, Borra neutralizada, Borra de solvente
18/02/99	Resíduo sólido	Blocos catódicos
	Resíduo caixa de fumaça	Borra oleosa, lodo de efluentes industriais, Borra de tinta seca, Borra neutralizada, Blend energético

ANEXO 1 Planilhas das amostragens da alimentação e retenção**Resíduos alimentados nas amostragens de alimentação e retenção**

Data da amostragem	Resíduos alimentados no Forno VI	
16/07/98	Resíduo líquido	Fundo de destilação bombeáveis
	Resíduo caixa de fumaça	Bolo catalítico, Borra de tinta seca, Borra de solvente
21/07/98	Resíduo líquido	Fundo de destilação bombeáveis
	Resíduo inerte	Água tinopal
	Resíduo caixa de fumaça	Borra oleosa, Borra de tinta, Resinas sólidas
28/07/98	Resíduo líquido	Fundo de destilação bombeáveis
	Resíduo caixa de fumaça	Lodo de efluentes industriais, Borra de tinta, Bolo catalítico, Resinas sólidas
31/07/98	Resíduo caixa de fumaça	Lodo de efluentes industriais, Borra de tinta, Bolo catalítico, Resinas sólidas
04/08/98	Resíduo líquido	Fundo de destilação bombeáveis
	Resíduo inerte	Água tinopal
	Resíduo caixa de fumaça	Borra oleosa, Borra de tinta, Resinas sólidas, bolo catalítico
10/08/98	Resíduo líquido	Fundo de destilação bombeáveis
	Resíduo inerte	Água tinopal
	Resíduo caixa de fumaça	Borra de tinta, Resinas sólidas, Borra neutralizada
13/08/98	Resíduo líquido	Fundo de destilação bombeáveis, Borra líquida
	Resíduo inerte	Água tinopal
	Resíduo caixa de fumaça	Borra oleosa, Borra de tinta, Resinas sólidas, Bolo catalítico
17/08/98	Resíduo líquido	Fundo de destilação bombeáveis
20/08/98	Resíduo líquido	Fundo de destilação bombeáveis
	Resíduo inerte	Água tinopal
	Resíduo caixa de fumaça	Borra oleosa, Borra de tinta, Resinas sólidas, Lodo de efluentes industriais, Bolo catalítico
24/08/98	Resíduo líquido	Fundo de destilação bombeáveis
	Resíduo inerte	Água tinopal
	Resíduo caixa de fumaça	Borra oleosa, Borra de tinta
26/08/98	Resíduo líquido	Fundo de destilação bombeáveis
	Resíduo inerte	Água tinopal
	Resíduo caixa de fumaça	Borra oleosa, Borra de tinta, Resinas sólidas
28/08/98	Resíduo líquido	Fundo de destilação bombeáveis, Quebra química
	Resíduo inerte	Água tinopal
	Resíduo caixa de fumaça	Borra oleosa, Borra de tinta, Resinas sólidas

ANEXO 1 Planilhas das amostragens da alimentação e retenção

23/02/99	Resíduo sólido	Blocos catódicos
	Resíduo líquido	Fundo de destilação bombeáveis, Efluentes líquidos industriais
	Resíduo caixa de fumaça	Blend energético, Borra de tinta seca, Borra oleosa,
03/03/99	Resíduo sólido	Blocos catódicos
	Resíduo líquido	Líquidos fora de especificação
	Resíduo caixa de fumaça	Lodo de efluentes industriais, Terra diatômica, Borra de tinta seca, Bolo catalítico
15/03/99	Resíduo sólido	Blocos catódicos
	Resíduo líquido	Fundo de destilação bombeáveis,
	Resíduo caixa de fumaça	Borra oleosa, Borra de refino, Blend sólido, Terra diatomácia, Lodo de estação de efluentes
	Resíduo inerte	Água tinopal
23/03/99	Resíduo sólido	Blocos catódicos, Terra diatomácia
	Resíduo líquido	Blend líquido, Óleo usado, Borra líquida
	Resíduo caixa de fumaça	Borra oleosa, Blend sólido, Lodo de efluentes industriais
05/04/99	Resíduo sólido	Blocos catódicos
	Resíduo caixa de fumaça	Fundo de destilação não bombeáveis, Terra diatomácia, Blend sólido
23/04/99	Resíduo sólido	Blocos catódicos
	Resíduo líquido	Blend líquido
	Resíduo caixa de fumaça	Blend sólido, Terra diatomácia, Borra oleosa
06/05/99	Resíduo líquido	Blend líquido, Borra oleosa, fundo de destilação bombeáveis
	Resíduo caixa de fumaça	Blend sólido, Lodo de estação de tratamento, Fundo de destilação não bombeáveis
25/05/99	Resíduo líquido	Fundo de destilação bombeáveis
	Resíduo caixa de fumaça	Borra oleosa, Blend sólido
18/06/99	Resíduo líquido	Quebra química, Fundo de destilação bombeáveis, Borra de tinta
	Resíduo inerte	Água tinopal
	Resíduo caixa de fumaça	Borra de óleo, Blend sólido
14/07/99	Resíduo sólido	Blocos catódicos
	Resíduo inerte	Água tinopal
	Resíduo caixa de fumaça	Borra retifica
05/08/99	Resíduo sólido	Blocos catódicos
	Resíduo inerte	Água tinopal
	Resíduo caixa de fumaça	Borra oleosa, Mix ácido fumálico, Blend sólido

ANEXO 1 Planilhas das amostragens da alimentação e retenção

amostragem	alimentação (g/d de clinquer)			clinquer (g/d de clinquer)			material particulado (g/d de clinquer)		
	Hg ₂ O	TiO ₂	PbO ₂	Hg ₂ O	TiO ₂	PbO ₂	Hg ₂ O	TiO ₂	PbO ₂
1	32,9937	25,1879	41,2994	-	-	26,3769	13,9386	20,9079	-
2	32,3862	24,6852	36,9147	-	-	25,9580	13,7183	20,5789	-
3	32,3134	24,4426	30,3976	-	-	25,9182	13,6869	20,5304	-
4	29,3450	38,9697	35,7556	2,7402	-	38,4102	6,8506	20,5520	-
5	0,4822	0,3809	43,1969	-	-	33,8506	5,0860	3,4148	-
6	-	0,2108	4,7420	-	-	33,8184	4,7654	3,2460	1,2078
7	45,5550	136,2670	22,1173	-	-	15,4282	2,2128	1,5072	0,4007
8	23,3479	46,2898	34,2544	22,8809	31,2705	26,6942	3,5226	2,2522	2,0212
9	26,8423	35,7938	35,8520	17,6954	35,3700	35,3707	19,4982	3,8996	1,9498
10	33,8320	30,9320	29,0000	-	-	25,9680	4,0754	5,1542	1,6182
11	0,0109	28,8922	33,7347	-	-	25,9182	-	-	3,3882
12	0,0016	29,8670	34,9057	-	-	38,4102	6,9747	4,0453	1,7437
13	0,4922	-	9,2192	-	-	33,0680	19,4982	-	1,2160
14	64,7398	-	28,9880	0,0004	-	38,1240	1,6142	-	2,1200
15	0,1847	0,2229	37,6226	-	-	21,6770	4,6612	3,1200	1,1960
16	92,5038	27,6840	43,5045	-	-	21,2582	4,8940	3,1400	1,2040
17	103,2840	0,8980	7,4076	-	-	32,1988	4,5154	-	1,2560
18	92,4715	27,6920	92,4716	-	-	-	4,6223	3,2440	0,0720
19	-	23,6240	23,6324	-	-	0,2122	4,8070	1,1880	-
20	40,1936	0,4720	40,2091	-	-	-	0,0070	3,1200	1,1960
21	0,0013	0,4200	39,2326	-	-	-	-	3,2120	1,2240
22	40,6677	40,6600	40,6637	-	-	-	-	8,5400	8,5400
23	38,9292	19,9450	70,3156	-	-	21,7480	0,1469	3,6940	1,5760
24	39,7830	20,3830	75,2631	-	-	-	0,1506	3,7760	1,5660
25	0,3173	0,0108	41,3303	-	-	71,1480	0,1178	12,6840	2,1200
26	0,0014	0,0625	2,1944	-	-	7,1543	0,0938	5,9600	4,1120
27	-	0,0106	40,5580	-	-	-	0,1602	10,2840	4,1120
28	-	0,3242	37,4961	-	-	-	0,1595	14,3320	4,0960
29	-	0,5681	8,8468	-	-	-	0,1681	14,9200	4,1120
30	-	-	28,9080	-	-	-	16,0000	22,4532	6,4152
31	-	-	30,2800	-	-	-	3,7800	21,9520	6,2720
32	-	-	30,2900	-	-	-	15,6000	21,6000	6,0000
33	-	54,9760	35,9080	-	-	42,8980	-	12,2920	6,4000
34	0,0600	0,0120	35,6320	-	35,4320	-	15,7920	22,1080	6,3160
35	-	0,2200	23,9800	-	-	39,1880	-	15,8920	4,5280
36	-	6,8120	113,5940	-	27,9760	51,6400	5,4000	13,3520	7,1720
37	-	0,0440	28,5440	-	48,7720	70,3280	-	19,6400	5,2800
38	40,3640	20,6720	72,8520	-	-	41,7800	14,8400	5,4200	2,4200
39	8,3800	46,4100	61,9500	-	-	16,3800	10,0700	9,9300	2,4600
40	14,1200	49,8400	25,9700	-	-	-	14,7900	10,1700	4,1900
máximo	103,2840	136,2670	113,5840	22,8809	48,7720	71,1480	19,4982	22,4532	8,5400
mínimo	-	-	2,1944	1,0827	4,4705	21,5174	5,9047	9,2985	-
média	21,5901	19,0918	37,7003	4,5204	12,2435	19,8636	-	-	2,6755
desvio padrão	29,9149	29,9943	22,3470	-	-	-	-	-	-

ANEXO 2 Resultados das amostragens dos gases**METODOLOGIAS EMPREGADAS****1. Amostragem em chaminé**

As coletas e análises utilizadas durante este monitoramento foram executadas conforme metodologias da CETESB para Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias, obedecendo as seguintes normas:

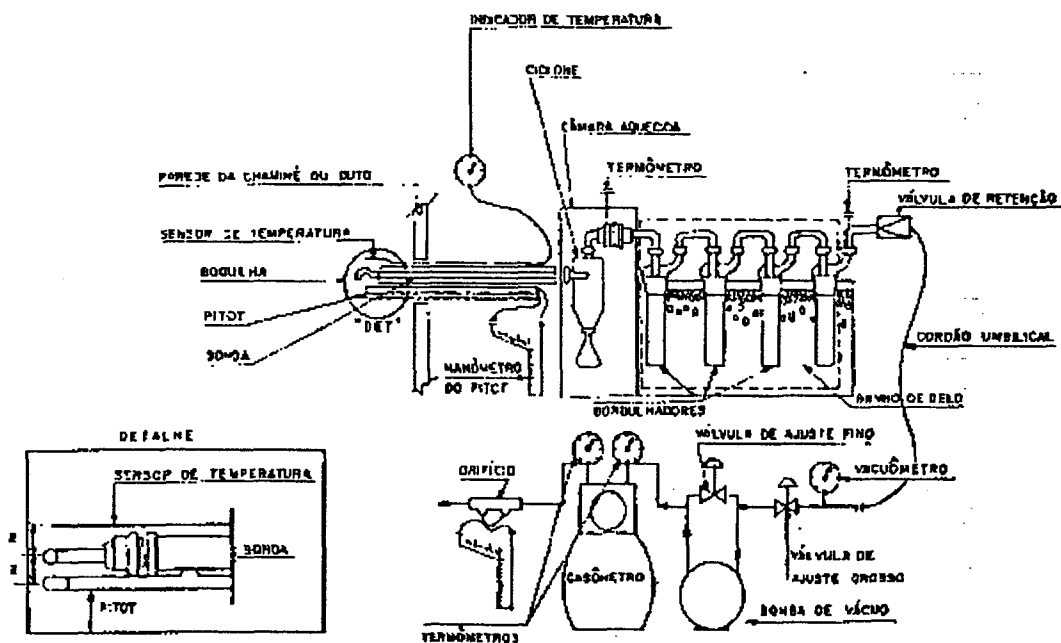
- Norma CETESB L9.210 - Análise dos gases de combustão através do aparelho de Orsat
- Norma CETESB L9.213 - Determinação de fluoretos pelo método do eletrodo de íon específico
- Norma CETESB L9.221 - Determinação dos pontos de amostragem
- Norma CETESB L9.222 - Determinação da velocidade e vazão dos gases
- Norma CETESB L9.223 - Determinação da massa molecular seca e excesso de ar no fluxo gasoso
- Norma CETESB L9.224 - Determinação da umidade dos efluentes
- Norma CETESB L9.225 - Determinação de emissões de material particulado
- Norma CETESB L9.228 - Determinação de dióxido de enxofre e de névoas de ácido sulfúrico e trióxido de enxofre
- Norma CETESB L9.229 - Determinação de óxidos de nitrogênio
- Norma CETESB L9.231 - Determinação de ácido clorídrico e cloro livre
- Section 3.0 USEPA/BIF - Methodology for determination of metals emissions in exhaust gases from hazardous waste incineration and similar combustion processes
- USEPA M 101-A – Methodology For Determination Of Mercury Emissions

2. Amostragem nas etapas do processo

- Norma ABNT NBR 10.007 - Amostragem de Resíduos - Procedimento.

DESCRIÇÃO SUMÁRIA DOS EQUIPAMENTOS DE AMOSTRAGEM

1. **Amostragem em chaminé** - O trem de amostragem utilizado durante as coletas é constituído de um painel de controle, compartimento de caixa quente e fria, extensão flexível e sonda de 1,5 metros. Partes do equipamento tais como: gasômetro, placa de orifício e tubo de Pitot, são periodicamente calibrados pela CETESB - Cia. de Tecnologia de Saneamento Ambiental de S. Paulo, segundo norma E16.030 - Dutos e chaminés de fontes estacionárias - Calibração dos equipamentos utilizados na amostragem de efluentes gasosos - Procedimento. A seguir apresentamos o desenho esquemático do equipamento de amostragem utilizado:



TREM DE AMOSTRAGEM PARA MATERIAL PARTICULADO

2. **Amostragem nas etapas do processo** - Os equipamentos de amostragem variaram dependendo do tipo de material. Para se coletar amostras de óleo combustível BPF foi utilizado garrafas de vidro de 1 litro e para coletar amostras de carvão coque utilizou-se sacos plásticos de 500g. Para se coletar amostras de resíduos sólidos utilizou-se pás manuais e para se coletar amostras de resíduos líquidos foi utilizado garrafas amostradoras pesadas. As amostras de farinha e clínquer foram coletadas utilizando-se canecas de aço inox.

ANEXO 2 Resultados das amostragens dos gases**TABELA 7 - Concentração (mg/Nm³) de metais, cianetos e fluoretos nos gases do Forno de Clínquer # 06**

N.º da coleta Data da Coleta	1ª coleta 01/09/98	2ª coleta 01/09/98	3ª coleta 01/09/98	Valores Máximos LP 3656/96 (mg/Nm ³)
Cd	0,001	0,001	0,001	
Hg ⁻	0,013	0,014	0,018	
Tl	nd	nd	nd	
Be	nd	nd	nd	
SOMA GRUPO I	0,014	0,015	0,019	0,20
As	nd	nd	nd	
Co	nd	nd	nd	
Ni	nd	0,075	0,010	
Te	nd	nd	nd	
Se	0,001	0,001	0,001	
SOMA GRUPOS I E II	0,015	0,091	0,030	1,0
Sb	nd	nd	nd	
Pb	0,017	0,003	0,012	
Cr	0,009	0,030	0,029	
CN ⁻	nd	nd	nd	
F ⁻	1,643	3,073	2,195	
Cu	0,025	0,014	0,006	
Mn	0,789	0,804	0,500	
Pt	nd	nd	nd	
Pd	nd	nd	nd	
Rh	nd	nd	nd	
V	nd	nd	nd	
Sn	nd	nd	nd	
SOMA GRUPOS I, II E III	2,498	4,015	2,772	5,0

Legenda: nd - não detectado.

ANEXO 2 *Resultados das amostragens dos gases***TABELA 8 - Amostragem do processo de produção de clínquer, para determinação da concentração de Óxidos Metálicos, Enxofre; Fluoretos e Cloro Total.**

AMOSTRAGEM NO PROCESSO (kg/h) F # 6 - CCPRB					
Parâmetro	Óleo BPF 8A	Coque de Petróleo	Farinha Alimentada	Pó do Eletrofiltro	Clínquer Bruto
Na ₂ O	na	Nd	Nd	Nd	Nd
MgO	1,62	3,37	7650,71	721,77	14159,12
Al ₂ O ₃	0,46	79,26	5577,28	955,35	7571,10
SiO ₂	0,22	200,68	19290,81	1783,42	33380,32
P ₂ O ₅	na	Nd	Nd	Nd	Nd
SO ₃	43,09	209,11	249,34	48,56	2993,22
Cl	0,09	7,59	Nd	62,99	117,38
K ₂ O	na	Nd	564,29	76,11	1247,18
CaO	0,46	48,06	52255,79	4427,70	82034,88
TiO ₂	na	0,00	236,21	2,10	234,76
Cr ₂ O ₃	na	0,32	Nd	0,51	Nd
Mn	na	1,69	65,62	6,56	5,87
V	0,12	0,76	Nd	Nd	14,67
Fe ₂ O ₃	0,08	33,90	2401,51	392,38	na
Co	0,01	1,69	12,07	0,94	4,70
Ni ₂ O ₃	0,07	1,69	3,94	0,35	2,64
Cu ₂ O	0,01	1,69	7,48	0,45	3,67
ZnO	0,01	1,69	Nd	4,99	2,35
As ₂ O ₅	0,01	0,70	1,97	Nd	2,49
MoO ₃	na	na	na	na	na
SnO ₂	na	Nd	1,05	Nd	0,59
Sb ₂ O ₃	na	Nd	Nd	Nd	Nd
BaO	na	5,06	Nd	Nd	Nd
Hg ₂ O	na	0,84	Nd	1,01	Nd
Tl ₂ O ₃	na	Nd	4,72	1,01	Nd
PbO	na	0,49	6,30	0,25	Nd

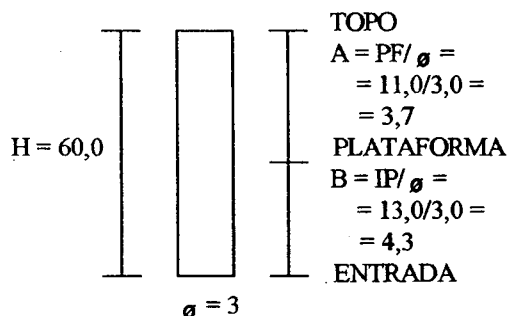
Legenda: nd - não detectado.

ANEXO 2 Resultados das amostragens dos gases
 Amostragens com queima de resíduos industriais como combustível alternativo

DESENHO ESQUEMÁTICO DO PONTO DE COLETA

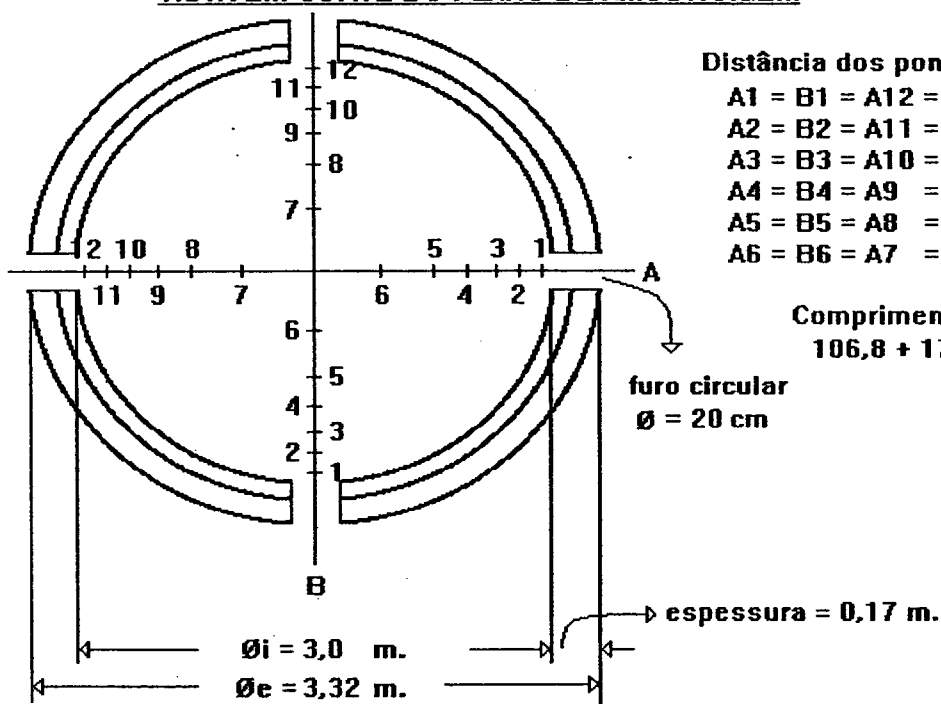
DADOS DA CHAMINÉ:

ALTURA: 60 metros
 DIÂMETRO: 3 metros
 DISTÂNCIA DA ENTRADA: 13 metros
 DISTÂNCIA DO TOPO: 11 metros
 N.º DE PONTOS DE COLETA: 24 unidades
 N.º DE DIÂMETROS: 2 unidades
 PONTOS POR DIÂMETRO: 12 unidades



DESENHO ESQUEMÁTICO DO PLANO DE AMOSTRAGEM

VISTA EM CORTE DO PLANO DE AMOSTRAGEM



ANEXO 2 Resultados das amostragens dos gases
 Amostragens com queima de resíduos industriais como combustível alternativo

TAB. 5 - Amostragem de Metais na chaminé do Forno de Clínquer # 06

Informações sobre as coletas em chaminé				
N.º da coleta / Norma BIF/EPA Data da Coleta	1ª coleta 28/08/98	2ª coleta 28/08/98	3ª coleta 28/08/98	S. 3.0
Duração da Coleta (min.)	60,00	60,00	60,00	≥ 60
Horário de Início (h.)	09:25	12:10	13:54	indef.
Horário de Término (h.)	11:35	14:17	16:04	Indef.
Volume do Gás Coletado (m ³)	1,24	1,23	1,28	≥ 1,200
Isocineticidade (%)	107,2	105,54	105,55	90 - 110

Características do Monitoramento			
N.º da coleta Data da Coleta	1ª coleta 28/08/98	2ª coleta 28/08/98	3ª coleta 28/08/98
Teor de Oxigênio (% vol.)	7,4	7,2	7,2
Temperatura dos Gases (°C)	126,6	126,9	127,7
Pressão no Duto (mm Hg)	682,1	684,4	686,9
Umidade dos Gases (% vol.)	17,39	17,02	17,17
Velocidade dos Gases (m/s)	13,64	13,37	13,75
Vazão Real (m ³ /h)	347,1 x 10 ³	340,4 x 10 ³	350,0 x 10 ³
Vazão Corrigida (Nm ³ /h)	175,8 x 10 ³	173,6 x 10 ³	178,2 x 10 ³
Alimentação do Forno			
N.º da coleta Data da Coleta	1ª coleta 28/08/98	2ª coleta 28/08/98	3ª coleta 28/08/98
Óleo Combustível BPF 8A (ton./h)	-	4,5	-
Coque de Petróleo (ton./h)	8,50	5,20	9,90
Mix de Resíduo (ton/h)	2,80	2,80	2,80
Produção do Moinho de Cru (ton./h)	100,1	100,0	100,2
Farinha (ton./h)	158,0	157,5	158,0

Legenda: indef. - indefinido;

ANEXO 2 Resultados das amostragens dos gases
 Amostragens com queima de resíduos industriais como combustível alternativo

TABELA 7 - Concentração (mg/Nm³) de metais, cianetos e fluoretos nos gases do Forno de Clínquer # 06

N.º da coleta Data da Coleta	1ª coleta 28/08/98	2ª coleta 28/08/98	3ª coleta 28/08/98	Valores Máximos LP 3656/96 (mg/Nm ³)
Cd	nd	nd	nd	
Hg ⁻	0,025	0,030	0,021	
Tl	nd	nd	nd	
SOMA GRUPO I	0,025	0,030	0,021	0,20
As	nd	nd	nd	
Co	nd	nd	nd	
Ni	0,076	0,021	0,013	
Te	nd	nd	nd	
Se	nd	nd	nd	
SOMA GRUPOS I E II	0,076	0,021	0,013	1,0
Sb	nd	nd	nd	
Pb	0,031	nd	0,025	
Cr	0,034	0,027	0,018	
CN ⁻	0,032	0,013	0,018	
F ⁻	1,673	1,154	1,679	
Cu	0,016	0,004	0,004	
Mn	0,024	0,011	0,013	
Pt	nd	nd	nd	
Pd	nd	nd	nd	
Rh	nd	nd	nd	
V	nd	nd	nd	
Sn	nd	nd	nd	
SOMA GRUPOS I, II E III	1,81	1,21	1,76 nd	

Legenda: nd - não detectado.

ANEXO 2 Resultados das amostragens dos gases
Amostragens da queima com combustíveis convencionais

TAB. 6 - Amostragem de Mercúrio na chaminé do Forno de Clínquer # 06

Informações sobre as coletas				
N.º da coleta / Norma Cetesb Data da Coleta	1ª coleta 29/08/98	2ª coleta 29/08/98	3ª coleta 29/08/98	M 101-A
Duração da Coleta (min.)	60,00	60,00	60,00	≥ 60
Horário de Início (h.)	10:25	12:11	14:06	indef.
Horário de Término (h.)	11:32	13:21	15:14	indef.
Volume do Gás Coletado (Nm ³)	0,892	0,910	0,929	≥ 0,850
Isocineticidade (%)	96,38	97,68	96,68	90 - 110
Principais Resultados				
N.º da coleta / Norma IAP Data da Coleta	1ª coleta 29/08/98	2ª coleta 29/08/98	3ª coleta 29/08/98	LP 3656/96
Concentração de Hg (mg/Nm ³)	0,024	0,029	0,022	$\Sigma \leq 0,2^2$
Taxa de Emissão de Hg (g/h)	4,078	4,962	3,885	Indef.

Características do Monitoramento			
N.º da coleta Data da Coleta	1ª coleta 29/08/98	2ª coleta 29/08/98	3ª coleta 29/08/98
Teor de Oxigênio (% vol.)	7,4	7,4	7,2
Temperatura dos Gases (°C)	128,6	129,5	127,8
Pressão no Duto (mm Hg)	683,6	683,6	685,8
Umidade dos Gases (% vol.)	17,57	17,77	18,01
Velocidade dos Gases (m/s)	13,25	13,41	13,77
Vazão Real (m ³ /h)	337,2 x 10 ³	341,3 x 10 ³	350,4 x 10 ³
Vazão Corrigida (Nm ³ /h)	169,9 x 10 ³	171,1 x 10 ³	176,6 x 10 ³
Alimentação do Forno			
N.º da coleta Data da Coleta	1ª coleta 29/08/98	2ª coleta 29/08/98	3ª coleta 29/08/98
Óleo Combustível BPF 8A (ton./h)	4,21	4,51	4,40
Coque de Petróleo (ton./h)	3,90	3,75	3,85
Mix de Resíduo (ton/h)	2,40	2,40	2,40
Produção do Moinho de Cru (ton./h)	100,7	100,8	100,7
Farinha (ton./h)	158,8	159,2	159,1

Legenda: indef. - indefinido;

ANEXO 2 Resultados das amostragens dos gases
 Amostragens da queima com combustíveis convencionais

TABELA 8 - Amostragem do processo de produção de clínquer, para determinação da concentração de Óxidos Metálicos, Enxofre; Fluoretos e Cloro Total.

AMOSTRAGEM NO PROCESSO (kg/h) F # 6 – CCPRB						
Parâmetro	Óleo BPF 8A	Coque de Petróleo	Mix resíduo	Farinha Alimentada	Pó do Eletrofiltro	Clínquer Bruto
Na ₂ O	na	nd	2,74	nd	nd	nd
MgO	2,32	nd	15,02	3908,36	937,56	9622,87
Al ₂ O ₃	0,66	0,60	25,89	2435,56	1264,00	4084,15
SiO ₂	0,31	0,71	100,11	9053,62	2562,11	18018,06
P ₂ O ₅	nd	nd	31,55	nd	nd	5676,48
SO ₃	61,60	75,00	49,72	134,53	64,08	1776,69
Cl	0,12	nd	7,17	411,24	76,19	125,60
K ₂ O	na	nd	1,23	650,33	112,21	824,53
CaO	0,66	0,31	36,79	58590,29	6196,63	57514,35
TiO ₂	nd	0,03	7,60	194,46	26,46	170,17
Cr ₂ O ₃	nd	0,01	1,36	nd	0,25	2,87
Mn	nd	nd	2,81	79,70	11,16	70,91
V	0,17	0,51	0,02	nd	nd	7,14
Fe ₂ O ₃	0,11	0,11	75,49	2563,07	679,56	2376,34
Co	0,01	nd	0,39	12,58	0,95	7,56
Ni ₂ O ₃	0,10	0,12	0,31	3,42	0,48	6,59
Cu ₂ O	0,01	0,00	0,15	5,51	0,74	4,99
ZnO	0,01	0,01	9,98	nd	0,45	6,23
As ₂ O ₅	0,01	0,00	0,32	1,83	nd	2,59
MoO ₃	nd	0,01	0,03	nd	nd	nd
SnO ₂	nd	nd	0,01	1,27	0,02	0,68
Sb ₂ O ₃	nd	nd	0,01	nd	nd	nd
BaO	nd	nd	0,66	nd	0,25	0,73
Hg ₂ O	1,37d	nd	0,05	nd	1,49	nd
Ti ₂ O ₃	nd	0,26	0,01	1,97	1,02	nd
PbO	nd	0,00	0,31	2,29	0,42	Nd

Legenda: nd - não detectado.

ANEXO 2 Resultados das amostragens dos gases
Amostragens da queima com combustíveis convencionais

TAB. 5 - Amostragem de Metais na chaminé do Forno de Clínquer # 06

Informações sobre as coletas em chaminé				
N.º da coleta / Norma BIF/EPA Data da Coleta	1ª coleta 01/09/98	2ª coleta 01/09/98	3ª coleta 01/09/98	S. 3.0
Duração da Coleta (min.)	60,00	60,00	60,00	> 60
Horário de Início (h.)	10:00	13:50	16:34	---
Horário de Término (h.)	11:14	15:06	17:43	---
Volume do Gás Coletado (m ³)	1,211	1,211	1,197	> 1,200
Isocineticidade (%)	104,0	104,9	105,6	90 - 110

Características do Monitoramento			
N.º da coleta Data da Coleta	1ª coleta 01/09/98	2ª coleta 01/09/98	3ª coleta 01/09/98
Teor de Oxigênio (% vol.)	6,4	6,4	6,2
Temperatura dos Gases (°C)	0,989	0,978	0,970
Pressão no Duto (mm Hg)	686,0	685,9	683,7
Umidade dos Gases (% vol.)	16,72	16,24	17,12
Velocidade dos Gases (m/s)	13,45	13,15	13,06
Vazão Real (m ³ /h)	347,1 x 10 ³	340,4 x 10 ³	350,0 x 10 ³
Vazão Corrigida (Nm ³ /h)	175,8 x 10 ³	173,6 x 10 ³	178,2 x 10 ³
Alimentação do Forno			
N.º da coleta Data da Coleta	1ª coleta 01/09/98	2ª coleta 01/09/98	3ª coleta 01/09/98
Óleo Combustível BPF 8A (ton./h)	4,5	4,5	-
Coque de Petróleo (ton./h)	5,20	5,20	9,90
Produção do Moinho de Cru (ton./h)	225	228	-
Farinha (ton./h)	183	183	173
Produção de Clínquer (ton./h)	101,7	101,5	101,9

Legenda: indef. - indefinido;

ANEXO 2 Resultados das amostragens dos gases

TAB. 6 - Amostragem de Mercúrio na chaminé do Forno de Clínquer # 06

Informações sobre as coletas				
N.º da coleta / Norma Cetesb	1ª coleta	2ª coleta	3ª coleta	M 101-A
Data da Coleta	02/09/98	02/09/98	02/09/98	
Duração da Coleta (min.)	60,00	60,00	60,00	≥ 60
Horário de Início (h.)	12:25	13:56	15:18	—
Horário de Término (h.)	13:35	15:07	16:29	—
Volume do Gás Coletado (Nm ³)	0,9802	0,9897	0,9911	≥ 0,850
Isocineticidade (%)	105,7	103,0	103,9	90 - 110
Principais Resultados				
N.º da coleta / Norma IAP	1ª coleta	2ª coleta	3ª coleta	LP 3656/96
Data da Coleta	02/09/98	02/09/98	02/09/98	
Concentração de Hg (mg/Nm ³)	0,013	0,014	0,018	Σ < 0,2 ¹
Taxa de Emissão de Hg (g/h)	2,166	2,558	3,224	—

Características do Monitoramento			
N.º da coleta	1ª coleta	2ª coleta	3ª coleta
Data da Coleta	02/09/98	02/09/98	02/09/98
Teor de Oxigênio (% vol.)	6,4	6,4	6,2
Temperatura dos Gases (°C)	0,980	0,989	0,991
Pressão no Duto (mm Hg)	685,2	683,7	683,7
Umidade dos Gases (% vol.)	17,75	16,23	17,34
Velocidade dos Gases (m/s)	13,25	13,47	13,52
Vazão Real (m ³ /h)	337,1 x 10 ³	342,7 x 10 ³	344,2 x 10 ³
Vazão Corrigida (Nm ³ /h)	170,4 x 10 ³	176,5 x 10 ³	175,3 x 10 ³
Alimentação do Forno			
N.º da coleta	1ª coleta	2ª coleta	3ª coleta
Data da Coleta	02/09/98	02/09/98	02/09/98
Oleo Combustível BPF 8A (ton./h)			
Coque de Petróleo (ton./h)	10,25	10,1	10,2
Produção do Moinho de Cru (ton./h)	221	220	210
Farinha (ton./h)	180	178	180
Produção de Clínquer (ton./h)	100,2	101,0	101,0

Legenda: indef. - indefinido;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Avaliação crítica das normas de co-processamento de resíduos em fornos de clínquer.** São Paulo, 1997.
- BHATTY, J. I. E WEST, P.B. **Interaction of heavy metals in Portland Cement stabilized waste systems: effects on paste hydration.** *In: Emerging technologies symposium on cement and concrete in the global environment, 03-1993, Chicago.* Skokie (Illinois): Portland Cement Association Ed., 13p., 1993.
- BHATTY, J. I. **Role of minor elements in cement manufacture and use.** Skokie (Illinois): Portland Cement Association Ed., rapport R&D serial N°109T, 40p., 1995.
- BOARDER, R.W.F. **The benefits of alternative fuels.** CASTLE CEMENT, UK, The Cement Environmental Yearbook, p.99-104, 1997.
- BOILERS AND INDUSTRIAL FURNACES. **Standards for the management of specific hazardous waste and specific types of hazardous waste management facilities** : Subpart H – hazardous waste burned in boilers and industrial furnaces, p. 32-39, 1997.
- BOLWERK, Von R. **Official environmental protection requirements when using alternative fuels and industrial residues in cement rotary tube kilns.** Münster. Deutschland. VDZ KONGRESS. Düsseldorf, Germany, p.519-524, 1993.
- BRITISH CEMENT ASSOCIATION. **Cement kiln dust.** UK. The Cement Environmental Yearbook, 54p., 1997^a.
- BRITISH CEMENT ASSOCIATION. **Factors affecting precipitator performance.** UK. The Cement Environmental Yearbook, p.48-49, 1997^b.
- BRITISH CEMENT ASSOCIATION. **Prevention and abatement of NO_x emissions.** UK. The Cement Environmental Yearbook, p.118-124, 1997^c.
- CERON, C. **Introdução à técnica de análise por espectrometria de RX fluorescente** - Votorantim, 90p, 1988.
- CIMENTO ITAÚ **Manual técnico: cimento, cal e argamassas** – Cimento Itaú, 1995.
- COLUCCI, M.; EPSTEIN, P.; BARTLEY, B. **A comparison of metal and organic concentrations in cement and clinker made with fossil fuels to cement and clinker made with waste derived fuels.** *Emerging Technologies Symposium on Cement and Concrete in the Global Environment.*, Chicago – Illinois - Portland Cement Association, p.1-20, 1993.
- DENYER, L. **Princípios, Experiências e Tendências da normalização do co-processamento nos E.U.A.** USEPA, Tendências e experiências o co-

- processamento em fornos de produção de clínquer – WORKSHOP INTERNACIONAL, ABCP. p.1-12, 1998.
- DESAZARS DE MONTGAILHARD, J.; CHAHINE, G. **Incinération des déchets industriels en cimenteries**. Le Progrés Technique, N°3, p.42-48, 1990.
- ELEX, A. G. **Electrostatic precipitators offer proven technology**. BRITISH CEMENT ASSOCIATION, p.60-61, 1997.
- FAUVEAU, P. **Waste not, want not**. L'ASSOCIATION TECHNIQUE DE L'INDUSTRIE DES LIANTS HYDRAULIQUES, FRANCE. The Cement Environmental Yearbook, p.163-169, 1997.
- FORSTER, H. **Processo de fabricação de cimento. indústria de cimento: fabricação, co-processamento e meio ambiente**. ABCP, FEEMA. Rio de Janeiro. p.21-55, 1995.
- GERGER, Von W. **Experience with specialized control techniques when using secondary materials**. Gmunden. Österreich, VDZ KONGRESS. Düsseldorf, Germany, p.51-57, 1993.
- GOSSMAN, D. **Comparison of metal emission from cement kilns utilizing hazardous waste fuels with commercial hazardous waste incinerators**. Rock Products, 29th International Cement Seminar Proceedings, p.159-168, 1988.
- HOLDERBANK. **Clinker, Burning Behaviour of Heavy Metals**. Materials Technology, p.171-205, 1998^a.
- HOLDERBANK. **Use of alternative fuels, Process Technology**, Holderbank Management & Consulting, p.319-350, 1993^b.
- HUHTA, R. S. **Waste as a Fuel: A Survey report**. ROCK PRODUCTS, Chicago, Illinois, USA, p.92-100, 1990.
- KAMM, K. **Le comportement à l'évaporation et à la condensation du thallium dans le circuit interne d'un four de cimenterie à précalcinateur**. *Zement-Kalk-Gips*, V.38, N°9, p.324-329, 1985.
- KELLY, K. e., **Is Burning Waste Hazardous to Health?**, Rock Products, Chicago Illinois, USA, p. 32, 1992.
- KHADILKAR, S. A.; KRISHNAN, N. A.; GHOSH. D.; PAGE C, H. and CHATTERJEE. **Kiln Dust Characteristics from high ash coal fires kilns of different processes**. The Associated Cement Companies Ltd., Bombay, India, p.817-827, 1992.
- KIHARA, Y. **Microestrutura e textura do Clínquer Portland**. *Indústria e Cimento: Fabricação, Co-processamento e Meio Ambiente*. ABCP, FEEMA. Rio de Janeiro, p.235-265, 1995.

- KIRCHARTZ, B. **Removal of trace elements in the clinker burning process.** VDZ KONGRESS. Düsseldorf, Germany. Düsseldorf. Deutschland, p.570-573, 1993.
- KIRCHNER, G. **Behaviour of heavy metals during cement clinquer burning.** Zement-Kalk-Gips, V. 39, Nº12, p.368-369, 1986.
- KIRSCH, J. **Reducing environmental pollution by using secondary fuels.** Wiesbaden-Amöneburg. Zement-Kalk-Gips, Nº2, p.605-610, 1991.
- KRCMAR, W.; LINNER, B.; WEISWEILLER, W. **Investigation into the behavior of trace elements during clinker burning in a rotary kiln system with grate preheater.** Zement-Kalk-Gips, V.47, Nº10, p.335-339, 1994.
- KRISHNAN, N. A. et al. **Trace element balances in kiln system of a few Indian Cement Plants.** In: *Proceedings of the 9th international congress of cement chemistry. New Delhi, India*, p.67-73, 1992.
- KUHLMANN, K. **Product eco-balance – a method for complete assessment of, for example, building product made of cement and concrete.** *Research Institute of the Cement Industry*, VDZ KONGRESS. Düsseldorf, Germany, p.25-30, 1993.
- LAWTON, J. **The European cement industry's approach to environmental protection.** VDZ KONGRESS. Düsseldorf, Germany. Brüssel. Belgien, p.578-586, 1993.
- LEMARCHAND, D. **Experiência do gerenciamento de resíduos para o co-processamento.** TERIS, França, Tendências e experiências o co-processamento em fornos de produção de clínquer – WORKSHOP INTERNACIONAL, ABCP, p.13-18, 1998.
- LJUNG, A.; NORDIN, A. **Theoretical feasibility for ecological biomass ash recirculation: chemical equilibrium behavior of nutrient elements and heavy metals during combustion,** *Environmental Science & Technology*, vol. 31, Nº 9, p.1499-2503, 1997.
- LOCHER, F. W. **Development of environmental protection in the cement industry.** ZKG, Nº5, p.112-117, 1989.
- MACINTYRE, A. J. **Ventilação industrial e controle de poluição.** Editora Ganabara, São Paulo, 403p., 1986.
- MAËS, M. **La maîtrise des déchets industriels.** Paris: Johannet, 1986. 453p.
- MONTEIRO, P. J. M.; MEHTA, P. K. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais.** São Paulo, PINI, 1994. p.560-573.

- MOORE, J. E. **Co-processamento de insumos alternativos na indústria de cimento: fabricação, co-processamento e meio ambiente** – Anais do Ciclo de Conferências. ABCP-FEEMA, p.127-152, 1995.
- NBR 10 004. **Resíduos sólidos: classificação**. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Sistema Nacional de Meterologia, Normalização e Qualidade Industrial, 63p., 1987.
- NBR 10 007. **Amostragem de resíduos: procedimentos**. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Sistema Nacional de Meterologia, Normalização e Qualidade Industrial, 25p., 1987.
- NBR 5 732 **Cimento Portland Comum**. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Sistema Nacional de Meterologia, Normalização e Qualidade Industrial, 4p, 1980.
- NIEVOLL, J. **Friendly alternatives**. VEITSCH-RADEX, Austria. The Cement Environmental Yearbook, p.139-142, 1997.
- OBOURG **La valorisation de résidus par Obourg: Une contribution à la protection de l'environnement et au développement durable**. 30p., 1997.
- OBOURG **Total quality in waste treatment cement and building industry potential**. JPD. oct. p.1-21, 1994.
- PAGE, C. H.; AHLUWALLA, S. C. **Effect of low grade fuels, combustible waste and non-traditional raw materials**. 9th *International Congress on the Chemistry of Cement* – New Delhi, India, p.83-122, 1992.
- PAULI, F. **Transporte por banda, dosificación y combustion de combustibles sólidos alternativos**. WORLD CEMENT, Julho 98, p.105-107, 1998.
- PERSHING, D. W. **An Evaluation of emissions from cement kilns co-fired with hazardous wastes** Dean – College of Engineering University of Utah– United States, p.53-72, 1993.
- PORTLAND CEMENT ASSOCIATION **An analysis of selected trace metals in cement and kiln dust. Skokie (Illinois)**: Portland Cement Association Ed., rapport R&D serial N°1915, 51p.,1992.
- RELATÓRIO DE IMPACTO AMBIENTAL **Relatório de Impacto Ambiental da atividade de co-processamento de resíduos industriais a ser realizada em fornos de produção de clínquer na Fábrica de Cimento Portland Rio Branco, PR**. Ambiência Engenharia de Recursos Humanos Ltda, Rio Branco do Sul, PR, V.I, p.1-81, 1995.
- RIBEIRO, V. N. **Controle de emissões da indústria de cimento e tendências de normalização**. ECOENG, Workshop Contec: Co-processamento, Rio de Janeiro, 8p., 1996.

- SEEBACH, M.; TOMPKINS, B. **Metal emissions are predictable.** ROCK PRODUTCS. April, p.31-35., 1991.
- SERCLÉRAT, I. **Les métaus traces dans le clinker de Ciment Portland: rétention dans le mortiers et entégration dans les hydrates de ciment.** Thèse Doctorat: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1996. 235p.
- SILVA, R. J., CARVALHO, V. O.; MENON, G. J. **Aplicação das técnicas de otimização no co-processamento de resíduos em fornos rotativos de fábricas de cimento.** DME – Instituto de Engenharia Mecânica, Escola Federal de Engenharia de Itajubá. Itajubá, MG, 8p., 1997.
- SOARES, S. R. **Análise simplificada de ciclo de vida de produtos.** SAE, São Paulo, 7p., 1996.
- SOARES, S. R. **Conception et evaluaton d'un systeme a base de connaissances pour l'elimination de dechets.** Thèse Doctorat: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1994. 193p.
- SPRUNG, S. **Trace elements – Concentration build-up and measures for reduction** – Research Institute of Cement Industry – Düsseldorf – ZKZ, nº5/88, p.251-257, 1988.
- SPRUNG, S.; RECHENBERG, W. **Reactions of lead and zinc in cement manufacture.** *Research Institute of the Cement Industry – Düsseldorf, ZKG*, nº 10/83, p.539-548, 1983.
- SPRUNG, S.; RECHENBERG, W. **Levels of heavy metals in clinker and cement.** *VDZ KONGRESS. Düsseldorf, Düsseldorf. Deutschland*, p.21-130, 1993.
- SPRUNG, S.; RECHENBERG, W.; BACHMANN, G. **Environmental compatibility of cement.** Research Institute of Cement Industry, Düsseldorf, Germany. *Progress in Cement and Concrete – Energy Conservation and Environmental Control in Cement Industry . V.2, Part I, New Delhi, India*, p.435-505, 1992.
- UCHIKAWA, H.; OBANA, H. **Ecocemento – la frontera de reciclado de los componentes de los desechos urbanos,** Chichibu Onoda Cement Corporation, Japón – WORD CEMENT, nov, p.3-34, 1995.
- VLÁSSOV, D. **Combustíveis, combustão e câmaras de combustão,** IEL – FIEP – SEBRAE – Departamento de Energia, 83p., 1998.
- VOGEL, G. A. et al. **Incinerator and cement kiln capacity for Harzardous Waste Treatment, Nuclear and Chemical Waste Management,** New York, USA, V.7, N°1, p.53-57, 1987.

WEISWEILLER, W.; DALLIBOR, W.; LUECK, M. P. **Blei-, Cadmium - und Thallium-Bilanzeneiner Zementofenanlage mit Rostvorwärmung bei erhöhter Chloridzufuhr.** *Zement-Kalk-Gips*, V.40, N°11, p.571-573, 1987.

XELLER, H. et al. **Measuring and processing environmentally relevant data.** Heidelberg Cement Company, Heidelberg, Germany. **PROGRESS IN CEMENT AND CONCRETE – ENERGY CONSERVATION AND ENVIRONMENTAL CONTROL IN CEMENT INDUSTRY**, V.2, Part I, New Delhi – India, p.360-383, 1993.

YADAV, S. B. **Pollution control techniques in cement industry**, National Council for Cement and Building Materials, New Delhi, India, p. 879-911, 1992.