**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS MENORES NO
PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CLÍNQUER PORTLAND**

Paulo Eduardo Solak Sato

Orientador: Prof. Dr. Yushiro Kihara

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

**SÃO PAULO
2004**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS MENORES NO PROCESSO DE
FABRICAÇÃO DE CLÍNQUER PORTLAND**

PAULO EDUARDO SOLAK SATO

Orientador: Prof. Dr. Yushiro Kihara

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

Nome	Assinatura
Presidente: Prof. Dr. Yushiro Kihara
Examinadores: Prof. Dr. Cláudio Sbrighi Neto
Prof. Dr. Fabio Ramos Dias de Andrade

SÃO PAULO
2004

Paulo Eduardo Solak Sato

DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS MENORES NO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CLÍNQUER PORTLAND

Tese apresentada ao Departamento de Mineralogia
e Geotectônica do Instituto de Geociências da
Universidade de São Paulo, para obtenção do
Título de Mestre.

Área de Conhecimento: **Mineralogia Aplicada**

DEDALUS - Acervo - IGC

30900015201

Orientador: Prof. Dr. Yushiro Kihara

SÃO PAULO

2004

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Dr. Yushiro Kihara pelo grande apoio, não somente profissional como pessoal, pela paciência e dedicação ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Fábio Ramos de Andrade Dias pela ajuda importantíssima na conclusão deste estudo.

Aos geólogos da ABCP Vagner Maríngolo, Marcelo Pecchio, Arnaldo Battagin, Sérgio Centurione, aos Engenheiros Armando Morgado, Antônia Jadranka Suto e aos técnicos Chiquinho e Edson pelas explicações em campo sobre coleta de gases de emissão em chaminé de forno.

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil

Ao engenheiro Luís Carlos Busato e Milton Cecílio dos Santos pelo interesse e apoio neste trabalho.

Aos professores deste instituto, principalmente aos Profs. Drs. Valdecir Janasi e Silvio Vlach.

À Ana Paula, Magali e Tadeu da Seção de Pós-graduação.

Aos colegas deste instituto pela força e apoio, em especial aos Doutorandos Fernando Camargo, Rafael Hernandez (Apum tem pedrinhas, muitas pedrinhas....), Tatiana Benevides e Lucelene Martins do Departamento de Mineralogia e Geotectônica.

Aos Engenheiros de Minas Luis Pignatari e Tetsuo Oishi da Produtiva Geologia e Engenharia Mineral pelo apoio e incentivo inicial para a realização deste trabalho.

Finalmente, gostaria de agradecer a minha querida mãe, meu pai (que lá de cima torce por mim) e meu irmão Marcos pelo incentivo e por entender o motivo de eu estar enclausurado em meu quarto!!! "Sai da toca, mané!!!"

Aos meus pais
Paulo (*que lá de cima me protege*) e Maria,
ao meu irmão Marcos e à minha querida Nathália

SUMÁRIO

Resumo	i
Abstract	iii
1. Introdução	1
2. Objetivos	2
3. Metodologia	3
3.1. Amostragem	3
3.1.1. Farinhas, Combustíveis, Resíduos e Clínqueres Portland	4
3.1.2. Emissões de Gases e Particulados	4
3.2. Análise Química	7
3.2.1. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X	7
3.2.2. Espectrofotometria de Absorção Atômica	8
4. Processo de Fabricação de Clínquer Portland	11
4.1. A Indústria de Cimento	11
4.2. Tipos de Cimento Portland	14
4.3. Matérias-Primas	15
4.3.1. Parâmetros Químicos	17
4.3.2. Parâmetros Mineralógicos	20
4.3.3. Parâmetros Físicos	20
4.4. Processo de Clínquerização	21
5. O Clínquer Portland	25
5.1. Mineralogia do Clínquer Portland	25
6. Co-processamento de Resíduos em Fornos de Cimento	31
6.1. Histórico do Co-processamento	33
6.2. Aditivos e Resíduos Co-processáveis	36
6.3. Conceitos, Classificação e Regulamentações	37
6.4. Sistema Forno como Meio Alternativo de Destruição de Resíduos	43
7. Influência dos Metais no Cimento	47
7.1. Conceitos e Definições	47
7.2. Fontes dos Elementos Menores	48
7.3. Influência dos Elementos Menores no Forno e no Cimento	50
7.4. Influência dos Elementos Menores no Meio Ambiente e na Saúde	56
8. Emissões em Fornos de Cimento	63
8.1. Mecanismos e Natureza das emissões Gasosas e Sólidas	63
8.2. Conformidade das emissões à Legislação Ambiental	65
9. Resultados	67
9.1. Emissões Gasosas e Material Particulado	67

9.2.	Composição Química do Clínquer Portland e Materiais Associados	73
9.2.1.	Elementos Maiores	73
9.2.2.	Elementos Menores	80
9.2.2.1.	Combustíveis	82
9.2.2.2.	Farinhas	83
9.2.2.3.	Clínqueres não co-processados	85
9.2.2.4.	Clínqueres co-processados	85
9.2.2.5.	Pó de Eletrofiltro	86
9.3.	Comparativo entre a Diretriz Suíça e os clínqueres analisados	88
9.4.	Cálculo do balanço de Massa	90
9.5.	Spiderdiagramas: Análise da Distribuição de Elementos Menores	92
10.	Discussão dos Resultados	101
10.1.	Balanço de Massas	101
10.2.	Monitoramento dos Elementos Menores no Clínquer Portland	102
11.	Considerações Finais	104
12.	Bibliografia	107

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Relação das amostras coletadas	3
Tabela 2 – Condições instrumentais do espectrômetro de fluorescência de Raios-X Rigaku, mod. 2000	8
Tabela 3 – Maiores produtores mundiais (2003)	11
Tabela 4 – Maiores consumidores mundiais (2003)	12
Tabela 5 – Tipos de cimentos Portland produzidos no Brasil	14
Tabela 6 – Pilha de pré-homogeneização baseada em quatro componentes	16
Tabela 7 – Principais parâmetros químicos utilizados na indústria brasileira	18
Tabela 8 – Reações na formação de clínquer Portland	23
Tabela 9 – Variações polimórficas da alita	26
Tabela 10 – Fornos de cimento no Brasil com licença para co-processar	35
Tabela 11 – Tipos de resíduos utilizados em cimenteira	36
Tabela 12 – Valores padrão para poluentes no clínquer e no cimento	43
Tabela 13 – Correlação entre os elementos químicos e suas fontes no resíduo	49
Tabela 14 – Teor de cromo total e solúvel em alguns cimentos brasileiros	59
Tabela 15 – Fontes e efeitos na saúde de alguns metais	62
Tabela 16 – Fontes e locais de formação de poluentes gasosos no sistema forno	64
Tabela 17 – Limites Máximos de emissão (CONAMA 264/99)	65
Tabela 18 – Emissões das fábricas x CONAMA 264/99	68
Tabela 19 – Análise química dos elementos maiores nos clínqueres estudados (% em peso)	74
Tabela 20 – Localização e características das fábricas estudadas	81
Tabela 21 – Análises químicas de diferentes tipos de combustíveis utilizados nas indústrias de cimentos nacionais	82
Tabela 22 – Análise química de farinhas de fábricas que não utilizam o co-processamento	83
Tabela 23 – Análise química de farinhas de fábricas que utilizam o co-processamento	84
Tabela 24 – Análise química de clínqueres não co-processados	85
Tabela 25 – Análise química de clínqueres co-processados	86
Tabela 26 – Análise química em pó de eletrofiltro de fábricas que não utilizam o co-processamento	87
Tabela 27 – Análise química em pó de eletrofiltro de fábricas que utilizam o co-processamento	88
Tabela 28 – Comparativo entre a Diretriz Sulça e os clínqueres estudados	89
Tabela 29 – Balanço de massa de elementos menores	92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Localização das fábricas de cimento no Brasil	13
Figura 2 – Esquema de fabricação de cimento portland	15
Figura 3 – Esquema de forno mostrando as variações das fases minerais em relação à temperatura na formação do clínquer portland	24
Figura 4 – Fases polimórfica da belita	27
Figura 5 – Viscosidade do líquido contra relação catiônica carga/raio (seta $\Leftarrow$) e contra a energia de ligação entre cátion e oxigênio (seta $\Rightarrow$)	56
Figura 6 – Emissões de HCl x Limite CONAMA	69
Figura 7 – Emissões de HF x Limite CONAMA	69
Figura 8 – Emissões de MP x Limite CONAMA	70
Figura 9 – Emissões de Hg x Limite CONAMA	70
Figura 10 – Emissões de Pb x Limite CONAMA	71
Figura 11 – Emissões de Cd x Limite CONAMA	71
Figura 12 – Emissões de Ti x Limite CONAMA	72
Figura 13 – Emissões de (As+Be+Co+Ni+Se+Te) x Limite CONAMA	72
Figura 14 – Emissões de (As+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+Se+Sn+Te+Zn) x CONAMA	73
Figura 15 – Variação do CaO (% em peso) nos clínqueres estudados	77
Figura 16 – Variação do SiO ₂ (% em peso) nos clínqueres estudados	77
Figura 17 – Variação do Al ₂ O ₃ (% em peso) nos clínqueres analisados	78
Figura 18 – Variação do Fe ₂ O ₃ (% em peso) nos clínqueres analisados	78
Figura 19 – Variação do SO ₃ (% em peso) nos clínqueres analisados	79
Figura 20 – Variação do MgO (% em peso) nos clínqueres analisados	79
Figura 21 – Variação do K ₂ O (% em peso) nos clínqueres analisados	80
Figura 22 – Variação na abundância de elementos traços em amostras de farinha, pó de eletrofiltro e clínqueres co-processados e não co-processados, em relação ao valor de referência	94
Figura 23 a – Distribuição de elementos traços nas amostras de clínqueres não co-processados	94
Figura 23 b – Distribuição de elementos traços nas amostras de clínqueres co-processados	95
Figura 24 – Composição do pó de eletrofiltro	99
Figura 25 – Composição das amostras de farinhas	99
Figura 26 – Composição dos elementos traços em combustíveis	100

ÍNDICE DE FOTOS

Foto 1 – Sonda utilizada em coleta de gases em chaminé do forno de clínquer	6
Foto 2 – Caixa com filtro e "impingers"	6
Foto 3 – Pilha de pré-homogeneização de matérias-primas	17
Fotomicrografia 1 – Fases mineralógicas do clínquer Portland, observam cristais subidiomórficos de alita (A) e cristais arredondados dispersos de belita (B)	30

ANEXO 1 – Planilhas de Cálculo de Balanço de Massa

Resumo

O presente trabalho visou entender o comportamento da distribuição dos elementos menores em alguns fornos de cimento no Brasil, através de rastreamento de elementos menores nas matérias-primas, combustíveis, resíduos co-processados, emissões gasosas e clínquer portland.

A importância deste estudo visa contribuir para um melhor entendimento do impacto no processo e na qualidade ambiental, decorrente do acréscimo de elementos menores, incluindo metais, no processo industrial de fabricação de clínquer portland com a utilização de co-processamento de resíduos.

O clínquer portland é o produto resultante da sinterização da farinha a aproximadamente 1450°C. A sinterização é um processo onde ocorre uma série de reações químicas no estado sólido, na presença de uma fase líquida, dentro de um ambiente oxidante com parâmetros termodinâmicos controlados.

O co-processamento é um termo usado para a incineração de resíduos industriais em fornos de cimento portland, permitindo a substituição de uma parte do combustível fóssil por resíduos com poder calorífico, tais como pneus, tintas, vernizes e solventes. A combustão destes materiais pode implicar no aumento do nível de elementos menores no sistema forno, sendo que alguns deles de grande preocupação ambiental, tais como os metais pesados de alta volatilidade como o chumbo e cádmio, por exemplo.

A pesquisa foi realizada a partir de amostras de matéria primas, combustíveis, clínquer portland e resíduos coletados em 8 plantas de cimento, instaladas em 5 estados brasileiros, com foco na distribuição e concentração de elementos menores. Paralelamente foram estudadas as emissões de 4 plantas de cimento.

Os estudos de balanço de massa foram comprometidos por divergências e incertezas decorrentes do procedimento de amostragem, da complexidade do mecanismo de volatilização, precipitação e incorporação dos elementos e dispersão analítica.

O grau de volatilização dos elementos menores e a natureza dos combustíveis e resíduos co-processados têm forte impacto no aporte de elementos menores na composição, desempenho e qualidade ambiental do clínquer. A diferente origem dos materiais carbonáticos utilizados não imprime características micro-químicas regionais e geológicas especiais.

Abstract

The present study aims to understand the distribution of trace elements in some Brazilian portland clinker kilns, based on chemical analysis of raw materials, fuels, co-fired wastes, gaseous emissions and clinkers.

This study is a contribution to the understanding of the impact of the trace elements input in the production of portland clinker with co-firing of industrial wastes, with emphasis on the environmental control of industrial processes.

Portland clinker results from the sinterization of the raw materials at aprox. 1450°C. In this process, several solid state reactions take place in the presence of a liquid phase, in a highly oxidative environment under thermodynamically controlled conditions.

The term "co-firing" refers to the incineration of industrial wastes in portland clinker kilns, a process in which fossil fuels are in part substituted by wastes with some calorific potential, such as tires, paints and thinners. Burning of such materials tends to enhance the levels of trace elements in the kiln system, while some of these elements are environmentally dangerous, such as the volatile heavy metals lead and cadmium.

We analysed samples of raw materials, fuels, clinkers and wastes from 8 cement plants, in 5 Brazilian States, emphasizing trace elements concentrations. Additionally, 4 samples of gaseous emissions of cement plants have been analysed.

The attempts to calculate a mass balance were hindered by uncertainties regarding sampling procedures, complexity of volatilization, precipitation and incorporation mechanisms, and analytical errors.

The degree of volatilization of the elements, together with the composition of fuels and co-fired wastes strongly enhances the input of trace elements in the composition of the clinker, therefore affecting its environmental quality. The different types and sources of carbonates present in the raw meal do not affect the trace element composition of the clinker to such a large extent.

1. Introdução

A fabricação de clínquer Portland é composta por uma série de etapas que se inicia pela britagem e moagem de matérias-primas, resultando num produto de granulometria fina, denominado farinha. O clínquer Portland é o produto resultante da sinterização da farinha a aproximadamente 1450°C. A sinterização é um processo onde ocorre uma série de reações químicas no estado sólido, na presença de uma fase líquida, dentro de um ambiente oxidante com parâmetros termodinâmicos controlados.

Embora os principais constituintes químicos do clínquer Portland sejam o cálcio, alumínio, silício e ferro, os elementos menores, incluindo os metais pesados, podem ser incorporados na estrutura das fases cristalinas do clínquer Portland. Desta forma, dependendo da quantidade, tipo de elemento, volatilidade e condições operacionais do forno, os elementos menores podem ficar retidos no clínquer, influenciando nas propriedades do cimento, ou podem sair do sistema forno através das emissões gasosas.

Os elementos menores são introduzidos no forno pelas matérias-primas e combustíveis. Uma fonte secundária, porém importante, são os resíduos industriais utilizados no co-processamento, pois não raro apresentam teores elevados de elementos menores que ocorrem em concentrações muito baixas ou nulas nas matérias-primas naturais convencionais.

O co-processamento é um termo usado para a incineração de resíduos industriais em fornos de clínquer Portland, um procedimento que vem tendo utilização crescente na indústria cimenteira. Esta técnica permite substituir parte do combustível fóssil por resíduos com poder calorífico, tais como pneus, tintas, vernizes e solventes. A combustão destes materiais causa um aporte de elementos menores na composição do clínquer, podendo alterar suas propriedades. Este processo já é uma realidade nas indústrias cimenteiras do Brasil e estudos demonstram que os fornos de cimento são equipamentos ideais para a destruição térmica de certos resíduos, agregando valores a estes, diminuindo o uso de combustíveis fósseis, aumentando a vida útil de recursos

não renováveis, fazendo o uso da capacidade de captar e reter elementos de preocupação ambiental na microestrutura do clínquer.

As primeiras experiências com o co-processamento foram realizadas com sucesso na década de 1970, no Canadá. No Brasil, esta técnica começou a ser implantada na década de 1990, no Estado de São Paulo, estendendo-se posteriormente para o Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul e Minas Gerais.

O co-processamento deve ser implantado de modo criterioso, avaliando as influências que irá causar no produto final e na sustentabilidade ambiental das fábricas de cimento. O presente trabalho tem como finalidade a avaliação da tendência da distribuição de elementos menores no sistema forno, baseada em coletas controladas de farinhas, clínqueres e emissões em indústrias cimenteiras.

2. Objetivos

O presente estudo visou entender o comportamento da distribuição dos elementos menores em alguns fornos de clínquer, através de um balanço de massa, que considera a entrada e saída dos elementos no sistema forno, obtidos através de amostragem de emissões, bem como por rastreamento de elementos menores nas matérias-primas, combustíveis, resíduos co-processados, pós de eletrofiltros e clínqueres Portland.

Foram realizadas coletas de materiais de entrada (farinha e combustível) e de saída (clínquer, emissões e pó de eletrofiltro) de fornos rotativos de clínquer. Para as análises químicas dos materiais, foram utilizadas as técnicas de espectrometria de fluorescência de raios-x e espectrofotometria de absorção atômica.

A importância deste estudo visou à compreensão do comportamento dos elementos menores no processo industrial, contribuindo para um melhor entendimento do impacto

do co-processamento de resíduos em fornos de cimento e na qualidade ambiental do clínquer Portland, decorrente do acréscimo de metais.

3. Metodologia

3.1. Amostragem

O objetivo da amostragem foi correlacionar os materiais de entrada e saída do sistema forno no mesmo dia em que estava sendo realizada a coleta de emissão da chaminé, visando o cálculo do balanço de massa dos metais.

Foram coletadas amostras de farinhas, combustíveis e clínqueres Portland de 8 (unidades) plantas de cimento, instaladas em 5 estados brasileiros, sendo 1 da Paraíba (PB), 3 de São Paulo (SP), 2 de Minas Gerais (MG), 1 do Rio de Janeiro (RJ) e 1 de Mato Grosso do Sul (MS).

A tabela 1 apresenta a relação de amostras coletadas com as devidas localizações.

Tabela 1 – Relação de amostras coletadas

Fábrica	Estado	Co-processando	Relação de amostras
A	MG	Não	Farinha, clínquer, pó de eletrofiltro
B	MS	Não	Farinha, clínquer, pó de eletrofiltro e emissões
C	MG	Não	Farinha, clínquer e emissões
D	SP	Não	Farinha, clínquer, pó de eletrofiltro e emissões
E	SP	Sim	Farinha, clínquer, pó de eletrofiltro e emissões
F	RJ	Sim	Clínquer
G (1)	PB	Sim	Farinha, clínquer, pó de eletrofiltro
G (2)	PB	Sim	Farinha, clínquer, pó de eletrofiltro
H	SP	Sim	Clínquer

(1) Teste de queima – pneu; (2) Teste de queima RGC

3.1.1. Farinhas, Combustíveis, Resíduos e Clínqueres Portland

As amostras de farinha representam a amostra diária da alimentação do forno de clínquer. A cada 2 horas são coletados cerca de 5 Kg de amostra, a qual é homogeneizada e quarteada. No fechamento da produção diária, as 12 amostras obtidas são homogeneizadas e quarteadas gerando uma alíquota que representa quimicamente a amostra de farinha alimentada no dia. Considerando que a alimentação de farinha é, em média, de 5.600 toneladas/dia, e que a fábrica possui um silo de armazenamento de 40.000 toneladas, pode-se dizer que as amostras de farinha não possuem variações composicionais significativas, tendo em vista a razão entre o volume armazenado e o volume alimentado, pilhas de pré-homogeneização de matérias-primas e silo de armazenamento com circuito de homogeneização da farinha.

Os combustíveis, assim como os resíduos, são analisados por lote de recebimento e os resultados analíticos utilizados neste trabalho representam a amostra que estava sendo utilizada no dia da coleta de dados de emissão gasosa.

A amostragem de clínqueres seguiu os mesmos procedimentos utilizados na coleta de farinha, na qual foi gerada uma alíquota que representa a produção diária.

3.1.2. Emissões de Gases e Particulados

As emissões de gases e de material particulado foram coletadas na chaminé do forno de clínquer das fábricas B, C, D e E, utilizando equipamentos e procedimentos de acordo com as normas da CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental e da USEPA – United States Environmental Protection Agency.

O método utilizado para coleta de material particulado foi o descrito na norma CETESB L9.225 (Dutos e chaminés de fontes estacionárias – Determinação de material particulado), que é equivalente ao USEPA – Method 5 (Determination of particulate emissions from stationary sources).

De acordo com o método, a amostragem do material particulado é feita isocineticamente, ou seja, o fluxo de gás na entrada do equipamento de amostragem deve ter a mesma velocidade que o fluxo de gás da chaminé. Para a calibração do fluxo isocinético, utiliza-se uma boquilha (peça acoplada na ponta da sonda de amostragem), a qual possui diferentes diâmetros de abertura. O material é retido em um filtro especial, feito de fibra de vidro, livre de compostos orgânicos, apresentando pelo menos 99,95% de eficiência para retenção de particulados de até 0,3 μm . A concentração de material particulado é determinada gravimetricamente a partir dos valores da massa de material retido nos filtros e da massa de material particulado removida da sonda de lavagem. Simultaneamente, é determinado o volume do gás amostrado. A concentração de material particulado é obtida pela relação entre ambos e é expressa em miligramas por normal metro cúbico (mg/Nm^3). O tempo de coleta é de 2 horas.

Para a determinação de metais nas emissões gasosas, foi realizado o procedimento conforme o método da USEPA – Method 29 (Determination of metals emissions from stationary sources).

De acordo com este método, o gás deve ser aspirado isocineticamente por uma sonda aquecida que impede a condensação dos vapores presentes no gás aspirado. Em seguida, o gás passa por um elemento filtrante que retém o material particulado. Este filtro está localizado no interior de uma caixa mantida à 120°C, impedindo, assim, que os vapores se condensem no dispositivo de filtragem. Após passar pelo filtro, o gás segue para um conjunto de "impingers" (cilindros onde os condensáveis ficam retidos em soluções aquosas de peróxido de hidrogênio (5%) / ácido nítrico (10%) e de permanganato de potássio (4%) / ácido sulfúrico (10%)), imersos numa caixa com água e gelo (Foto 2).

Foto 1 – Sonda utilizada em coleta de gases em chaminé do forno de clínquer

Foto 2 – Caixa com filtro e "impingers" (cilindros à direita da foto)

3.2. Análise Química

As análises químicas foram realizadas no laboratório químico da ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland). Para a quantificação dos elementos maiores foi utilizada a técnica de espectrometria de fluorescência de Raios-X (FRX) e para os elementos menores utilizou-se a espectrofotometria de absorção atômica (AAS).

3.2.1. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

A técnica de espectrometria de fluorescência de Raios-X utiliza-se do princípio da absorção da radiação X, cuja energia provocará a remoção total de elétrons no material irradiado, que por sua vez se rearranjará e emitirá a radiação secundária denominada fluorescente. Nesta radiação fluorescente não aparece o espectro contínuo, apenas aparecerão as linhas do característico da substância irradiada (RATTI, 2002).

A captação da radiação fluorescente emitidas pelas substâncias irradiadas com Raios-X pode ser feita quanto ao comprimento de onda emitido (WDS=Wavelength Dispersion) ou quanto à energia envolvida (EDS=Energy dispersion), o que indicará os elementos químicos presentes. A intensidade da radiação também pode ser medida, o que implica nas quantidades existentes, e é a base da análise quantitativa (RATTI, 2002).

A separação das radiações características dos diversos elementos é muito mais eficiente no WDS e, por isso, este método é o mais utilizado quando se trata de análise de amostras com grande quantidade de elementos, ou análise de elementos que possuam energia característica muito próxima (e.g. MARÍNGOLO, 2001).

A preparação das amostras para a confecção das pastilhas fundidas para a análise de fluorescência de Raios-X segue o procedimento Claisse, fabricante da máquina de fusão FLUXY.

As amostras são primeiramente pulverizadas a uma granulometria inferior a 200 mesh. Para a determinação de perda ao fogo, 2,5 gramas de amostra são calcinados a 1000°C, durante 1 hora em mufla. Após o resfriamento, adicionam-se 1,35 gramas da massa calcinada a 6,4125 gramas de tetraborato de lítio e a 0,3375 gramas de fluoreto de lítio calcinado. A amostra e o fundente são homogeneizados e transferidos para um cadinho de Pt/Au (95 Pt/5 Au), acrescentando 3 gotas de brometo de lítio em solução a 5%. O molde e o cadinho com a amostra são acomodados na máquina de fusão. As pastilhas fundidas foram confeccionadas de acordo com o programa para cimentos elaborado pelo fabricante (MARÍNGOLO, 2001).

O equipamento utilizado para a análise foi um espectrômetro de fluorescência de raios-X Rigaku, modelo RIX 2000, com tubo de Rh. As condições de medição para os elementos maiores encontram-se na tabela 2.

Tabela 2 – Condições instrumentais do espectrômetro de fluorescência de Raios-X Rigaku, mod. 2000 (MARÍNGOLO, 2001)

Elemento	kV	mA	Cristal analisador	Detector *	Tempo (seg.)
Fe	50	50	LIF 220	FS	60
Mn	50	50	LIF 220	SC	60
Ti	50	50	LIF 220	SC	50
Ca	50	50	PET	SC	60
K	50	50	LIF 220	SC	40
P	50	50	LIF 220	SC	80
Si	50	50		FL	60
Al	50	50		FS	60
Mg	50	50	RX 35	FS	80

* FL: contador de fluxo; SC= contador de cintilações; FS=FL+SC

3.2.2. Espectrofotometria de Absorção Atômica

A absorção atômica é um processo que envolve a absorção de energia pelos átomos livres a um comprimento de onda específico, meio através do qual se pode medir a concentração dos metais. Para a geração de átomos livres é necessário fornecer energia, seja térmica, química, eletromagnética ou elétrica, para quebrar as ligações químicas entre os átomos de uma molécula. A radiação é emitida pela lâmpada de cátodo oco e a quantidade de energia absorvida pelos átomos no estado fundamental

medida pelo espectrômetro é expressa como $A = \log I_0/I$, onde A é a absorbância, I_0 é a intensidade da radiação emitida pela fonte, e I , a intensidade da radiação transmitida pela solução. Quanto maior for a concentração do elemento na solução analisada, menor será a quantidade de energia transmitida (e.g. MARÍNGOLO, 2001)

Foram utilizados os três métodos de se produzir átomos livres: chama, gerador de hidretos e forno de grafite, seguindo a metodologia constante nos procedimentos do laboratório da ABCP: PO – GT – 6021/6022/6023.

Na espectrometria de absorção atômica com utilização de chama, a solução é aspirada através de um atomizador para chama de alta temperatura, em que o solvente é evaporado, as partículas sólidas, vaporizadas e as espécies moleculares decompostas em átomos neutros. As chamas utilizadas foram as de ar/acetileno e óxido nitroso/acetileno que atingem temperaturas máximas de 2300°C e 1950°C, respectivamente.

O gerador de hidretos utiliza a propriedade que alguns elementos possuem de formar hidretos gasosos pouco estáveis a altas temperaturas. Os hidretos são então decompostos em vapor atômico na chama. Os elementos que formam hidretos voláteis são: antimônio (Sb), arsênio (As), bismuto (Bi), germânio (Ge), chumbo (Pb), selênio (Se), telúrio (Te) e estanho (Sn). As vantagens da utilização desta técnica são a obtenção de limites de detecção baixos (partes por bilhão) e menos interferências.

O agente redutor usado foi boro-hidreto de sódio, o qual, ao reagir com a amostra acidificada, forma o hidreto gasoso do elemento e é arrastado por meio de um fluxo de gás inerte ao atomizador, que é um tubo de sílica em formato de T. Alguns elementos devem ser reduzidos antes da reação com o boro-hidreto, uma vez que a resposta variará de acordo com o seu estado de valência. O hidreto do elemento é então decomposto e medido da maneira convencional. Exemplo de geração de hidretos:

Outra técnica utilizada foi o forno de grafite, em que a atomização é realizada em um pequeno tubo cilíndrico de grafite que pode ser aquecido a altas temperaturas pela passagem de corrente muito alta. A atomização é realizada em uma atmosfera inerte em diversas etapas programadas de tempo e temperatura. A primeira etapa é a secagem durante a qual a amostra é dessolvatada; a segunda, a calcinação, que decompõe o elemento em análise, e a terceira, a atomização, durante a qual o composto do metal é vaporizado e então dissociado em átomos neutros capazes de absorver a radiação emitida pela fonte.

A análise química por espectrometria de absorção atômica, principalmente as técnicas com utilização de chama e forno de grafite, requer a passagem da amostra ao estado líquido, e, para tanto, é necessário dissolvê-la antes da medida. No caso do clínquer, utilizam-se fusão para análise por chama e digestão em forno microondas para a análise por gerador de hidretos e forno de grafite.

Os ácidos mais comumente utilizados na digestão ácida são o clorídrico, nítrico, perclórico, fluorídrico, sulfúrico e água régia (mistura de HCl e HNO_3 na proporção de 1:3), cuja escolha depende do tipo de amostra a ser analisada. Por exemplo, os ácidos clorídrico e nítrico dissolverão a maioria dos metais, e HF dissolverá amostras de silicatos.

Na fusão, a amostra é misturada com um fundente apropriado e a mistura, aquecida, sendo a massa fundida posteriormente dissolvida em água, ácido ou soluções alcalinas. A dissolução das amostras com a utilização de digestor microondas é uma técnica mais rápida e segura e utiliza uma combinação de ácido, temperatura e pressão.

Os teores de elementos traços foram determinados de forma elementar, em partes por milhão (ppm) ou partes por bilhão (ppb), até o limite de detecção do equipamento, com espectrômetro de absorção atômica marca Unicam, modelo 939.

4. Processo de Fabricação de Clínquer Portland

4.1. A Indústria de Cimento

O Brasil aparece na 12ª colocação entre os maiores produtores mundiais de cimento em 2003 (Tabela 3). É significativa a queda da produção brasileira nos últimos anos, em relação aos demais países. Entre 1998 e 2000, o Brasil era o 6º maior produtor mundial. Caiu para 8º em 2001, 10º em 2002 e 12º em 2003. Em 2004, o México e a Alemanha já ameaçam a posição brasileira (SNIC, 2004).

Tabela 3 – Maiores produtores mundiais (2003)

País	Produção (mil t)
1. China	813.190
2. Índia	125.629
3. Estados Unidos	92.100
4. Japão	73.803
5. Coréia do Sul	60.268
6. Espanha	44.758
7. Itália	43.511
8. Rússia	39.636
9. Turquia	38.136
10. Tailândia	35.613
11. Indonésia	34.913
12. Brasil	34.010
13. México	33.968
14. Alemanha	33.409
15. Egito	28.600

Fonte: SNIC (2004)

Com relação aos maiores consumidores mundiais de cimento, o Brasil caiu para a 9ª posição em 2003 (Tabela 4). Os dados preliminares indicam que o consumo mundial *per capita* de cimento em 2003 elevou-se para mais de 300 kg/hab. Neste mesmo ano o consumo brasileiro foi de apenas 191 kg/hab (SNIC, 2004).

Tabela 4 – Maiores consumidores mundiais (2003)

País	Consumo (mil t)
1. China	800.000
2. Índia	116.424
3. Estados Unidos	113.830
4. Japão	60.125
5. Coréia do Sul	58.297
6. Espanha	46.224
7. Itália	43.282
8. Rússia	40.200
9. Brasil	33.785
10. México	29.200
11. Indonésia	29.016
12. Alemanha	28.896
13. Turquia	28.106

Fonte: SNIC (2004)

Atualmente o Brasil possui 57 fábricas de cimento, sendo a maioria concentrada na região sudeste. A figura 1 mostra a distribuição das fábricas no País.

Camargo Corrêa

Camargo Corrêa - Apiaí - SP
Camargo Corrêa - Bodoquena - MS
Camargo Corrêa - Pedro Leopoldo - MG
Camargo Corrêa - Santana do Paraíso - MG
Camargo Corrêa - Ijaci - MG

Cimpor

Cimpor - Campo Formoso - BA
Cimpor - Cezarina - GO
Cimpor - João Pessoa - PB
Cimpor - Candiota - RS
Cimpor - Nova Santa Rita - RS
Cimpor - Cajati - SP
Cimpor - São M. dos Campos - AL
Cimpor - Brumado - BA

CP Cimento

CP Cimento - Volta Redonda - RJ
CP Cimento - Moji das Cruzes - SP
CP Cimento - Ribeirão Grande - SP
CP Cimento - Carandaí - MG

Ciplan

Ciplan - Sobradinho - DF

Itambé

Itambé - Balsa Nova - PR

Lafarge

Lafarge - Arcos - MG
Lafarge - Matozinhos - MG
Lafarge - Montes Claros - MG
Lafarge - Uberaba - MG
Lafarge - Cantagalo - RJ
Lafarge - Itapeva - SP

Nassau

Itautinga - Manaus - AM
Ibaci - Barbalha - CE
Itabira - C. de Itapemirim - ES
Itapicuru - Codô - MA
Cibrasa - Capanema - PA
Itapessoca - Goiana - PE
Itapissuma - Fronteiras - PI
Itapetinga - Mossoró - RN
Itaguassu - N. Sra. do Socorro - SE

Holcim

Holcim - Serra - ES
Holcim - Barroso - MG
Holcim - Pedro Leopoldo - MG
Holcim - Cantagalo - RJ
Holcim - Sorocaba - SP

Soeicom

Soeicom - Vespasiano - MG

Votorantim

Poty - Sobral - CE
Tocantins - Sobradinho - DF
Itaú - Itaú de Minas - MG
Itaú - Corumbá - MS
Tocantins - Nobres - MT
Poty - Caaporã - PB
Rio Branco - Rio Branco do Sul - PR
Rio Branco - Cantagalo - RJ
Rio Branco - Rio de Janeiro - RJ
Rio Branco - Volta Redonda - RJ
Rio Branco - Esteio - RS
Rio Branco - Pinheiro Machado - RS
Rio Branco - Itajaí - SC
Cimesa - Laranjeiras - SE
Rio Branco - Votorantim - SP
Rio Branco - Salto de Pirapora - SP
Rio Branco - Cubatão - SP

Figura 1 – Localização das fábricas de cimento no Brasil. Fonte: SNIC (2004)

4.2. Tipos de Cimento Portland

O cimento Portland comum é um aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland em conjunto com uma ou mais formas de sulfato de cálcio, em proporções entre 3 e 5% em massa. Outros tipos de cimento Portland são fabricados e diferem quanto aos teores e ao tipo de adição (Tabela 5). A fabricação dos diferentes tipos de cimentos Portland é controlada de acordo com especificações da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Tabela 5 – Tipos de cimentos Portland produzidos no Brasil (KIHARA & MARCIANO, 1991)

TIPOS DE CIMENTO PORTLAND	CÓDIGO DE IDENTIFICAÇÃO	NÚMERO DA NORMA DA ABNT	COMPONENTES
Comum	CP I	EB – 1	100 % clínquer e gesso
	CP II - S		1 a 5% de material carbonático, escória de alto-forno e pozolana
Composto	CP II – E	EB – 2138	94 a 56% de clínquer e gesso; 6 a 34% de escória de alto-forno até 10% de material carbonático
	CP II – Z		94 a 76% de clínquer e gesso; 6 a 14% de pozolana até 10% de material carbonático
	CP II - F		94 a 90% de clínquer e gesso; 6 a 10% de material carbonático
Alto-Forno	CP III	EB – 208	65 a 25% de clínquer e gesso; 35 a 70% de escória de alto-forno até 5% de material carbonático
Pozolânico	CP IV	EB – 758	85 a 45% de clínquer e gesso; 15 a 50% de pozolana até 5% de material carbonático
Alta Resistência Inicial	CP V - ARI	EB -2	100 a 95% de clínquer e gesso até 5% de material carbonático
Moderada Resistência aos Sulfatos	MRS 32	NBR 5737	100% de clínquer e gesso
Destinado à cimentação de poços petrolíferos	CPP – classe G	NBR 9831	100% de clínquer e gesso

A figura 2 mostra um esquema das etapas envolvidas na fabricação do cimento Portland, com processo de via seca.

Figura 2- Esquema de fabricação de cimento Portland (OFFICEMAN, 1998 in MARÍNGOLO, 2001)

4.3. Matérias-primas

De um modo geral, as cimenteiras estão localizadas próximas às fontes de matérias-primas, devido ao fato de que estas possuem baixo valor agregado, sendo que o custo de transporte da jazida até a fábrica deve ser o mais adequado possível.

A qualidade do cimento produzido está diretamente relacionada com a qualidade das matérias-primas e o controle do processo industrial.

Na maioria dos casos, as matérias-primas são submetidas ao seguinte processo de beneficiamento: britagem, homogeneização, moagem e estocagem em silos. O produto

obtido é denominado farinha, que é o produto de alimentação do forno rotativo, que após a sinterização, transforma-se em clínquer Portland. A moagem do clínquer Portland em conjunto com as adições, definirá o tipo de cimento produzido.

As matérias-primas utilizadas para a fabricação da farinha envolvem rochas calcárias puras ou não, rochas sílico-aluminosas e corretivos para o ajuste dos módulos químicos, tais como calcário de alto teor em cálcio, bauxita, minério de ferro, areia. A tabela 6 mostra um exemplo de pilha de pré-homogeneização, com as matérias-primas utilizadas e seus respectivos teores químicos.

Tabela 6 – Pilha de pré-homogeneização baseada em quatro componentes (%), Hewlett (1998)

	Calcário	Argila	Areia	Min. Ferro	Pilha de pré- homogeneização	Clínquer produzido com matéria-prima seca (sem retenção de cinzas do carvão)
Material seco utilizado (%)	73	22,5	4,2	0,3	-	-
SiO ₂	1,4	37,9	95	2,7	13,6	20,3
Al ₂ O ₃	0,5	16,5	1,4	6,6	4,2	6,2
Fe ₂ O ₃	0,2	5,1	1,3	84,0	1,6	2,4
CaO	53,7	15,4	1	2,7	42,7	64,1
CaCO ₃	95,9	27,5	-	-	-	-
Cal livre	-	-	-	-	-	1
C3S (Bogue)	-	-	-	-	-	57
C2S (Bogue)	-	-	-	-	-	15
C3A (Bogue)	-	-	-	-	-	12,4
C4AF (Bogue)	-	-	-	-	-	7,3

Foto 3 – Pilha de pré-homogeneização de matérias-primas

A produção de farinha deve seguir parâmetros pré-estabelecidos de acordo com o processo utilizado pela unidade de produção. Esses parâmetros são direcionados para ajustar as características do produto ao processo. Além de parâmetros químicos, deve-se levar em consideração fatores físicos, tais como a granulometria e homogeneidade e fatores mineralógicos, pois estes também interferem diretamente na queimabilidade da farinha.

4.3.1. Parâmetros Químicos

O controle químico em uma farinha utilizada para a fabricação de clínquer Portland é baseado principalmente nos seguintes óxidos: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , que segundo CHATERJEE (1979) constituem mais de 90% da composição total do clínquer. Outros componentes tais como MgO , K_2O , Na_2O , MnO_2 , SO_3 , P_2O_5 , TiO_2 , F^- e Cl^- são encontrados em proporções variadas, cujos teores são limitados por especificações de normas ou com base nas experiências rotineiras das fábricas.

São utilizados alguns módulos de controle químico da farinha, de modo que a proporção entre os óxidos presentes na matéria-prima seja a mais adequada para a confecção de uma farinha que atenda as especificações dos parâmetros de qualidade.

Na tabela 7 estão expostos os principais parâmetros químicos utilizados na indústria cimenteira:

Tabela 7 – Principais parâmetros químicos utilizados na indústria cimenteira (e.g. TAYLOR, 1997)

PARÂMETROS QUÍMICOS	EQUAÇÃO
FSC – Fator de Saturação em Cal	$\frac{100 \times \text{CaO}}{2,8 \times \text{SiO}_2 + 1,2 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \times \text{Fe}_2\text{O}_3}$
MS – Módulo de Sílica	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$
MA – Módulo de Alumina	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$

Fator de Saturação de Cal (FSC): Alguns estudos foram realizados visando definir a influência do FSC nas características do clínquer produzido, assim como no consumo energético. GOUDA (1977) verificou que a elevação de 1% do conteúdo de CaCO_3 em uma farinha pode resultar num aumento de 14,2% do teor de alita e a redução de 11,6% do teor de belita. LONG (1982 *in* CENTURIONE, 1993) mostrou que a queimabilidade de uma farinha é dificultada com o incremento do FSC, que também favorece o maior desenvolvimento dos cristais de alita, com conseqüente decréscimo na qualidade do cimento.

KIHARA *et alii* (1983) afirma que a escolha de um FSC tecnicamente adequado e economicamente vantajoso representa um compromisso entre a seleção e a preparação das matérias-primas disponíveis no local da unidade produtora e um clínquer dentro da composição projetada, com pouca cal livre e um consumo mínimo de combustível.

Alguns autores sugerem valores ideais para o FSC. GOUDA (1977) afirma que o valor razoável é de 94% e que a elevação deste fator provoca um aumento do consumo energético. SCHÄFER (1987) verificou que o intervalo ótimo para o FSC está entre 88 e 98%.

Módulo de Sílica: Pode ser definido por como sendo a relação empírica nas matérias-primas que governa as proporções dos silicatos cálcicos do clínquer em relação aos componentes da fase intersticial (CALLEJA 1960, in CENTURIONE, 1993).

De acordo com CHATERJEE (1979), um alto MS reduz a fase líquida e aumenta a temperatura de queimabilidade e uma farinha com alto MS pode produzir um cimento com muita cal livre, a não ser que a sílica esteja com uma granulometria muito fina para reagir.

MILLER (1981 in CENTURIONE, 1993) verificou que a elevação da quantidade de fase líquida dada pela redução do MS geralmente permite melhorar a aptidão à clinquerização de uma farinha. Segundo DUDA (1977), os valores do MS normalmente estão entre 1,9 e 3,2 sendo os mais comuns entre 2,2 e 2,6.

Módulo de Alumina: Também denominado de módulo fundente, o MA controla a composição e a viscosidade da fase líquida, com grande influência na temperatura de clinquerização e no processo de granulação do clínquer (KIHARA *et alii*, 1983). CENTURIONE (1993) afirma que uma farinha com $MA = 1,63$, todo o conteúdo de Al_2O_3 e Fe_2O_3 entra em fusão quando o material atinge a temperatura em torno de $1300^{\circ}C$.

De acordo com LOCHER (1975 in CENTURIONE, 1993) a ação do Fe_2O_3 como fundente se dá mais especificamente para MA superiores a 1,63; para valores inferiores, o fundente principal é o Al_2O_3 .

4.3.2. Parâmetros Mineralógicos

É importante que se conheça a mineralogia da matéria-prima, pois segundo CHATERJEE (1979), os componentes são introduzidos na forma de vários minerais ou compostos, e não óxidos, os quais diferem em sua reatividade. LUDWIG (1981) afirma que a composição mineralógica primária determina a natureza e a finura dos componentes de sílica e também a quantidade e distribuição de impurezas.

O óxido de cálcio (CaO) tem como fonte principal a calcita e a dolomita, constituintes principais das rochas calcárias, cujas características estão relacionadas aos tipos dos depósitos geológicos.

O dióxido de silício (SiO_2) tem como fontes principais o quartzo e os argilominerais. Secundariamente, feldspatos, micas, anfibólios e piroxênios são fontes de SiO_2 (KIHARA *et alii*, 1983). Segundo CHARTEJEE (1979), metade da sílica na matéria-prima provém de quartzo livre e o resto vem de argilominerais tais como caulinita, montmorillonita, etc.

O óxido de alumínio (Al_2O_3) provém principalmente de argilominerais, gibbsita e, secundariamente, de feldspatos, micas e silicatos ferro-magnesianos. O óxido de ferro (Fe_2O_3) tem como fontes principais os minerais do grupo dos óxidos e hidróxidos de ferro, tais como a hematita (Fe_2O_3), a magnetita (Fe_3O_4), a goethita ($\text{FeO} \cdot \text{OH}$) e a limonita [$\text{FeO} \cdot (\text{OH})n\text{H}_2\text{O}$].

4.3.3. Parâmetros Físicos

Durante a preparação da farinha, além da dosagem das matérias-primas, grande atenção é dedicada à moagem e homogeneização das mesmas, uma vez que tanto a granulometria quanto a homogeneidade são fatores de fundamental importância para o desenvolvimento das reações de clínquerização e qualidade do produto (ZAMPIERI, 1989).

A adequada granulometria da farinha tem influência positiva no processo de clinquerização, permitindo a completa reação entre os constituintes da matéria-prima. A finura dos grãos quartzosos e de calcita, principais constituintes da farinha, são de importância decisiva nesse contexto, visto que os argilominerais não apresentam esse problema (e.g. CENTURIONE, 1993). Segundo este mesmo autor, com relação aos grãos de calcários, verifica-se que a natureza mineralógica e a textura dessas rochas têm grande influência na sua cominuição, sendo que os calcários de origem sedimentar são potencialmente mais fáceis de moer que calcários metamórficos, devido à textura menos compacta. Idealmente os grãos de quartzo e calcita não devem ultrapassar diâmetros de 44 μm e 125 μm , respectivamente.

Algumas soluções são propostas por diversos autores a fim de reduzir a influência negativa de grãos grossos numa farinha. Uma solução proposta por (RAUSCHENFELS, 1976 *in* CENTURIONE, 1993) é a moagem ultrafina da farinha que possibilita a formação de cristais de alita a temperaturas inferiores a 1000 °C, com reações ocorrendo no estado sólido; porém os custos inviabilizam a moagem ultrafina. De acordo com CHROMY (1982, *in* CENTURIONE, 1993) obtém-se vantagem econômica elevando-se a temperatura de queima ao invés de prolongar o consumo de energia com o processo de moagem da farinha. MILLER (1981, *in* CENTURIONE, 1993) acredita ser mais vantajosa a intensificação da moagem do quartzo, podendo realizar a moagem em separado da matéria-prima para ser mais eficaz.

4.4. Processo de Clinquerização

Os sistemas de queima de clínquer modernos são caracterizados pelos seguintes estágios individuais: pré-aquecimento, calcinação, sinterização (clinquerização) e resfriamento. A farinha devidamente moída e homogeneizada está apta a ser clinquerizada, sendo que este processo é iniciado ainda antes que o material entre no forno.

O pré-aquecimento, ou aquecimento inicial da matéria-prima ocorre aproveitando-se o conteúdo calorífico dos gases provenientes do forno, até que se alcance um grau

máximo de descarbonatação da farinha, para que esta entre no forno. Nesta etapa, verifica-se a perda de água livre dos minerais da farinha, a desidroxilação dos argilominerais e o início da descarbonatação do calcário. Normalmente, o material ao ingressar no primeiro estágio do pré-aquecedor apresenta uma temperatura de cerca de 50°C, devendo ser aquecido até aproximadamente 800°C durante os 25 a 30 segundos em que fica em contato com os gases de circulação, sendo que este tempo representa o tempo de percurso da farinha entre o primeiro e o quarto estágio do pré-aquecedor, ingressando posteriormente no forno (NEYRA, 1985 in CENTURIONE, 1993).

Em função da temperatura e da composição químico-mineralógica do material a ser clinquerizado, o forno pode ser dividido em cinco zonas principais (MILLER, 1980 e JOHANSEN, 1977 in CENTURIONE, 1993):

- **Zona de calcinação (ZC):** na primeira região do forno ocorre a descarbonatação da farinha com significativa formação de cristais de belita. Nesta zona, embora a geração de cristais de belita libere alguma quantidade de calor, o fato é que o processo de calcinação consome, como um todo, grande quantidade de energia, provocando uma elevação muito lenta da temperatura do material nessa região.
- **Zona de transição (ZT):** ao contrário da zona de calcinação, nessa região do forno a elevação de temperatura é rápida, variando de cerca de 900°C até temperaturas próximas de 1300°C. Na zona de transição registra-se um significativo incremento da fase líquida.
- **Zona de fase líquida (ZF):** esta zona corresponde à região do forno onde se processa a nodulização do clínquer. Observa-se uma variação muito pequena do teor da fase líquida com a elevação da temperatura. Começa, nesta região, a formação dos cristais de alita cujo desenvolvimento se acentua com a elevação da temperatura, até que a quantidade desses cristais atinja um valor crítico, cessando o processo de nodulização.

• **Zona de temperatura máxima (ZM):** nesta zona, situada na região da chama, o processo predominante é a formação e posterior crescimento dos cristais de alita. No interior dos nódulos, esta reação é todavia limitada pela taxa de difusão do CaO na fase fundida, relativamente imóvel.

• **Zona de resfriamento do forno (ZR):** começa exatamente no ponto onde se observa o início da redução da temperatura de queima. Nesta etapa, verifica-se o início da solidificação da fase líquida; quanto maior esta zona, mais cristalizada será a fase intersticial.

As reações químicas que acontecem no processo de clinquerização são descritas na tabela 8.

Tabela 8 – Reações na formação do clínquer Portland (CENTURIONE, 1993)

Temperatura °C	Reação
100 - 200	Liberação da água livre
500 – 700	Desidroxilação dos argilominerais; transformação do quartzo - α em quartzo- β
700 – 900	Decomposição dos carbonatos, com liberação de CO_2 ; primeiras reações de estado sólido, levando a formação de aluminatos e ferro-aluminatos cálcicos [C_{12}A_7 e $\text{C}_2(\text{AF})$] e início de formação de belita ($2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4$); conversão de quartzo- β em cristobalita.
900 - 1200	Conversão de ferro-aluminatos e aluminatos em C_4AF e C_3A , formação de belita a partir da sílica remanescente e dos cristais de cal livre.
1200 - 1350	Primeira cristalização da alita ($\sim 1200^\circ\text{C}$), a partir de cristais pré-existent de belita e cal livre ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_3\text{SiO}_5$); a partir de $\sim 1280^\circ\text{C}$ inicia-se a formação da fase líquida a partir dos aluminatos e ferro-aluminatos cálcicos, com conseqüente nodulização do clínquer.
Acima de 1350°C	Desenvolvimento dos cristais de alita.

A figura 3 mostra as variações das fases minerais durante a formação de clínquer Portland.

Figura 3 – Esquema de forno mostrando as variações das fases minerais em relação à temperatura na formação do clínquer Portland (WOLTER, 1985)

5. O Clínquer Portland

5.1. Mineralogia do Clínquer Portland

Os principais constituintes mineralógicos são:

Alita (C_3S) – Corresponde à fase mais importante do clínquer Portland. Trata-se de modificações polimórficas do silicato tricálcico, Ca_3SiO_5 , estabilizadas no clínquer industrial pela formação de soluções sólidas com inclusão de pequenas quantidades de óxidos estranhos (MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Ti_2O_3 , P_2O_5 , SO_3 , Na_2O , entre outros). Sua estrutura é definida pela presença de tetraedros independentes de SiO_4 unidos por íons de cálcio intersticiais. Segundo TAYLOR (1997) esta fase constitui cerca de 50 a 70 % da massa do clínquer. Reage relativamente rápido com água, sendo o constituinte mais importante para o desenvolvimento da resistência mecânica do cimento.

O processo de formação da alita mais comum em clínqueres industriais ocorre através da reação sólido-sólido entre os cristais de cal livre e belita onde a reação se processa por difusão iônica, sendo acelerada pela fase fundida. Esta forma de geração da alita é comumente observada quando se verifica a presença de grãos grossos de quartzo ($> 45 \mu m$) na farinha, fato que impossibilita a dissolução da sílica no líquido adjacente. Primeiramente ocorre a reação do quartzo com a cal disponível para a formação de cristais de belita; posteriormente, os cristais de belita recém gerados reagem com a cal para originar cristais de alita (CENTURIONE, 1993).

O polimorfismo dos cristais de alita é definido pela variação de temperatura, conforme tabela 9.

Tabela 9 – Variações polimórficas da alita (MAKI, 1986 in CENTURIONE, 1993)

Denominação das Fases	Temperatura de Conversão (°C)
R	1070
M ₃	1060
M ₂	990
M ₁	980
T ₃	920
T ₂	620
T ₁	20

620°C	920°C	980°C	990°C	1060°C	1070°C
T ₁ ⇌	T ₂ ⇌	T ₃ ⇌	M ₁ ⇌	M ₂ ⇌	M ₃ ⇌ R

onde: T=Triclínico; M=Monoclínico; e, R=Trigonal

Belita (C₂S) – Trata-se de fases polimórficas de um silicato dicálcico, Ca₂SiO₄, que são estabilizadas pela presença de óxidos estranhos (Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, Na₂O, K₂O, SO₃, Ti₂O₃, P₂O₅, Cr₂O₃, Mn₂O₃, BaO, entre outros) constituindo de 15 a 30% do clínquer Portland. Embora ocorra em proporções via de regra menos expressivas que a alita, é um dos constituintes principais do clínquer Portland. Reage lentamente com a água, contribuindo assim, pouco para o desenvolvimento da resistência durante os primeiros 28 dias. Porém após um período longo, há o aumento da resistência provocado por este constituinte.

A formação dos cristais de belita se processa pela reação entre SiO₂ e CaO provenientes da matéria-prima, processo que ocorre entre substâncias sólidas, por difusão, a temperaturas inferiores àquelas da formação da alita.

A belita apresenta quatro variedades polimórficas (α , α' , β e γ) estáveis em domínios determinados de temperatura (Figura 4), as quais apresentam estruturas cristalinas nitidamente distintas (e.g. CENTURIONE, 1993)

Figura 4 – Fases polimórficas da belita (e.g. CENTURIONE, 1993)

A estabilização das quatro formas polimórficas da belita dependem fundamentalmente da velocidade de resfriamento do clínquer, bem como dos teores de álcalis nos cristais.

Nos clínqueres Portland industriais, a forma de belita comumente encontrada é a β , sendo as formas α e α' característica de cimentos belíticos, cujo teor de belita supera o teor de alita.

Fase Aluminato (C₃A) – Corresponde à fase aluminato tricálcico, Ca₃Al₂O₆, cujo sistema cristalino é o cúbico, não sendo verificada nenhuma modificação polimórfica gerada pela variação de temperatura.

Esta fase admite em sua estrutura cristalina a presença de óxidos estranhos como o Fe₂O₃, MgO, SiO₂, TiO₂, Na₂O e K₂O, entre outros, em proporções de até 10% em massa, sendo que os elementos alcalinos podem modificar sua simetria (ortorômbica ou monoclinica) (e.g. CENTURIONE, 1993). Sua constituição é variável de 0 a 10% e depende do tipo de cimento produzido (cimentos classe G, utilizados em poços petrolíferos devem apresentar teores de C₃A próximos de 0). Reage rapidamente com a água e pode causar uma indesejável pega rápida, que é controlada por gesso. É o constituinte responsável pela resistência nas primeiras idades.

A formação dos cristais de aluminato tricálcico ocorre apenas no final do processo de clínquerização, com o resfriamento e solidificação da fase intersticial. Quanto mais

rápido for o resfriamento do clínquer, menos desenvolvidos serão os cristais (CENTURIONE, 1993).

Fase Ferro-aluminato Tetracálcico (C_4AF) – Corresponde à fase ferro-aluminato tetracálcico, Ca_2AlFeO_5 , constitui cerca de 5 a 15% da massa do clínquer Portland. Esta fase tem baixa reatividade hidráulica e tem como propriedade principal a resistência à corrosão química do cimento.

A coloração acinzentada do cimento é devida a esta fase. Apresenta estrutura complexa, onde camadas de octaedros (FeO_6 ou AlO_6) são dispostas perpendicularmente ao eixo "b" do cristal, sendo intercaladas por cadeias simples de tetraedros (FeO_4 ou AlO_4). Os tetraedros e octaedros unem-se entre si através do compartilhamento dos oxigênios de seus vértices, formando grandes vazios na estrutura, preenchidos por íons de cálcio.

Da mesma forma que o C_3A , o C_4AF cristaliza-se a partir da solidificação da fase intersticial fundida, formando cristais irregulares, nos interstícios deixados pelos silicatos (alita e belita).

Os demais constituintes mineralógicos ocorrem em proporções subordinadas, sendo eles:

Cal livre (CaO) – A cal livre forma-se através da calcinação dos carbonatos cálcicos e permanece no clínquer devido a alguma condição inadequada do processo de clínquerização, como moagem e/ou homogeneidade deficientes da matéria-prima, condições de queima insuficientes ou ainda dosagem excessiva de óxido de cálcio na farinha. Pode ocorrer geração de cal livre secundária no clínquer Portland como resultado da decomposição da alita, que pode ocorrer sob condições lentas do resfriamento, ou ainda, em decorrência da desestabilização provocada pela substituição em solução sólida em determinados elementos menores ou traços (MARINGOLO, 2001).

Periclásio (MgO) – Este é um componente de baixa atividade hidráulica, sendo uma fase praticamente inerte no processo de hidratação do cimento. Aparece somente como fase mineralógica em clínqueres ricos em MgO, produzidos a partir de calcários magnesianos. Se o teor de MgO for superior a 2%, aproximadamente, então o material excedente cristalizar-se-á sob a forma de periclásio, cuja taxa de cristalização é função da temperatura de queima e velocidade de resfriamento (CENTURIONE, 1993). No processo industrial, a formação de periclásio inicia-se na zona de decarbonatação, atingindo o máximo na região do primeiro resfriamento, após a zona de queima. A temperaturas elevadas de queima, altas concentrações de MgO entram na fase líquida. Em condições de resfriamento rápido, grande parte permanece no C3A e C4AF e apenas uma pequena quantidade separa-se como periclásio. Sob resfriamento lento, apenas cerca de 1,5% de MgO (em relação ao clínquer) entra em solução sólida, o excesso forma cristais de periclásio.

Sulfatos Alcalinos

Sulfatos em fornos de cimento geralmente se originam do combustível. Dependendo da quantidade de sulfato disponível, sulfatos duplos solúveis de álcalis, tais como a langbeinita e anphitalita são conhecidas por estarem presentes em clínquer de cimento Portland. Sua presença é conhecida por ter uma significativa influência nas reações iniciais de hidratação do cimento (MEHTA, 1986). A Fotomicrografia 1 mostra o clínquer Portland visto pelo microscópio.

Fotomicrografia 1 – Fases mineralógicas do clínquer Portland, observam cristais subidiomórficos de alita (A) e cristais arredondados dispersos de belita (B).

6. Co-processamento de Resíduos em Fornos de Cimento

Co-processamento, por definição, é a técnica que permite a queima de resíduos em fornos mediante dois critérios básicos: (a) reaproveitamento de energia, para que o material seja utilizado como substituto ao combustível; ou (b) reaproveitamento como substituto da matéria-prima, de forma que o resíduo apresente características similares às dos componentes empregados na produção de clínquer (MARQUES, 1999).

Dentre as tecnologias de tratamento de resíduos, a incineração têm a maior capacidade de destruição de uma grande variedade de resíduos. Os parâmetros de combustão do processo de clinquerização no forno rotativo são equivalentes aos preconizados para a destruição de resíduos perigosos, tradicionalmente realizada em fornos de incineração não relacionados à produção de cimento. A integração de dois processos em um, a utilização da manufatura industrial de clínquer Portland concomitante à queima de resíduos industriais no sistema forno, configura o co-processamento (MARÍNGOLO & KIHARA, 2002).

De acordo com MARQUES (1999), o co-processamento é uma prática pela qual os fabricantes de cimento reduzem seus gastos com combustível e matéria-prima, ao passo que os geradores de resíduos têm uma alternativa a mais para dispor seus passivos, notadamente a custos mais baixo se comparado com outras técnicas.

Segundo MARÍNGOLO (2001), o co-processamento tem como premissa que a utilização do resíduo represente aporte energético, ganho composicional, através da substituição de algum dos elementos principais, cálcio, silício, alumínio e ferro da matéria-prima, ou ainda que atue como mineralizador, apresentado componentes como enxofre, flúor, titânio ou fósforo, que reduzem a temperatura de clinquerização.

KIRSCH (1992) afirma que para a utilização de resíduos sólidos, é necessário que se atenda as seguintes premissas:

√ A qualidade do cimento, isto é, suas propriedades construcional e a compatibilidade ambiental, não deve ser afetada;

√ Todo interesse na proteção ambiental com relação ao processo de produção deve ser considerado, isto é, condições de licenciamento e limites de emissão deve ser observado; e

√ O processo de produção não deve ser afetado.

KIRSCH (1992) afirma que o uso de combustíveis secundários potenciais é justificado somente quando há lucro para a companhia de cimento, tendo em mente o capital investido e custo de operacional adicional proveniente da substituição do combustível primário.

Algumas restrições quanto ao uso de resíduos em fornos se referem as suas propriedades químicas, sendo necessário a avaliação em termos de toxicidade, corrosividade, patogenicidade e reatividade.

Um exemplo são os resíduos clorados, os quais contêm tetracloreto de carbono ou triclorobenzeno que quando queimados em fornos de cimento, geram ácido clorídrico (HCl). Este ácido no estado gasoso reage com o óxido de potássio e sódio no forno, formando sais alcalinos, os quais volatilizam na zona de queima e condensam na área de resfriamento do forno, gerando colagens que prejudicam a operação do forno (MANTUS, 1992).

Em geral, somente resíduos combustíveis com um alto valor energético e baixos conteúdos de cloro e metal são queimados em forno de cimento (MANTUS, 1992).

A introdução de resíduos no forno pode acarretar aumento da entrada de elementos traços no sistema, trazer implicações ao processo e influenciar as propriedades do clínquer e cimento Portland gerando ciclos no sistema em função da volatilidade; reduzindo a temperatura de formação dos minerais; modificando a viscosidade do

material; alterando a reatividade dos minerais do clínquer e assim agindo sobre a atividade hidráulica do cimento (MARÍNGOLO e KIHARA, 2002).

6.1. Histórico do Co-processamento

Segundo KIHARA (1999), as primeiras experiências de co-processamento foram realizadas com sucesso na década de 1970, em fornos de via úmida, no Canadá, na fábrica de cimento Saint Lawrence, com o objetivo de estudar a eficiência de destruição de resíduos clorados (1974 a 1976).

Na Europa, os primeiros testes foram realizados na França, na Ciment Français (Desvres) em 1978. No mesmo ano, registram-se experimentos também com resíduos clorados na Suécia, na fábrica de Stora-Vika. Somente a Scori, a maior co-processadora da Europa, tem capacidade de co-incinerar 600.000 t/ano de resíduos em 26 fornos de cimento. Estima-se que na União Européia tenham sido co-processados mais de 400.000 t de pneus e 600.000 t de resíduos líquidos como combustíveis alternativos, em 1997.

Em 1979, o Grupo Lafarge iniciou atividades de co-processamento nos Estados Unidos, na fábrica de Paulding (Ohio) de onde originou a Systech Environment Corporation, que atua na Lafarge Corp, Medusa Cement e Lone Star Cement. Além da Systech, atuam a Cadence nas fábricas da Ash Grove Cement e southdown, a Safety-Kleen nas fábricas de Holnam Cement, River Cement e Medusa Cement e a Giant nas fábricas da Giant Cement e Keystone Cement. Em 1995, registraram-se 45 fornos de cimento em 24 fábricas co-processando aproximadamente 1.000.000 t/ano de resíduos nos Estados Unidos.

As atividades de co-processamento de resíduos industriais iniciaram-se no Brasil na década de 1990, no Estado de São Paulo, estendendo-se posteriormente para o Rio de Janeiro, Paraná, Rio Grande do Sul e Minas Gerais (MARÍNGOLO e KIHARA, 2002).

Com isso, algumas normas e legislações ambientais foram criadas para regularizar as situações de operação das indústrias. As indústrias, por sua vez, enxergaram que o uso racional dos recursos naturais e o tratamento dos resíduos gerados eram de suma importância para a sobrevivência da empresa além da preservação da imagem perante a comunidade.

Em 1998, os órgãos ambientais CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Básico de São Paulo), FEAM (Fundação Estadual do Meio Ambiente/MG), FEEMA (Fundação estadual de Engenharia do Meio Ambiente/RJ), FEPAM (Fundação Estadual de Proteção ambiental Henrique Luiz Roessler/RS) e IAP (Instituto Ambiental do Paraná) publicaram procedimentos para a queima de resíduos industriais nos fornos de clínquer. As regulamentações, ao exigir que o co-processamento agregue valor ao resíduo, pretendem assegurar que fornos licenciados para produzir cimento não utilizem resíduos perigosos de baixo poder calorífico a pretexto de recuperação energética quando, de fato, estariam apenas destruindo-os. Para as agências ambientais, configuraria um papel, para o forno rotativo, de pura e simplesmente incinerador (MARÍNGOLO e KIHARA, 2002).

Os avanços tecnológicos da linha de produção de cimento e a substituição de combustíveis fósseis e matérias-primas naturais por materiais alternativos na indústria do cimento sempre foram impulsionados pela busca da redução do consumo de energia térmica e elétrica, e da racionalização do uso de recursos naturais não renováveis (MARÍNGOLO e KIHARA, 2002).

Há no Brasil 19 fábricas de cimento licenciadas para o co-processamento (tabela 10). A tendência é que as outras entrem com o pedido de licença, pois o ganho financeiro é evidente, considerando a substituição de combustível em até 30%, além de renda extra, no caso do resíduo entre R\$ 150 a R\$ 700 por tonelada co-processada (com base em valores de 2003).

Tabela 10 – Fornos de cimento no Brasil com licença para co-processar

Denominação	Grupo industrial	Município	UF
Cimpor	Cimpor	Brumado	BA
Poty	Votorantim	Sobral	CE
Itabira	Nassau	Cachoeiro do Itapemirim	ES
Cimpor	Cimpor	Cezarina	GO
Itaú	Votorantim	Itaú de Minas	MG
Lafarge	Lafarge	Matozinhos	MG
Camargo Corrêa	Camargo Corrêa	Pedro Leopoldo	MG
Holcim	Holcim	Pedro Leopoldo	MG
Soeicom	Soeicom	Vespasiano	MG
Camargo Corrêa	Camargo Corrêa	Bodoquena	MS
Itaú	Votorantim	Corumbá	MS
Cimpor	Cimpor	João Pessoa	PB
Itambé	Itambé	Balsa nova	PR
Rio Branco	Votorantim	Rio Branco do Sul	PR
Holcim	Holcim	Cantagalo	RJ
Lafarge	Lafarge	Cantagalo	RJ
Rio Branco	Votorantim	Cantagalo	RJ
Cimpor	Cimpor	Cajati	SP
C. P. Cimento (Tupi)	C. P. Cimento	Ribeirão Grande	SP

Fonte: RQD (2003)

Entre 1991 a 2000, cerca de 700.000 toneladas de resíduos perigosos foram destruídas através do co-processamento, entre eles borras oleosas, borras de tintas, pneus, solventes, serragem de madeiras, solos contaminados e resíduos orgânicos. Este valor, apesar de considerável, está muito abaixo do total de resíduos co-processados em países da Europa (França, Reino Unido, Bélgica e Áustria) que chega a 2 milhões de toneladas por ano (RQD, 2003).

O Brasil tem potencial para aumentar o volume total de resíduos co-processados. Não existem estatísticas oficiais sobre a geração de resíduos no Brasil, porém alguns inventários de órgãos ambientais mostram que anualmente são gerados cerca de 110 milhões de toneladas de resíduos classe II. Somente no Estado de São Paulo, são gerados cerca de 25 milhões desta classe de resíduos, sendo que somente 37% são tratados. Outro exemplo são os pneus que, apesar de não serem resíduos de classe I (perigosos), não podem ser depositados em aterros (GARCIA, 2003).

6.2. Aditivos e Resíduos Co-processáveis

Os tipos de resíduos co-processados pela fábrica dependem de alguns fatores como classificação do resíduo (matéria-prima ou combustível), porcentagem de substituição, tecnologia do equipamento, condições do processo e localização geográfica da fábrica.

Existem empresas no mercado especialistas em gerenciamento de resíduos para o uso em fábricas de cimento. Geralmente estas empresas fazem a manipulação, o transporte e a análise qualitativa de resíduos, assim como a mistura de materiais para utilização no co-processamento.

A tabela 11 mostra alguns exemplos de resíduos utilizados na indústria cimenteira.

Tabela 11- Tipos de resíduos utilizado em cimenteiras (SANTOS, 2003)

Tipos de resíduos	Elementos ou compostos químicos predominantes	Classificação
Borras oleosas	C, H, O e metais pesados	Combustível secundário
Borras de tintas	C, H, O e metais pesados	Combustível secundário
Óleos lubrificantes	C, H, O e metais pesados	Combustível secundário
Eletrodos de grafite	C	Combustível secundário
Solventes usados	C, H	Combustível secundário
Gesso de unidades de dessulfurização	Sulfatos e carbonatos	Matéria-prima secundária
Cinzas de termoeletricas	Silicatos, metais, C, H	Matéria-prima secundária
Areia de fundição	Sílica	Matéria-prima secundária
Lodos de ETE	C, H e metais pesados	Combustível secundário
Lodos de ETA	Ca	Matéria-prima secundária
Escórias de alto forno	Fe, Si, etc.	Matéria-prima secundária

O uso de pneus usados no co-processamento em fornos de clínquer tem crescido mundialmente. O Brasil possui algumas fábricas que já utilizam este tipo de resíduo e a tendência é aumentar o uso de pneus usados como combustível alternativo, devido à disponibilidade deste produto e pelas vantagens em sua utilização.

A resolução do CONAMA nº 264 de 26/08/99, prevê a coleta e reciclagem de pneus, cuja responsabilidade é dos fabricantes e importadores. Para 2004, a resolução prevê

que para cada pneu fabricado, um pneu inservível deve ser reciclado. A disponibilidade de pneus inservíveis no Brasil é de cerca de 30 milhões por ano.

Segundo BLUMENTHAL (1996), os pneus usados possuem poder calorífico 25% maior do que o carvão; as emissões gasosas de SO_x , NO_x , metais e voláteis orgânicos não são diferentes quando se utiliza este tipo de resíduo.

O aporte de zinco é aumentado quando se co-processa pneus usados. Este tipo de material possui teores acima de 10.000 ppm de zinco. O óxido de zinco (ZnO), como será exposto adiante, acelera a formação do clínquer.

Outro tipo de resíduo que possui potencial de utilização no Brasil é o SPL (Spent Potlining), ou Resíduo Gasto de Cuba (RGC). Uma fábrica do presente trabalho utiliza este tipo de material (Fábrica G). O RGC é um sub-produto da indústria de alumínio, proveniente do desmonte de cubas eletrolíticas. Além de fonte de SiO_2 e Al_2O_3 , este resíduo possui teor elevado de F^- (entre 12 a 20%) e em devidas proporções, age como agente mineralizante, ou seja, possuem a capacidade de intensificar a taxa de formação do clínquer Portland. Com relação a disponibilidade deste resíduo, o fato é que para cada tonelada de alumínio produzido, cerca de 35 a 45 Kg de RGC são gerados, ou seja, no Brasil são gerados aproximadamente 50.000 toneladas/ano.

6.3. Conceitos, Classificação e Regulamentações

A implementação do co-processamento nos fornos deve respeitar as deliberações normativas dos órgãos ambientais competentes, de forma a não causar impacto ao meio ambiente. O clínquer co-processado, por sua vez, deve manter a integridade de um clínquer convencional e produzir cimento de boa qualidade (MARÍNGOLO & KIHARA, 2002)

No final da década de 1980, como decorrência dos graves problemas causados pelas grandes quantidades e toxicidade dos resíduos gerados, vários países, entre eles o Brasil,

começaram a elaborar as primeiras leis e regulamentações específicas para definir, classificar, manusear, transportar e destinar resíduos (CAVALCANTI, 1998).

Em 1987, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) editou uma série de normas para padronizar nacionalmente a classificação de resíduos sólidos:

NBR 10004 – Resíduos Sólidos - Classificação

NBR 10005 – Lixiviação de Resíduos - Procedimento

NBR 10006 – Solubilização de Resíduos - Procedimento

NBR 10007 – Amostragem de Resíduos - Procedimento

Segundo a NBR 10004, classificam-se os resíduos como:

- Resíduos Classe I – perigosos
- Resíduos Classe II – não inertes
- Resíduos Classe III – inertes

A Norma NBR 10004 - "Resíduos Sólidos - Classificação", classifica os resíduos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, indicando quais resíduos devem ter manuseio e destinação mais rigidamente controlados.

A classificação proposta baseia-se fundamentalmente nas características dos resíduos, em listagem de resíduos reconhecidamente perigosos e em listagens de padrões de concentração de poluentes, a saber:

Listagem 1 - Resíduos perigosos de fontes não específicas;

Listagem 2 - Resíduos perigosos de fontes específicas;

Listagem 3 - Constituintes perigosos - base para a relação dos resíduos e produtos das listagens 1 e 2;

Listagem 4 - Substâncias que conferem periculosidade aos resíduos;

Listagem 5 - Substâncias agudamente tóxicas;

Listagem 6 - Substâncias tóxicas;

Listagem 7 - Concentração - Limite máximo no extrato obtido no teste de lixiviação;

Listagem 8 - Padrões para o teste de solubilização;

Listagem 9 - Concentrações Máximas de poluentes na massa bruta de resíduos utilizadas pelo Ministério do Meio Ambiente da França para Classificação de Resíduos;

Listagem 10 - Concentração mínima de solventes para caracterizar o resíduo como perigosos.

Resíduos classe I - Perigosos

São classificados como resíduos classe I ou perigosos os resíduos sólidos ou mistura de resíduos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade ou incidência de doenças e/ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada. As listagens nº 1 e 2 da referida Norma fornecem uma relação de resíduos sólidos industriais reconhecidamente perigosos.

Os resíduos que submetidos ao Teste de Lixiviação, conforme Norma Brasileira NBR 10005 - "Lixiviação de Resíduos - Procedimento", apresentarem teores de poluentes no extrato lixiviado em concentração superior aos padrões constantes da listagem 7 - Limite Máximo no Extrato obtido no Teste de Lixiviação, são classificados como perigosos. Os valores padronizados nessa listagem se referem exclusivamente a alguns metais pesados e pesticidas.

Assim sendo, o teste de lixiviação se aplica somente àqueles resíduos que apresentem entre seus constituintes um ou mais dos elementos e substâncias constantes da listagem nº 7 da NBR-10004.

São ainda classificados como resíduos perigosos os resíduos de restos de embalagens contaminadas com substâncias da listagem nº 5 e os resíduos de derramamento ou produtos fora de especificação de qualquer substância das listagens nº 5 e 6.

Qualquer outro resíduo, que se supõe ser tóxico e que não conste destas listagens, dever ter sua classificação baseada em dados bibliográficos disponíveis, uma vez que

os testes de toxicidade a organismos superiores (DL50 oral ratos, CL50 inalação ratos ou DL50 dérmica coelhos) não são usuais entre nós.

Resíduos Classe II - Não Inertes

São classificados como Classe II ou resíduos não inertes os resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que não se enquadram na Classe I - perigosos ou na Classe III - inertes. Estes resíduos podem ter propriedades tais como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

Resíduos Classe III - Inertes

São classificados como Classe III ou resíduos inertes os resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que, submetidos ao teste de solubilização (Norma NBR 10006 - "Solubilização de Resíduos - Procedimento") não tenham nenhum de seus constituintes solubilizados, em concentrações superiores aos padrões definidos na Listagem 8 - "Padrões para o teste de solubilização".

Como exemplos destes materiais, pode-se citar: rochas, tijolos, vidros e certos plásticos e borrachas que não são facilmente decompostos.

Como ficou demonstrado, os resíduos são classificados em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas e com base na identificação de contaminantes presentes em sua massa. Contudo, essa identificação é bastante complexa em inúmeros casos, em face das limitações existentes nos laboratórios nacionais. Os resíduos que não forem classificados nestas listagens devem ser avaliados quanto à presença em sua composição de substâncias constantes da listagem 4 .

As substâncias presentes nesta listagem são aquelas que, com certeza, são tóxicas, cancerígenas, mutagênicas ou teratogênicas aos seres vivos e ao homem. Entretanto, a simples presença de uma dessas substâncias no resíduo não implica, necessariamente, sua classificação como perigosos. Para isso, deverão ser analisados conjuntamente os seguintes fatores:

- Natureza da toxicidade apresentada pelo resíduo;
- Concentração do constituinte no resíduo;
- Potencial que o constituinte tem de migrar do resíduo para o ambiente sob condições impróprias de manipulação;
- Persistência do constituinte ou de qualquer produto tóxico de sua degradação tem em degradar-se em constituintes não perigosos considerando-se a velocidade em que ocorre a degradação; e
- Extensão em que o constituinte ou os produtos de sua degradação é capaz de bioacumular nos ecossistemas.

Caso ainda não seja possível a sua classificação, deve -se avaliar sua periculosidade real através da comprovação de pelo menos uma das seguintes características:

- Inflamabilidade;
- Corrosividade;
- Reatividade;
- Toxicidade; ou
- Patogenicidade.

Se ainda assim existirem dúvidas quanto à classificação, deve-se proceder da mesma maneira como se fez em relação às substâncias da Listagem 4, ou seja: analisar os fatores descritos no parágrafo anterior.

Neste ponto, já será possível classificar o resíduo como perigosos ou não. Se for classificado como não perigoso, o próximo passo é submetê-lo ao teste de solubilização. Pela comparação dos resultados obtidos na análise do extrato do teste de solubilização com os padrões da Listagem 8, classificam-se os resíduos como inertes ou não inertes.

Deve-se salientar que as listagens apresentadas não são estáticas. Um resíduo ou substância pode ser incluído ou retirado das mesmas de acordo com a evolução do

conhecimento científico sobre o assunto. Portanto essas listagens devem ser continuamente atualizadas.

A crescente ocupação industrial, principalmente nos grandes centros urbanos, tem gerado grandes volumes de resíduos e conseqüentemente a preocupação sobre a destinação final destes. As exigências dos órgãos ambientais sobre o equacionamento do passivo ambiental são rígidas e ganharam amplitude com o advento da Lei Federal nº 9.605 de 12 de fevereiro de 1998 – Lei de Crimes Ambientais, que responsabiliza o funcionário público quando deixar de promover as medidas necessárias à prevenção, interrupção ou minoração do agravamento do dano ambiental, determinadas pela autoridade competente (CERQUEIRA e ALVES, 1999).

De acordo com o último levantamento realizado pela CETESB (1992/1996), somente no Estado de São Paulo são gerados 535.615 t/ano de resíduos Classe I (Perigosos), 25.038.167 t/ano de resíduos Classe II (Não-inertes) e 1.045.896 t/ano de resíduos Classe III (Inertes). Do total de 26,6 milhões de toneladas de resíduos sólidos gerados anualmente, somente 9,5 milhões de toneladas (correspondendo a 35,7%) são tratadas (GARCIA, 2003).

Os resíduos Classe I e II possuem potencial de utilização no co-processamento e em 1999, o CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) oficializou, em âmbito nacional, a regulamentação CONAMA 264, que define procedimentos, critérios e aspectos técnicos específicos de licenciamento ambiental para o co-processamento de resíduos em fornos rotativos de clínquer. Esta regulamentação impõe valores máximos de emissão de certos compostos químicos (incluindo metais) e de material particulado. Cada Estado, através do órgão ambiental local, tem autonomia para definir limites mais restritivos, considerando a capacidade de dispersão atmosférica e a intensidade da ocupação industrial e os valores da qualidade do ar da região.

Na Suíça foi estabelecida uma diretriz que impõe valores máximos de poluentes em clínqueres e cimentos que utilizaram o co-processamento de resíduos. Esta diretriz tem caráter ambiental e até o momento, o Brasil não possui uma regulamentação com esta finalidade, limitando-se a estipulação de limites de emissões gasosas de poluentes.

A tabela 12 mostra valores padrão para poluentes no clínquer e no cimento Portland, de acordo com a Diretriz Suíça de Destinação Final de Resíduos em Plantas de Cimento. Os valores estabelecidos foram fundamentados nas matérias-primas disponíveis na Suíça, utilizados para a fabricação de cimento. Tem valor regional e, portanto, estes limites devem ser considerados como referências para comparação em clínqueres co-processados. A Diretriz estabelece requisitos de qualidade de clínqueres fundamentada em limites de elementos menores.

Tabela 12 – Valores padrão para poluentes no clínquer e no cimento.

Elemento		Valor padrão (mg/Kg)	
		Para clínquer	Para cimento Portland
Arsênio	As	40	-
Antimônio	Sb	5	-
Berílio	Be	5*	-
Chumbo	Pb	100	-
Cádmio	Cd	1,5	1,5*
Cromo	Cr	150	-
Cobalto	Co	50	-
Cobre	Cu	100	-
Níquel	Ni	100	-
Mercúrio	Hg	Nenhum valor padrão para clínquer (sem assimilação)	0,5*
Selênio	Se	5	-
Tálio	Tl	2	2*
Zinco	Zn	500	-
Bronze	Sn	25	-
Cloreto (inorg.)	Cl	-	1000
Enxofre	S	-	3,5% SO ₃

* Elementos cujo uso de resíduos pode não resultar em um aumento significativo de teor no clínquer ou no cimento Portland.

6.4. Sistema Forno como Meio Alternativo de Destruição de Resíduos

O forno de cimento possui características propícias à combustão de resíduos, que são apresentadas a seguir (MANTUS, 1992; MOORE, 1995; LEMARCHAND, 1999):

a) Alta temperatura e longo tempo de residência

A produção de clínquer Portland requer que a temperatura dos sólidos alcance aproximadamente 1480 °C (2700°F). Para aquecer o material até esta temperatura é necessário que a chama chegue a pelo menos 1930°C (3500°F). O perfil de temperaturas no forno rotativo e a velocidade do gás combinam-se para produzir um tempo de residência de mais de três segundos a temperaturas iguais ou superiores a 1200°C (2200°F), com a vantagem adicional do contato íntimo entre sólidos e gás. Essas condições essenciais para a produção de cimento excedem a temperatura do gás e tempo de residência para a destruição de componentes orgânicos, mesmo os de destruição mais difícil, e excedem as condições operacionais de incinerador industrial de resíduos perigosos.

b) Ambiente alcalino natural

As matérias-primas dentro do forno rotativo produzem um ambiente naturalmente alcalino, agindo como neutralizadores naturais dos gases ácidos que podem vir a ser produzidos pela combustão, como SO₂ (H₂SO₄) e HCl. A calcinação do carbonato de cálcio produz cal, que é o mesmo material neutralizador utilizados em incineradores de resíduos perigosos. O processo de produção do clínquer gera também outros componentes alcalinos, como óxido de magnésio. Assim à medida que os gases ácidos transitam no sistema, são neutralizados pelo material alcalino do forno.

c) Alta turbulência

Turbulência é o fenômeno que promove a mistura do combustível com o oxigênio, produzindo uma combustão mais eficiente. Turbulência, temperatura e tempo de residência são os três fatores de cuja ação combinada depende a eficácia do processo

de incineração. Em fornos de cimento, a turbulência, expressa em número de Reynolds (relação entre as forças inerciais e de viscosidade do fluxo), é maior que 100.000, contra 10.000 em incineradores industriais, permitindo maior eficiência de destruição de compostos orgânicos.

d) Processo sem geração de cinzas

O único produto à parte gerado no processo de manufatura do cimento é o pó de forno de clínquer, o qual consiste basicamente de matérias-primas (por exemplo, calcário) e matéria-prima parcialmente processada (por exemplo, cal). Por esta razão, em um sistema fechado, é reciclado e realimentado no forno junto à farinha.

e) Estabilidade térmica

Devido às dimensões e alta capacidade de calor que caracterizam o forno de cimento, não é possível haver variações significativas de temperatura em períodos curto de tempo. A operação é estável e uniforme, e conta com dispositivos de interrupção automática do fluxo de resíduos em caso de falhas nas condições operacionais. Interrompido repentinamente o fluxo, quaisquer resíduos orgânicos dentro do forno ainda serão destruídos.

f) Equipamento de despoeiramento de alta eficiência

O processo gera gases (CO , CO_2 , SO_x , NO_x , HCl , HF), vapores de metais pesados (Pb , Hg , Cd , Cr etc.), óxidos metálicos (Ni , Fe , Co) e material particulado. As partículas que não retornam ao forno são capturadas por sistemas de controle anti-poluição, como filtros de manga e principalmente, precipitadores eletrostáticos, que atingem eficiência de 99,95%.

g) Carga de resíduo

Fornos de cimento típicos têm, em média, uma capacidade de alimentação de matérias-primas de 100 t/h. A carga de resíduos é geralmente menor que 5% da

alimentação, o que significa queima da ordem de 2 a 3 t/h. Para fins de comparação, um incinerador industrial de resíduos perigosos representa investimentos de US\$ 20 milhões, para uma taxa e alimentação de 100 a 150 kg/h.

h) Habilidade do clínquer em assimilar teores controlados de cinzas sem detrimento das propriedades do cimento

A função básica do resíduo no processo de queima do clínquer é complementar ou substituir parte do combustível ou matérias-primas convencionais. Quaisquer resíduos não-perigosos de processos industriais, cujos constituintes principais são os mesmos da farinha para a fabricação do clínquer Portland (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3), podem ser utilizados como substitutos do material natural para a correção da composição ou para a produção de clínquer mineralizado, com propriedades especiais.

7. Influência dos Metais no Cimento

BHATTY (1995) afirma que o uso de materiais de alimentação alternativos e combustíveis secundários vem ganhando interesse pela indústria cimenteira, assim como o conhecimento da incorporação de elementos traços no clínquer e suas influência nas propriedades do cimento. Esses efeitos são dependentes diretamente do tipo dos elementos traços contidos na matéria-prima, seus níveis de concentração e as condições operacionais do forno.

7.1. Conceitos e Definições

a) Elementos maiores

Elementos que possuem presença maior que 5% em clínquer de cimento. Exemplos são o cálcio (Ca), sílica (Si), alumínio (Al), ferro (Fe) e oxigênio (O). Carbono (C) e nitrogênio (N), devido a suas abundâncias nas matérias-primas e na atmosfera terrestre respectivamente, podem ser considerados como elementos maiores (BHATTY, 1995).

b) Elementos secundários

São elementos que aparecem em concentração entre 1 a 5%. No clínquer Portland existem quatro elementos que são considerados secundários: sódio (Na), potássio (K), magnésio (Mg) e enxofre (S). Estes elementos são representados em análise química como óxidos: Na_2O , K_2O , MgO e SO_3 (BHATTY, 1995).

c) Elementos menores

Elementos cuja concentração no clínquer são geralmente menores que 1% e são usualmente classificados com base na frequência em que ocorrem nas matérias-primas (BHATTY, 1995).

d) Elementos traços

São elementos possuem concentração menor do que 100 ppm (BHATTY, 1995).

Neste trabalho, por convenção, todos os elementos que possuem teores menores que 1% em peso serão considerados como elementos menores.

7.2. Fontes dos elementos menores

De acordo com BHATTY (1995), as principais fontes dos elementos menores são as matérias-primas e o combustível utilizado no processo industrial. Outra fonte pode ser os materiais aditivos, tais como escória de alto-forno, cinzas volantes, minério de ferro, bauxita por exemplo. Uma secundária, porém importante fonte de elementos menores é proveniente de uma grande variedade de resíduos industriais, que substituem parcialmente ou totalmente o combustível primário. Exemplos são o coque de petróleo, pneus usados, lubrificantes, resíduos de solventes, borras de tinta e óleos usados.

Pode ser considerada uma fonte adicional de elementos menores, os tijolos de revestimento refratário, correntes, revestimentos de equipamento moedores e bolas de moinho. A tabela 13 mostra as fontes de elementos menores no processo de fabricação de clínquer Portland.

Tabela 13 – Correlação entre os elementos químicos e suas fontes no resíduo (BHATTY, 1995)

Elementos (por grupo)	Fontes
Grupo I	
Lítio	Resíduo de óleo lubrificante (ROL)
Grupo II	
Berílio	Cinzas volantes
Estrôncio	Calcário, aragonita, escória, ROL
Bário	ROL, resíduo derivado de combustível (RDC)
Grupo III	
Boro	Matéria-prima, minério de ferro
Gálio, Índio, Tálio	Matéria-prima, cinzas volantes, carvão, combustível secundário, RDC
Grupo IV	
Germânio	Matéria-prima, carvão
Estanho	Cinzas volantes, RDC, combustível
Chumbo	Matéria-prima, pneus, RDC, folhelho cuprífero, cinzas volantes
Grupo V	
Nitrogênio	Carvão, ar
Fósforo	Matéria-prima, escória, lama de esgoto, arenito, RDC
Arsênio	Cinzas volantes, comb. secundário, carvão, óleos usados
Antimônio	Petróleo, coque de petróleo
Bismuto	combustível
Grupo VI	
Enxofre	Carvão, escória, óleo lubrificante, coque de petróleo, pirita, pneus
Selênio, telúrio	Cinzas volantes, carvão, RDC, coque de petróleo
Grupo VII	
Fluór	Calcário, combustível, resíduo gasto de cuba
Bromo	Cinzas volantes
Cloro	Carvão, escória, cinzas volantes, resíduos de óleo lubrificante, hidrocarbonetos clorados, RDC, combustível rico em cloro
Iodo	Carvão
Elemento de transição	
Titânio	Matéria-prima, argila, folhelho, min. ferro, bauxita, escória, RDC
Zircônio	Matéria-prima, minério silicoso, coque de petróleo
Vanádio	Coque, óleo cru, folhelho negro, comb. secundário, cinzas volantes
Cromo	Bauxita, escória, tijolos refratários, folhelho cuprífero, pneus, RDC, carvão
Molibdênio	Resíduo de óleo lubrificante
Manganês	Matéria-prima, bauxita, escória, cinzas volantes
Cobalto	Resíduo de óleo, cinzas volantes, coque de petróleo
Níquel	Cinzas volantes, folhelho negro, folhelho cuprífero, resíduo de óleo, pneus, RDC, carvão, coque de petróleo
Cobre	Cinzas volantes, folhelho negro, folhelho cuprífero, óleo lubrificante, pneus
Zinco	Óleo usado, pneus, escórias metalúrgica, pó de filtros, pó de forno, RDC
Cádmio	Cinzas volantes, folhelho negro, folhelho cuprífero, RDC, tintas
Mercúrio	RDC, tintas fungicida

7.3. Influência dos Elementos Menores no Forno e no Cimento

De acordo com BHATTY (1995), os efeitos nas propriedades do clínquer Portland podem ser significativos, dependendo do tipo de elementos menores encontrados no material de alimentação, seus níveis de concentração e as condições operacionais do forno. ANDRADE et. al.(2002) afirma que o comportamento dos elementos menores na cristalização das fases cristalinas do clínquer é um parâmetro fundamental para a avaliação dos benefícios e riscos da queima de resíduos perigosos. Abaixo, segue uma relação dos principais elementos menores encontrados e suas influências em clínqueres Portland (BHATTY, 1995).

Berílio

Berílio forma óxido de baixa volatilidade, sugerindo uma retenção no clínquer. Entretanto, este elemento não tem sido detectado em quantidades significantes em clínqueres para se ter uma medida dos efeitos na formação do clínquer.

Bário

Este elemento ocorre em quantidades variadas em calcários, sendo mais comum na forma de barita (BaSO_4), ocorrendo também em sedimentos argilosos. A média de quantidade de bário em cimentos é de 280 mg/kg (PCA, 1992). Estudos relatam uma diminuição na temperatura de clinquerização de 1450°C para 1400°C e um aumento na taxa de produção de clínquer de 8,2 para 9 t/h, quando há a utilização de matérias-primas com maiores quantidades de bário (TIMASHEV et al. , 1974). De acordo com estudos, bário também parece ser um ativador efetivo da hidraulicidade e resistência do cimento. A resistência obtida através da incorporação do bário no clínquer é de 10 a 20% maior do que em clínqueres normais, sendo este teste aplicado em todas as idades e sob condições idênticas (KURDOWSKI, 1974; BUTT et al., 1968; KURDOWSKI et al., 1968; KRAVCHENKO, 1970; PEUKERT, 1974).

Tálio

Tálio é encontrado em matérias-primas, tais como minério de ferro, carvão e cinzas volantes. A concentração média deste elemento no cimento é de 1,08 mg/kg, variando de não detectado a 2,68 mg/kg (PCA, 1992). É considerado o maior elemento volátil depois do mercúrio em fornos de clínquer, com ponto de fusão em 303°C. Este elemento concentra-se principalmente no pó de eletrofiltro, e se este não for descartado, irá gerar um grande ciclo interno deste elemento no processo industrial.

Estanho

Estanho é um elemento traço encontrado em matérias-primas que compõe a farinha de alimentação e nos combustíveis. É um elemento não volátil, cujo ponto de ebulição é de 2265°C. Óxido de estanho (SnO) ou cassiterita natural funde à 1630°C e ponto de sublimação entre 1800 e 1900°C. Sendo assim o estanho tende a ficar retido no clínquer. A presença de pequenas quantidades de estanho no clínquer não deveria afetar as propriedades do cimento, embora não se tenha conhecimento sobre os efeitos deste elemento na fabricação do clínquer.

Chumbo

O chumbo pode estar presente em quantidades traço nas matérias-primas, principalmente em argilas e folhelhos. Pode ser encontrado em nível de concentração significativo em carvão, óleos usados, óleos lubrificantes e tiras de pneus. Em cinzas volantes, o chumbo tende a se concentrar nas frações finas (COLES et al., 1979). Componentes de chumbo tende a serem voláteis, vaporizando no forno e saindo na forma de finos, sendo coletados no pó de eletrofiltro. Há também a evidência de que apesar do particionamento do chumbo dentro do pó de eletrofiltro, parte do chumbo pode ainda permanecer retido no clínquer, segundo DAVISON et al. (1974) e BERRY et al. (1975). Entretanto, o chumbo não tem efeitos adversos nas propriedades do clínquer se o nível de concentração é abaixo de 70 ppm. O efeito de níveis mais altos de chumbo em comparação aos níveis normais é incerto (SPRUNG et al., 1978). Uma pesquisa de BHATTY e WEST (1993) afirma que adições tanto como compostos

solúveis (PbNO_3 : 7,300 ppm) quanto óxidos insolúveis (PbO : 38,000 ppm) substancialmente retarda a hidratação de pastas. O PbO concentra-se preferencialmente no C3S (ANDRADE et. al., 2002)

Arsênio

Este elemento ocorre somente em pequenas quantidades em carvão e óleos usados, e aparentemente não influencia na fabricação do cimento. Embora o óxido As_2O_3 seja volátil (ponto de sublimação = 193°C), era esperado que se condensasse em partículas do pó de eletrofiltro, mas WEISWEILER et al. (1989) observou que uma quantidade substancial de arsênio é incorporada nos clínqueres, e somente uma pequena quantidade insignificante é incorporada no pó de eletrofiltro. A causa da retenção do arsênio no clínquer é atribuída ao excesso de CaO , condições oxidantes e alta temperatura do forno. Sob condições de oxidação, o As é primeiramente oxidado a As_2O_5 e forma uma série de arsenatos de cálcio de baixa volatilidade, entre os quais $\text{Ca}(\text{AsO}_4)_2$ é mais estável a 1300°C .

Selênio

Selênio pode estar associado com enxofre em carvão, porém como traços. Está presente também em cinzas volantes, onde tende a se concentrar nas frações mais finas (COLES et al., 1979). É um elemento volátil (ponto de fusão = 684°C) o qual espera-se ser encontrado no pó de eletrofiltro ou nas emissões gasosas. Selênio pode formar selenatos pouco estável (SeO_4), os quais parecem não serem incorporados no clínquer (GARTNER, 1980). Devido a extrema baixa concentração encontrada no material de alimentação do forno, é muito provável que o selênio tenha efeitos significativos na fabricação ou nas propriedades do cimento.

Telúrio

Semelhante ao selênio, traços de telúrio são geralmente associados com enxofre em carvão. Em temperaturas máximas no forno rotativo, o telúrio pode se volatilizar, dependendo da forma que se encontra (forma amorfa: ponto de fusão = 990°C ; forma

romboédrica: ponto de fusão = 1390°C). GARTNER (1980) sugere que o telúrio deve formar teluratos instáveis em clínqueres e saem no pó de eletrofiltro e nas emissões.

Vanádio

Vanádio ocorre em níveis mensuráveis nas matérias-primas (10-80 ppm em calcários, 98-170 ppm em argilas e 30-50 ppm em carvão) (SPRUNG, 1985). Está presente também em cinzas volantes, onde tende a se concentrar nas frações finas (COLES et al., 1979). Um estudo de WEISWEILER et al. (1990) reporta níveis de vanádio próximos de 800 ppm em coque de petróleo. Cinzas de coque de petróleo podem conter altos níveis de V_2O_5 (acima de 60%). Devido ao baixo conteúdo de cinzas produzidas pela queima do coque de petróleo, MOIR et al. (1992) encontrou não mais do que 0,08% V_2O_5 em clínqueres produzido em fábricas que utilizam 50% de coque de petróleo como combustível. Este elemento concentra-se preferencialmente no C2S (ANDRADE et. al., 2002).

O efeito do vanádio é conhecido por reduzir a viscosidade devido ao alto potencial iônico. Uma concentração de 1,5% de V_2O_5 aumenta a hidraulicidade da fase alita, porém altas concentrações afetam a moabilidade de clínqueres. V_2O_5 contido em clínquer pode aumentar a expansividade sob certas circunstâncias (BLAINE et al., 1966).

Cromo

O cromo pode estar presente no material de alimentação em quantidades mensuráveis. A presença de Cr nas matérias-primas reduz a viscosidade da fase líquida do clínquer. MILLER (1976) relatou a melhora da clínquerização com a adição de 1% de Cr_2O_3 . Cromo pode existir em um número de estado de oxidação no clínquer, sendo os mais estáveis o Cr^{+3} e o Cr^{+6} . Sua formação é sensível ao nível de oxigênio no forno. A alta oxigenação tende a formar compostos de Cr^{+6} , como cromatos, os quais são prontamente solúveis em água. Condições redutoras favorecem a formação de compostos de Cr^{+3} , os quais são menos solúveis em água.

Cromo é conhecido por acelerar a hidratação da pasta e melhorar a resistência a baixas idades, e desta forma tem sido usado para desenvolver cimentos de alta resistências.

A maior parte de cromo é incorporado nas fases belita, ferrita ou nos sulfatos.

Manganês

A fonte do manganês são as matérias-primas e os materiais aditivos. O polimorfismo dos silicatos no clínquer é afetado pela presença de óxidos de manganês nas matérias-primas. De acordo com KNÖFEL et al. (1983) o conteúdo de alita contida no clínquer aumenta com a adição de manganês, sendo que o ponto máximo para a formação da alita é entre 0,5% MnO_2 e 1% Mn_2O_3 . Altas concentrações de manganês promovem a formação de belita nas fases silicáticas, mas preferencialmente são incorporados nas fases ferrita, através da formação de “alumino-manganita”. Isto reduz o C3A e aumenta a cal livre. Manganês é considerado refratário pois o ponto de fusão é de 1960°C.

Cobalto

Cobalto está presente como traço nas matérias-primas e é totalmente incorporado no clínquer, sendo que a fase ferrita incorpora a maior parte. SYCHEV et al (1964) demonstrou que o cobalto pode reduzir a atividade hidráulica da alita e aumentar a dureza do clínquer.

Níquel

Este elemento ocorre nos calcários, argilas, carvão, óleos usados e coque de petróleo. Em cinzas volantes o NiO ocorre num teor acima de 1,9% (BUCCHI, 1981). Níquel concentra-se preferencialmente na fase ferrita, seguida por alita, aluminato e belita (HORNAIN, 1971).

Cobre

O teor de óxido de cobre (CuO) é, em média, de 16 ppm nas matérias-primas e < 0.13% em cinzas de carvão. São encontrados em média 90 ppm de CuO em clínques comerciais (BUCCHI, 1981). Este elemento concentra-se preferencialmente na fase C4AF, seguido pelo C3S, C3A e C2S. MILLER (1976) relata que sob condições oxidantes, uma pequena quantidade de cobre na forma de CuO, estabiliza a alita, enquanto sob condições redutoras, o cobre na forma de Cu₂O afeta as formações das fases alita e belita. CuO pode diminuir consideravelmente a temperatura de fusão (RUMYANSTEV et al., 1968). ODLER et al. (1980) diz que a adição de 1% de CuO foi efetivo na diminuição da cal livre (CaO) em temperaturas mais baixas de fusão. Óxidos de cobre são voláteis no ambiente do forno (ponto de fusão: CuO=1326°C e Cu₂O=1235°C).

Zinco

O zinco ocorre como elemento traço nas matérias-primas, sendo que em calcários são reportados cerca de 22 a 24 ppm, em argilas entre 59 a 115 ppm e em carvões entre 16 a 220 ppm. Entretanto, pode estar presente em quantidades superiores à 3000 ppm em resíduos de óleos usados ou 10.000 ppm em pneus. Aproximadamente metade do zinco é distribuída nos silicatos com preferência para a alita. A outra metade é distribuída na matriz do clínquer, com preferência para a fase ferrita (KNÖFEL, 1978; TSIBOI et al., 1972). A adição de ZnO acelera a formação do clínquer. Em quantidades superiores à 1% de ZnO na matéria-prima, há uma diminuição considerável da cal livre (CaO), retarda a hidratação e diminui a resistência em idades menores e aumenta em idades maiores (ODLER et al., 1980).

Os elementos menores influenciam na cinética das reações no forno de clínquer Portland, a viscosidade da fase líquida, a cristalização e a estabilização das diferentes fases do clínquer e o desenvolvimento de microtexturas (e.g. ANDRADE, 2002). Difusão e substituição de elementos menores na estrutura cristalina depende dos parâmetros de cela, razão e carga iônica, além da temperatura (ANDRADE, 2002). A

figura 15 mostra a viscosidade da fase líquida em função da relação catiônica e da energia de ligação entre cátion e oxigênio.

Figura 5 – Viscosidade do líquido contra relação catiônica carga/raio (seta $\Leftarrow$) e contra a energia de ligação entre cátion e oxigênio (seta $\Rightarrow$) (TIMASHEV in MARÍNGOLO, 2001)

7.4. Influência dos Elementos Menores no Meio Ambiente e na Saúde

Elementos menores são importantes tanto na natureza como na indústria. Isto é exemplificado pelo importante papel no metabolismo da fauna e da flora, assim como no organismo humano, dependendo do tipo de elemento, sua concentração e as formas em que eles estão combinados (PUNKTE e SCHNEIDER, 2001).

Segundo BHATTY (1995) existe um movimento crescente para o uso de uma variedade de materiais alternativos na produção de cimento, com múltiplos objetivos de redução de acúmulo de resíduos para evitar problemas ambientais e para conseguir vantagens técnicas durante a fabricação do clínquer sem sacrificar a qualidade do cimento.

Os metais são uma das preocupações na incineração de resíduos, tendo em vista à sua presença em vários resíduos perigosos e também por sua possível toxicidade. Dos metais que apresentam riscos de carcinogenicidade, ou seja que podem provocar câncer, incluem-se: arsênio, cádmio, cromo e belírio. Entre os metais tóxicos não-carcinogênicos estão antimônio, bário, chumbo, mercúrio, prata e tálio. Está prevista, para futuro próximo, a regulamentação do co-processamento de resíduos portadores dos metais tóxicos não-carcinogênicos selênio e níquel (DEMPSEY & OPPELT 1999).

Os elementos traços na matéria-prima de diferentes origens geológicas estão presentes em baixas concentrações e limites de variação. Isto é aplicado também em combustíveis. Por outro lado, materiais secundários podem conter certos metais pesados em alta concentração.

O conteúdo de metais pesados no cimento Portland não aumenta necessariamente quando parte do material de alimentação é substituído por materiais secundários através do co-processamento. A pré-condição para isto, entretanto, é que os materiais secundários considerados sejam selecionados de tal maneira e usados em tais quantidades que a emissão não aumente, o processo industrial de fabricação não seja interrompido, as propriedades do cimento não sejam prejudicadas e não se afete a compatibilidade ambiental do concreto (SPRUNG, 1994).

Com relação às emissões atmosféricas, SANTOS (2003) considera que as emissões de chaminé e fugitivas apresentam riscos à saúde por conterem: metais, compostos orgânicos e sílica principalmente, que, se inalados em concentrações excessivas, podem causar ou agravar quadros de doenças respiratórias e gastrointestinais.

Em 1990, a USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) avaliou os riscos de se desenvolver câncer por exposição às emissões de uma unidade de fabricação de cimento, utilizando combustível convencional (carvão mais diesel) e combustível derivado de resíduos perigosos e os resultados mostraram que os riscos são equivalentes. A justificativa para a similaridade é que as emissões atmosféricas não diferem substancialmente entre um forno que utiliza resíduos industriais e um que não utiliza (KELLY, 1992).

MANTUS (1992) afirma, que para a USEPA, os danos à saúde pública devido às emissões de chaminé de um forno de clínquer, que utiliza somente combustível convencional e operado adequadamente, são considerados como negligenciáveis e dentro de limites aceitáveis e, seguindo o princípio da similaridade e a primícia que os fornos são operados adequadamente, então, os efeitos à saúde pública de um forno que opera com resíduos perigosos como combustível podem ser considerados negligenciáveis.

A determinação da concentração limite de Cr^{+6} no cimento tem recebido especial atenção pois, se por um lado ele é responsável por determinadas características positivas do cimento, por outro ele é o principal causador de problemas dermatológicos nos usuários de cimento na construção civil e, em menor grau nos funcionários das cimenteiras.

A hidratação do cimento provoca uma série de reações, gerando uma solução alcalina com pH próximo a 12,5. Os compostos quando solubilizados em água tendem a ficar retidos na massa sólida, porém o Cr^{+6} , devido à sua alta solubilidade penetra mais facilmente na pele, causando o "eczema do cimento" e as dermatites alérgicas.

RODRIGUES e SUTO (1989) fizeram um estudo sobre o cromo total e o cromo hexavalente nos cimentos brasileiros. O departamento de Química da ABCP desenvolveu um procedimento para a quantificação quantitativa do cromo no cimento, através de um espectrocolorímetro. Os dados da tabela 14 mostram o teor de cromo total e cromo solúvel (Cr^{+6}) em alguns cimentos nacionais.

Tabela 14 – Teor de cromo total e solúvel em alguns cimentos brasileiros

Fábrica	Cr Total (ppm)	Cr Solúvel (ppm)
1	31,50	10,30
2	47,20	4,30
3	21,60	5,70
4	93,00	35,80
5	34,20	6,60
6	39,00	11,10
7	75,90	7,50
8	49,90	21,60
9	31,40	17,90
10	41,00	8,10
11	59,26	26,70
12	49,20	19,30
13	36,70	17,50
14	29,40	4,80
15	35,60	15,60
16	72,50	5,50
17	50,60	13,60
18	70,40	9,60
19	55,40	17,90
20	35,60	17,80

Neste estudo, foram realizadas várias análises químicas para se determinar a origem do Cr^{+6} no cimento. Foi comprovada a insolubilidade do cromo nas matérias-primas, considerando desta maneira que o cromo apresenta-se provavelmente na forma trivalente. Foram realizados ensaios para verificar o comportamento do cromo no ambiente do forno. Os resultados comprovam que uma atmosfera oxidante em conjunto com a presença de sulfatos alcalinos, especialmente o de potássio e a presença de cálcio favorecem a conversão do Cr^{+3} para Cr^{+6} . Para OPOCZKY et. al. (2003) uma grande parte do Cr^{+6} é incorporada nas fases mineralógicas do clínquer, porém uma parte permanece como cromato alcalino solúvel ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ou K_2CrO_4).

No Brasil a norma ABNT-NBR 10004 limita a concentração de cromo no estado lixiviado do cimento em 5000 ppb, não especificando se é Cr^{+6} ou cromo total (SANTOS, 2003).

No final de 2003, a CEMBUREAU (The European Cement Association) preparou um informativo a respeito das dermatites causadas pelo uso de cimento. Neste documento são relacionados os seguintes fatos (CEMBUREAU, 2003):

a) O termo “eczema do cimento” abrange dois distintos tipos de dermatites:

- dermatite irritante: causada pela natureza alcalina do cimento misturado com água; e
- dermatite alérgica: causada pelo Cr^{+6} solúvel em água no cimento.

b) A natureza alcalina do cimento misturado com água não pode ser evitada. Os fabricantes devem deixar claro o risco potencial e as medidas de proteção contra a dermatite irritante.

c) Dermatite alérgica está relacionada com a presença de Cr^{+6} no cimento. Visto que o cimento é produzido por matérias-primas naturais, o teor de cromo pode variar consideravelmente e dependendo das circunstâncias, isto é inevitável.

d) Adicionando um agente redutor, o conteúdo de Cr^{+6} solúvel em água na preparação do cimento pode ser reduzido. A adição de sulfato de ferro é pratica comum em alguns países da Europa (e.g. Finlândia, Suécia, Noruega, Dinamarca e Alemanha). Entretanto sob condições de umidade e calor, o sulfato de ferro degrada-se no tempo (de pouca semanas a 2 meses) e assim, não fornece uma solução definitiva sob todas circunstâncias. Este problema precisa de mais estudos.

e) A relação causal entre a presença de Cr^{+6} solúvel em água no cimento e a dermatite alérgica é conhecida entre os trabalhadores da construção civil e foi recentemente confirmada em um estudo do Instituto Nacional de Saúde Ocupacional em Oslo. Entretanto, foi observado que durante as últimas duas décadas houve um decréscimo no número de casos de dermatite alérgica em alguns países (e.g. França, Bélgica, Suíça), onde a redução do Cr^{+6} não foi aplicada. Esta observação pode explicar a

segunda conclusão do estudo realizado pelo Instituto Nacional de Saúde Ocupacional em Oslo, o qual diz que a literatura epidemiológica disponível não é suficiente para concluir que a associação causal entre a redução do Cr^{+6} no cimento e a redução das ocorrências de dermatite alérgica.

Na tabela 15, estão listadas as principais fontes de alguns metais na indústria e seus efeitos na saúde.

Tabela 15 – Fontes e efeitos na saúde de alguns metais

Metal	Fontes	Efeitos na saúde
Chumbo	<p>Indústria de baterias automotivas, chapas de metal semi-acabado, canos de metal, <i>cable sheating</i>, aditivos em gasolina, munição.</p> <p>Indústria de reciclagem de sucata de baterias automotivas para reutilização de chumbo</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Prejudicial ao cérebro e ao sistema nervoso em geral • Afeta o sangue, rins, sistema digestivo e reprodutor • Eleva a pressão arterial • Agente teratogênico (que acarreta mutação genética)
Cádmio	<p>Fundição e refinação de metais como zinco, chumbo e cobre.</p> <p>Derivados de cádmio são utilizados em pigmentos de pinturas, baterias, processos de galvanoplastia, solda, acumuladores, estabilizadores de PVC, reatores nucleares</p>	<p>É comprovadamente um agente cancerígeno, teratogênico e pode causar danos ao sistema reprodutivo.</p>
Mercúrio	<p>Mineração e o uso de derivados na indústria e na agricultura.</p> <p>Células de eletrólise do sal para produção de cloro</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Intoxicação aguda: efeitos corrosivos violentos na pele e nas membranas da mucosa, náuseas violentas, vômito, dor abdominal, diarreia com sangue, danos aos rins e morte em um período aproximado de 10 dias. • Intoxicação crônica: sintomas neurológicos, tremores, vertigens, irritabilidade e depressão, associados a salivação, estomatite e diarreia; descoordenação motora progressiva, perda de visão e audição e deterioração mental decorrente de uma neuroencefalopatia tóxica, na qual as células nervosas do cérebro e do córtex cerebelar são seletivamente envolvidas.
Cromo	Curtição de couros, galvanoplastias	Dermatites, úlceras cutâneas, inflamação nasal, câncer de pulmão e perfuração do septo nasal
Zinco	Metalurgia (fundição e refinação), indústrias recicladoras de chumbo	Sensações como paladar adocicado e secura na garganta, tosse, fraqueza, dor generalizada, arrepios, febre, náusea, vômito

Fonte: Greenpeace (2004)

8. Emissões em Fornos de Cimento

Fornos de cimento sinterizam a altas temperaturas (1450 °C) a farinha crua, mistura de calcário e argila, para produzir clínquer Portland. Os combustíveis convencionais utilizados são óleo combustível, carvão mineral, coque de petróleo, moinha de carvão e gás natural, que juntamente com as matérias primas contribuem para a composição química final do clínquer Portland. Nestes últimos 10 anos, tem sido co-processados, com maior frequência, resíduos perigosos com poder calorífico substituindo parte do combustível no processo de fabricação de clínquer Portland constituindo fonte alternativa de elementos menores no clínquer, que juntamente com outros elementos são parcialmente emitidos na forma de partículas e gases e, em grande parte, incorporados no material sinterizado.

8.1. Mecanismo e natureza das emissões: Gasosas e sólidas

Com a instalação de eletrofiltros para atender a legislação ambiental, somente uma parte muito pequena de partículas, menor que 100 mg/Nm³ é emitido pelos fornos. Alguns fornos equipados com filtros de manga apresentam valores de emissões menores que 30 mg/Nm³. As emissões gasosas, constituídas por CO₂, NO_x, SO_x e metais volatilizados, concentradas principalmente nos pós de forno, caracterizam as emissões dos fornos de clínquer.

As emissões gasosas são geradas no processo de combustão, e entre os produtos gasosos gerados neste processo estão os haletos de hidrogênio (HCl, HF e HBr), gases sulfurosos (SO₂, SO₃), nitrogenados (NO_x), produtos de combustão incompleta (voláteis orgânicos: dioxinas e furanos, por exemplo), dióxido e monóxido de carbono (e.g. ARAÚJO, 2002). A tabela 16, mostra a fonte e o local de geração dos poluentes no sistema forno.

Tabela 16 – Fontes e locais de formação de poluentes gasosos no sistema forno (SANTOS, 2003)

Poluente	Fonte do elemento químico principal	Local de formação
NO _x	Ar de combustão	Queimador do forno e pré-calcinador
NO _x	Combustível	Queimadores do forno e pré-calcinador
NO _x	Matéria-prima	Queimadores do forno e pré-calcinador
SO _x	Oxidação de sulfetos	Acima do pré-aquecedor
SO _x	Combustível	Queimadores do forno e pré-calcinador
CO	Matéria-prima e combustível	Queimadores do forno e pré-calcinador
Voláteis orgânicos	Matéria-prima e combustível	Queimadores do forno, pré-aquecedor e pré-calcinador

As emissões sólidas pela chaminé do forno são geradas a partir da exaustão da farinha recirculante e do pó de clínquer gerado no forno (CKD – Clinker Kiln Dust).

O eletrofiltro, ou filtro eletrostático, é um equipamento utilizado para precipitar a poeira recirculante no sistema forno. Quando o nível de CO no sistema aumenta, esse equipamento é desligado automaticamente para evitar explosão, pois um nível elevado de CO na câmara do filtro eletrostático, por onde passa um intenso campo elétrico, poderia levar a combustão do monóxido de carbono. Com o desligamento deste equipamento, há um aumento significativo da liberação de emissões sólidas para a atmosfera. Em condições normais e estáveis de operação do forno, somente uma parte muito pequena de material particulado, menor que 100 mg/Nm³ é emitida pelo forno.

O monitoramento dos gases, principalmente aqueles relacionados ao efeito estufa (CO₂ e NO_x) e às chuvas ácidas (SO₃) tem sido considerado nas políticas ambientais do setor. Entretanto, a volatilização e incorporação de elementos menores com forte impacto na saúde, pela toxicidade e caráter cancerígeno são pouco estudados, constituindo foco do trabalho.

8.2. Conformidade das Emissões à Legislação Ambiental

O controle das emissões de poluentes gasosos e sólidos, gerados no processo de fabricação de clínquer co-processados, é regulamentado por normas federais e estaduais, as quais impõem limites de emissão para um conjunto de poluentes atmosféricos.

A legislação ambiental no tocante as emissões em fornos que não praticam co-processamento é muito tolerante, limitando-se ao controle de emissão de material particulado. Por outro lado, para fornos que co-processam, a legislação é mais moderna e restritiva. Além de limites mais rigorosos para a emissão de particulados ($< 70 \text{ mg/Nm}^3$), estabelece limites para a emissão de metais, dioxinas e furanos, entre outros.

No Brasil, a resolução CONAMA 264/99 impõe procedimentos, critérios e aspectos técnicos específicos de licenciamento ambiental para o co-processamento de resíduos em fornos rotativos de clínquer, estipulando valores máximos de emissão de alguns poluentes (Tabela 17).

Tabela 17 – Limites máximos de emissão (CONAMA 264/99)

Poluente	Limites Máximos de Emissão
HCl	1,8kg/h ou 99% de redução
HF	5 mg/Nm ³ , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
CO*	100 ppmv, corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
MP	70 mg/Nm ³ farinha seca, corrigido a 11% de O ₂ (base seca)
THC (expresso como propano)	20 ppmv, corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Mercúrio (Hg)	0,05 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Chumbo (Pb)	0,35 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Cádmio (Cd)	0,10 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
Tálio (Tl)	0,10 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
(As+Be+Co+Ni+Se+Te)	1,4 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)
(As+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+Se+Sn+Te+Zn)	7,0 mg/Nm ³ corrigido a 7% de O ₂ (base seca)

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

A resolução CONAMA 264/99 diz que os limites de emissão dos poluentes poderão ser mais restritivos, a critério do Órgão Ambiental local, em função dos seguintes fatores:

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

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

No estudo realizado utilizou-se a norma CONAMA 264/99 como parâmetro de comparação das emissões das fábricas estudadas.

9. Resultados

9.1. Emissões Gasosas e de Material Particulado

A tabela 18 mostra a comparação das emissões residuais de poluentes nas chaminés de fornos de clínquer das fábricas B, C, D e E, que realizaram amostragem de emissões gasosas.

Os resultados das fábricas B, C e D são referentes aos testes em branco, pelas quais foram submetidas. As fábricas B e C obtiveram resultados abaixo dos limites máximos permitidos para todos os quesitos e assim, puderam prosseguir para a preparação do teste de queima de resíduos.

A fábrica D obteve dois resultados que não estão em conformidade com a resolução do CONAMA nº 264, no qual a medição para cádmio foi de 0,148 mg/Nm³ e para material particulado foi de 100,91 mg/Nm³, sendo que os limites máximos do CONAMA nº 264 é de 0,100 mg/Nm³ e 70,00 mg/Nm³, respectivamente, sendo necessário adequar as condições operacionais do forno para atender os limites impostos pela resolução do CONAMA.

Os resultados da fábrica E referem-se ao teste de queima de resíduos (pneus). Estes resultados atende a resolução do CONAMA 264/99, estando apta para solicitar a licença de operação de co-processamento de resíduos em seu forno rotativo.

As figuras 6 a 14 apresentam os resultados de emissões obtidos para material particulado e metais, comparando com o limite da resolução CONAMA 264/99.

Tabela 18 – Emissões das fábricas x CONAMA 264/99

Parâmetros	VMP – CONAMA 264/99	MÉDIA DAS COLETAS			
		Fábrica B	Fábrica C	Fábrica D	Fábrica E
Ácido Clorídrico (HCl) , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)	1,80 Kg/h	0,02	0,03	1,10	-
Ácido Fluorídrico (HF) , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)	5,00 mg/Nm ³	0,44	0,12	2,45	-
Monóxido de Carbono (CO) , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)	100,00 ppmv	-	(*)	(*)	-
Material Particulado (MP) , corrigido a 11% de O ₂ (base seca)	70,00 mg/Nm ³	31,17	11,54	100,91	46,02
THC (expresso como propano) , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)	20,000 ppmv	2,930	-	-	-
Mercurio (Hg) , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)	0,050 mg/Nm ³	0,006	0,008	0,007	-
Chumbo (Pb) , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)	0,350 mg/Nm ³	0,007	0,041	0,041	0,019
Cádmio (Cd) , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)	0,100 mg/Nm ³	0,076	0,000	0,148	0,001
Tálio (Tl) , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)	0,100 mg/Nm ³	0,001	0,000	0,000	0,000
(As+Be+Co+Ni+Se+Te) , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)	1,400 mg/Nm ³	0,080	0,019	0,188	0,174
(As+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb +Sb+Se+Sn+Te+Zn) , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)	7,000 mg/Nm ³	3,220	1,190	0,647	0,632
Orgânicos Voláteis (VOC) , corrigido a 7% de O ₂ (base seca)	20,000 ppmv	-	0,269	-	-

Figura 6 – Emissões de HCl x Limite CONAMA

Figura 7 - Emissões de HF x Limite CONAMA

Figura 8 - Emissões de MP x Limite CONAMA

Figura 9 - Emissões de Hg x Limite CONAMA

Figura 10 - Emissões de Pb x Limite CONAMA

Figura 11 - Emissões de Cd x Limite CONAMA

Figura 12 - Emissões de TI x Limite CONAMA

Figura 13 - Emissões de (As+Be+Co+Ni+Se+Te) x Limite CONAMA

Figura 14 – Emissões de (As+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+Se+Sn+Te+Zn) x CONAMA

9.2. Composição Química do Clínquer Portland e Materiais Associados

9.2.1. Elementos Maiores

Os principais constituintes químicos do clínquer Portland são os óxidos de Ca, Si, Al e Fe, responsáveis pela formação dos silicatos cálcicos (Alita e Belita) e os aluminatos e ferro-aluminatos de cálcio (C3A e C4AF). O magnésio, enxofre e álcalis ocorrem de maneira subordinada e podem ocorrer como soluções sólidas nas fases do clínquer ou como constituintes individuais (periclásio e sulfatos).

A análise da composição química dos clínqueres estudados (Tabela 19) permite as seguintes considerações:

O teor de CaO variou de 61,63% (Fábrica E) a 65,80% (Fábrica B), sendo a média de 64,44% em peso, considerando todas as amostras de clínquer. Este composto químico está estritamente relacionado com as matérias-primas de alimentação, sendo a principal fonte as rochas calcárias. O teor da fábrica E de 61,63%, o mais baixo

Tabela 19 – Análise química dos elementos maiores nos clínqueres estudados (% em peso)

Composição química		TEOR (% EM PESO)							
		Fábrica A	Fábrica B (*)	Fábrica C	Fábrica D (*)	Fábrica E	Fábrica F	Fábrica G	Fábrica H
Óxido de cálcio	CaO	63,40	65,8	66,08	65,10	61,63	65,66	64,03	63,80
Dióxido de silício	SiO ₂	20,32	21,60	21,15	21,60	19,39	20,60	20,84	20,34
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	5,58	5,60	4,42	4,90	4,97	4,14	4,98	4,18
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	3,42	3,40	2,71	3,70	3,63	4,47	3,06	2,30
Anidro sulfúrico	SO ₃	0,81	0,20	1,46	1,10	1,27	1,93	1,83	0,67
Óxido de magnésio	MgO	4,00	0,80	1,57	2,20	6,88	1,54	2,39	6,32
Óxido de potássio	K ₂ O	1,02	0,90	1,55	0,70	0,60	0,27	1,10	0,74
Óxido de titânio	TiO ₂	0,28	-	-	-	-	0,31	-	0,28
Óxido de sódio	Na ₂ O	-	0,40	0,44	0,10	0,16	0,19	0,04	0,10
Óxido de estrôncio	SrO	0,10	-	-	-	-	0,20	-	0,20
Anidrido fosfórico	P ₂ O ₅	0,21	-	-	-	-	0,12	0,37	0,09
Óxido de manganês	MnO	0,04	-	-	-	-	N.D.	-	0,05
Perda ao fogo	P.F.	0,31	-	0,65	-	0,59	0,41	0,51	0,48
Total		99,49	98,7	100,02	99,4	98,62	99,84	99,15	99,55
FSC		96,31	95,0	99,69	94,8	97,63	100,16	96,55	100,53
MS		2,26	2,4	2,97	2,5	2,25	2,39	2,59	3,14
MA		1,63	1,7	1,63	1,3	1,37	0,93	1,63	1,82

(*) GOBBO, 2003

encontrado, possivelmente está relacionado ao tipo de matéria-prima, a qual possui origem ígnea (carbonatito) com dolomita.

Nota-se também grande uniformidade composicional com relação ao teor em peso do SiO_2 nas amostras analisadas. O SiO_2 variou de 19,4% (Fábrica E) a 21,6% (Fábricas B e D), sendo a média calculada 20,7%. Este composto químico, assim como o cálcio, tem sua principal origem nas matérias-primas de alimentação, sendo as argilas, filitos, folhelhos e até mesmo calcários silicosos ou margas exemplo de rochas que podem ser fonte deste composto.

O teor de Al_2O_3 variou de 4,14 % (Fábrica F) a 5,60% (Fábrica B), sendo a média dos clínques analisados 4,85 %. As fontes deste composto são as rochas argilosas e materiais utilizados como aditivos na matéria-prima, como a bauxita ou argilas.

O Fe_2O_3 variou de 2,30 % (Fábrica H) a 4,47% (Fábrica F). A média calculada para as amostras é de 3,44 % em peso. Este composto químico tem como fonte principal o material de alimentação. Quando as rochas que compõem a farinha não possuem teor de ferro suficiente, normalmente é adicionada uma porcentagem de minério de ferro, geralmente hematita, para o ajuste dos parâmetros químicos, principalmente o módulo de alumínio ($\text{MA}=\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$).

O teor de SO_3 apresentou uma variação significativa, porém este composto ocorre de forma secundária, sendo que nas amostras analisadas, não obteve valor superior a 2% em peso. A variação no teor em peso foi de 0,2% (Fábrica B) a 1,93% (Fábrica F), sendo a média 1,22 %. Este composto pode estar presente nas matérias-primas de alimentação na forma de sulfetos (pirita, calcopirita, bornita, por exemplo), mas a principal fonte está relacionada ao tipo de combustível utilizado, como por exemplo o coque de petróleo importado, cujo teor de enxofre está em torno de 7% em peso. Outra possível fonte são os resíduos co-processados.

O MgO é conhecido nas indústrias de cimento como periclásio. As amostras analisadas apresentam valores entre 0,8% (Fábrica B) a 6,88% em peso (Fábrica E), sendo a média calculada para as amostra 3,21%. Esta variação significativa está relacionada ao

tipo de matéria-prima utilizada, com atenção aos calcários, sua principal fonte. A fábrica B utiliza um calcário calcítico extremamente puro, enquanto a fábrica E utiliza carbonatito e calcário dolomítico.

O teor de K_2O em peso variou de 0,27% (Fábrica F) a 1,55% (Fábrica C), sendo a média 0,86%. Assim como o enxofre, este composto participa de forma secundária na composição do clínquer Portland. Sua principal fonte são os materiais argilosos provenientes das matérias-primas.

As amostras de clínqueres analisadas para elementos maiores não apresentam variações significativas, entretanto refletem características das matérias primas e combustíveis como a variação dos teores de MgO , álcalis, P_2O_5 , MnO e SO_3 . Os valores mais altos de MgO refletem os calcários com mais alto magnésio, característicos da região Sul e Sudeste. Os teores mais altos de fósforo sugerem matérias primas associadas a fosfatos como em algumas rochas carbonáticas em São Paulo (carbonatitos) e Pernambuco (fosforitos associados). Os teores mais altos de enxofre são fortemente influenciados por alguns tipos de combustíveis com alto teor de enxofre (coque de petróleo).

Outro ponto a considerar é o fato de que as amostras são pontuais, podendo ocorrer pequenas variações dos teores, porém não significativas.

As amostras de clínqueres analisadas para elementos maiores, não são as mesmas analisadas para elementos menores. O objetivo foi mostrar as características dos clínqueres, do ponto de vista de elementos maiores, das fábricas escolhidas para o estudo.

As figuras 15 a 21 apresentam as variações dos teores dos elementos maiores para as fábricas analisadas.

Figura 15 – Variação do CaO (% em peso) nos clínqueres estudados

Figura 16- Variação do SiO₂ nos clínqueres analisados

Figura 17 – Variação do Al_2O_3 (% em peso) nos clínqueres analisados

Figura 18 – Variação do Fe_2O_3 (% em peso) nos clínqueres analisados

Figura 19 – Variação do SO₃ (% em peso) nos clínqueres analisados

Figura 20 – Variação do MgO (% em peso) nos clínqueres analisados

Figura 21 – Variação do K_2O (% em peso) nos clínqueres analisados

9.2.2. Elementos Menores

Neste trabalho foram realizados 2 enfoques sobre a distribuição dos elementos menores. O primeiro envolveu cálculos de balanço de massa, considerando as entradas (farinha, combustível e resíduos) e saídas (clínquer e emissões) dos elementos no sistema forno. O segundo, utilizou-se diagramas de variação multi-elementais para verificar a distribuição dos elementos menores em combustíveis, farinhas, clínqueres co-processados, clínqueres não co-processados e pós de eletrofiltro.

A tabela 20 relaciona a localidade de cada fábrica, assim como o processo utilizado e o tipo de combustível.

Tabela 20 – Localização e características das fábricas estudadas

	Localização	Prod. Diária (t)	Combustível	Característica do Forno	Resfriador	Filtro
Fábrica A	MG	1.200	Coque+moinha vegetal	Pré-calcinador com Torre de ciclone de 5 estágios	Grelha	Manga
Fábrica B	MS	1.650	Coque de petróleo + moinha vegetal	Pré-calcinador com torre de ciclone de 5 estágios	Grelha	Torre de condicionamento e Eletrofiltro
Fábrica C	MG	3.000	Coque de petróleo	Pré-aquecedor (torre de ciclone dupla com 4 estágios)	Grelha	Torre de condicionamento e eletrofiltro
Fábrica D	SP	2.400	Coque de petróleo	Pré-calcinador com torre de ciclone de 5 estágios	Grelha	Eletrofiltro
Fábrica E	SP	2.400	Pneus + carvão mineral (África do Sul) +coque	Torre de ciclone de 4 estágios com pré-calcinador	Grelha	Eletrofiltro
Fábrica F	RJ	2.200	Coque + pneus + resíduos(blend)	Pré-calcinador com Torre de ciclone com 4 estágios	Grelha	Eletrofiltro
Fábrica G	PB	3.000	Coque+RGC(*)	Pré-calcinador com Torre de ciclone de 5 estágios	Grelha	Eletrofiltro
Fábrica H	SP	1.500	Coque + resíduo (blend)	Pré-aquecedor	Satélite	Eletrofiltro

* RGC – Resíduo Gasto de Cuba

9.2.2.1. Combustível

A tabela 21 mostra as análises químicas de diferentes tipos de combustíveis utilizados nas indústrias nacionais de cimento:

Tabela 21- Análises químicas de diferentes tipos de combustíveis utilizados nas indústrias nacionais de cimento (Fonte: ABCP)

Elemento			Carvão	Casca de arroz	Coque verde	Pneu picado	Pneu picado com aço	Pó de borracha	Limites de detecção (ppm)
Mercúrio	(Hg)	ppm	0,13	0,05	0,02	0,08	0,04	0,11	0,02
Cádmio	(Cd)	ppm	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	2,0
Tálio	(Tl)	ppm	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	20,0
Berílio	(Be)	ppm	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	1,5
Estanho	(Sn)	ppm	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	20,0
Cobalto	(Co)	ppm	N.D	N.D	N.D	N.D	51,86	N.D	15,0
Níquel	(Ni)	ppm	10,92	7,74	102,10	14,86	42,33	14,94	20,0
Cromo	(Cr)	ppm	2,28	N.D	N.D	N.D	216,75	N.D	10,0
Chumbo	(Pb)	ppm	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	8,0
Vanádio	(V)	ppm	N.D	N.D	724,85	N.D	N.D	N.D	30,0
Zinco	(Zn)	%	-	-	-	1,12	2,43	1,45	1,5
Zinco	(Zn)	ppm	14,30	39,97	14,71	-	-	-	1,5
Cobre	(Cu)	ppm	10,78	7,05	4,90	6,65	444,40	4,56	8,0
Manganês	(Mn)	ppm	26,01	10,12	6,47	3,68	797,60	N.D	3,0
Antimônio	(Sb)	ppm	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0,02
Arsênio	(As)	ppm	181,20	37,82	88,36	19,40	40,34	19,68	0,02
Selênio	(Se)	ppm	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0,02
Telúrio	(Te)	ppm	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0,02

N.D. = Não determinado

9.2.2.2. Farinhas

Foram analisadas as farinhas de quatro fábricas que não utilizam o co-processamento. Os resultados podem ser vistos na tabela 22.

Tabela 22 – Análise química de farinhas de fábricas que não utilizam o co-processamento

Composição química			Fábrica A	Fábrica B	Fábrica C	Fábrica D	Limite de detecção
Cádmio	Cd	ppm	0,02	N.D	0,03	0,04	0,004
Tálio	Tl	ppm	21,26	N.D	0,49	N.D	0,1
Arsênio	As	ppm	2,73	2,9	5,19	2,8	0,02
Cobalto	Co	ppm	N.D	N.D	N.D	2,7	0,2
Níquel	Ni	ppm	6,56	3,6	14,16	15,9	0,06
Selênio	Se	ppm	N.D	N.D	N.D	N.D	0,02
Telúrio	Te	ppm	N.D	N.D	N.D	N.D	0,3
Antimônio	Sb	ppm	N.D	114	0,07	N.D	0,02
Chumbo	Pb	ppm	N.D	N.D	n.D	N.D	8,0
Cromo	Cr	ppm	55,82	61,0	50,03	68,4	10,0
Cobre	Cu	ppm	6,88	N.D	11,48	16,0	4,0
Manganês	Mn	ppm	132,0	133,0	235,2	156,9	6,0
Estanho	Sn	ppm	1,60	N.D	1,55	4,6	0,15
Berílio	Be	ppm	N.D	N.D	N.D	N.D	1,0
Bário	Ba	ppm	N.D	N.D	N.D	N.D	25
Vanádio	V	ppm	99,4	48,4	97,75	N.D	30,0
Zinco	Zn	ppm	17,62	20,8	23,87	25,0	2,0
Mercúrio	Hg	ppm	0,88	N.D	N.D	N.D	0,02

N.D. = Não determinado

A tabela 23 mostra os resultados das análises químicas realizadas em farinhas de três fábricas que utilizam o co-processamento:

Tabela 23 - Análise química de farinhas de fábricas que utilizam o co-processamento

Composição química			Fábrica E	Fábrica G(1)	Fábrica G(2)	Limite de detecção
Cádmio	Cd	ppm	N.D	2,36	0,34	0,004
Tálio	Tl	ppm	N.D	11,40	40,28	0,1
Arsênio	As	ppm	0,8	3,45	2,20	0,02
Cobalto	Co	ppm	9,5	4,82	N.D	0,2
Níquel	Ni	ppm	15,8	50,27	9,83	0,06
Selênio	Se	ppm	0,09	2,12	2,03	0,02
Telúrio	Te	ppm	N.D	N.D	N.D	0,3
Antimônio	Sb	ppm	N.D	0,18	0,24	0,02
Chumbo	Pb	ppm	N.D	90,02	N.D	8,0
Cromo	Cr	ppm	75,1	90,57	54,02	10,0
Cobre	Cu	ppm	16,4	11,32	13,56	4,0
Manganês	Mn	ppm	708,7	133,1	80,82	6,0
Estanho	Sn	ppm	N.D	7,96	1,22	0,15
Berílio	Be	ppm	N.D	N.D	N.D	1,0
Bário	Ba	ppm	-	361,65	493,15	25
Vanádio	Va	ppm	46,1	-	-	30,0
Zinco	Zn	ppm	17,5	730,7	30,90	2,0
Mercúrio	Hg	ppm	-	N.D	0,12	0,02

N.D. = Não determinado

9.2.2.3. Clínqueres não co-processados

Foram realizadas análises químicas de elementos menores em clínqueres de amostras de 4 fábricas diferentes que não utilizam o co-processamento (Tabela 24).

Tabela 24 – Análise química de clínqueres não co-processados

Composição química			Fábrica A	Fábrica B	Fábrica C	Fábrica D	Limite de detecção
Cádmio	Cd	ppm	0,05	N.D	0,02	0,05	0,004
Tálio	Tl	ppm	0,60	N.D	N.D	N.D	0,1
Arsênio	As	ppm	3,40	4,5	12,83	4,7	0,02
Cobalto	Co	ppm	11,96	25,3	11,56	31,1	0,2
Níquel	Ni	ppm	23,98	27,8	37,04	44,7	0,06
Selênio	Se	ppm	N.D	N.D	N.D	N.D	0,02
Telúrio	Te	ppm	N.D	N.D	N.D	N.D	0,3
Antimônio	Sb	ppm	N.D	N.D	N.D	0,09	0,02
Chumbo	Pb	ppm	N.D	N.D	2,98	N.D	8,0
Cromo	Cr	ppm	80,86	94,4	58,62	123,00	10,0
Cobre	Cu	ppm	11,75	2,0	7,95	26,7	4,0
Manganês	Mn	ppm	233,4	200,0	389,1	237,3	6,0
Estanho	Sn	ppm	0,28	N.D	0,67	0,50	0,15
Berílio	Be	ppm	N.D	N.D	N.D	N.D	1,0
Bário	Ba	ppm	N.D	N.D	N.D	N.D	25
Vanádio	V	ppm	237,1	136,8	130,45	605,6	30,0
Zinco	Zn	ppm	39,15	25,6	39,86	27,3	2,0
Mercúrio	Hg	ppm	0,13	1,3	0,13	N.D	0,02

N.D = não determinado

9.2.2.4. Clínqueres co-processados

Foram realizadas análises químicas em amostras de clínqueres de 4 fábricas diferentes, sendo que a fábrica G possui 2 amostras, cada uma utilizando resíduos diferentes (Tabela 25).

Tabela 25 – Análise química de clínqueres co-processados

Composição química			Fábrica E	Fábrica F	Fábrica G(1)	Fábrica G(2)	Fábrica H	Limite de detecção
Cádmio	Cd	ppm	N.D	0,55	2,79	0,68	160 *	0,004
Tálio	Tl	ppm	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0,1
Arsênio	As	ppm	0,9	6,40	4,87	3,56	2,3	0,02
Cobalto	Co	ppm	217,6	14,40	18,45	N.D	49,2	0,2
Níquel	Ni	ppm	27,9	67,98	61,13	42,01	44,1	0,06
Selênio	Se	ppm	0,2	N.D	0,33	2,36	52 *	0,02
Telúrio	Te	ppm	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0,3
Antimônio	Sb	ppm	N.D	1,00	0,14	0,09	129 *	0,02
Chumbo	Pb	ppm	N.D	28,90	122,2	6,74	19,3	8,0
Cromo	Cr	ppm	105,8	154,3	128,30	81,73	84,6	10,0
Cobre	Cu	ppm	29,0	231,2	17,73	17,30	9,5	4,0
Manganês	Mn	ppm	1043	351,5	198,45	140,85	272,0	6,0
Estanho	Sn	ppm	N.D	6,78	4,85	0,29	3,1	0,15
Berílio	Be	ppm	N.D	0,074	N.D	N.D	N.D	1,0
Bário	Ba	ppm	N.D	462,4	498,35	660,45	0,17 **	25
Vanádio	Va	ppm	61,5	275,85	N.D	-	87,4	30,0
Zinco	Zn	ppm	29,0	174,35	1127,5	51,02	67,6	2,0
Mercúrio	Hg	ppm	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0,02

N.D = não determinado ; (*) ppb; (**) %

9.2.2.5. Pó de Eletrofiltro

A tabela 26 mostra os resultados das análises químicas realizadas no pó de eletro filtro de 3 fábricas que não utilizam o co-processamento:

Tabela 26 -- Análise química em pó de eletrofiltro de fábricas que não utilizam o co-processamento

Composição química			Fábrica A	Fábrica B	Fábrica D	Limite de detecção
Cádmio	Cd	ppm	0,02	N.D	0,08	0,004
Tálio	Tl	ppm	18,94	N.D	N.D	0,1
Arsênio	As	ppm	2,60	4,3	4,2	0,02
Cobalto	Co	ppm	N.D	N.D	2,8	0,2
Níquel	Ni	ppm	10,99	8,8	15,0	0,06
Selênio	Se	ppm	N.D	N.D	0,06	0,02
Telúrio	Te	ppm	N.D	N.D	N.D	0,3
Antimônio	Sb	ppm	N.D	0,98	0,03	0,02
Chumbo	Pb	ppm	N.D	N.D	N.D	8,0
Cromo	Cr	ppm	50,48	84,1	83,4	10,0
Cobre	Cu	ppm	7,05	3,0	32,0	4,0
Manganês	Mn	ppm	116,45	193,0	208,2	6,0
Estanho	Sn	ppm	1,46	N.D	1,3	0,15
Berílio	Be	ppm	N.D	N.D	N.D	1,0
Bário	Ba	ppm	N.D	N.D	N.D	25
Vanádio	V	ppm	77,20	89,7	N.D	30,0
Zinco	Zn	ppm	18,04	26,0	45,0	2,0
Mercúrio	Hg	ppm	0,84	0,3	0,17	0,02

N.D. = Não determinado

Os resultados expostos na tabela 27 são das análises químicas realizadas em pó de eletrofiltro de fábricas que utilizam o co-processamento:

Tabela 27 - Análise química em pó de eletrofiltro de fábricas que utilizam o co-processamento

Composição química			Fábrica E	Fábrica G(1)	Fábrica G(2)	Limite de detecção
Cádmio	Cd	ppm	N.D	5,01	0,38	0,004
Tálio	Tl	ppm	N.D	104,58	129,22	0,1
Arsênio	As	ppm	1,5	3,50	2,29	0,02
Cobalto	Co	ppm	12,8	3,23	N.D	0,2
Níquel	Ni	ppm	43,6	34,77	10,38	0,06
Selênio	Se	ppm	0,1	7,94	3,41	0,02
Telúrio	Te	ppm	N.D	N.D	N.D	0,3
Antimônio	Sb	ppm	N.D	0,20	0,14	0,02
Chumbo	Pb	ppm	N.D	150,45	N.D	8,0
Cromo	Cr	ppm	104,5	100,98	50,92	10,0
Cobre	Cu	ppm	35,8	26,96	14,61	4,0
Manganês	Mn	ppm	636,7	152,75	79,22	6,0
Estanho	Sn	ppm	N.D	14,10	2,11	0,15
Berílio	Be	ppm	N.D	N.D	N.D	1,0
Bário	Ba	ppm	-	279,8	575,65	25,0
Vanádio	Va	ppm	60,0	-	-	30,0
Zinco	Zn	ppm	30,1	1424,5	37,52	2,0
Mercúrio	Hg	ppm	-	0,23	0,76	0,02

N.D.= Não determinado

9.3. Comparativo entre a Diretriz Suíça e os Clínqueres Analisados

A tabela 28 mostra a comparação entre os limites de teores de metais em clínqueres estabelecidos pela Diretriz Suíça, e os teores de metais nos clínqueres estudados.

Tabela 28 – Comparativo entre a Diretriz Suíça e os clínqueres estudados

Composição química			Diretriz Suíça	Fábrica A	Fábrica B	Fábrica C	Fábrica D	Fábrica E	Fábrica F	Fábrica G(a)	Fábrica G(b)	Fábrica H	Limite de detecção
Cádmio	Cd	ppm	1,50	0,05	N.D	0,02	0,05	N.D	0,55	2,79	0,68	0,16	0,004
Tálio	Tl	ppm	2,00	0,60	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D.	0,10
Arsênio	As	ppm	40,00	3,40	4,50	12,83	4,70	0,9	6,40	4,87	3,56	2,30	0,02
Cobalto	Co	ppm	50,00	11,96	25,30	11,56	31,10	217,60	14,40	18,45	N.D	49,20	0,20
Níquel	Ni	ppm	100,00	23,98	27,80	37,04	44,70	27,90	67,98	61,13	42,01	44,10	0,06
Selênio	Se	ppm	5,00	N.D	N.D	N.D	N.D	0,20	N.D	0,33	2,36	0,05	0,02
Antimônio	Sb	ppm	5,00	N.D	N.D	N.D	0,09	N.D	1,00	0,14	0,09	0,13	0,02
Chumbo	Pb	ppm	100,00	N.D	N.D	2,98	N.D	N.D	28,90	122,20	6,74	19,30	8,00
Cromo	Cr	ppm	150,00	80,86	94,40	58,62	123,00	105,80	154,30	128,30	81,73	84,60	10,00
Cobre	Cu	ppm	100,00	11,75	2,00	7,95	26,70	29,00	231,20	17,73	17,30	9,50	4,00
Estanho	Sn	ppm	25,00	0,28	N.D	0,67	0,50	N.D	6,78	4,85	0,29	3,10	0,15
Berílio	Be	ppm	5,00	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0,07	N.D	N.D	N.D.	1,00
Zinco	Zn	ppm	500,00	39,15	25,60	39,86	27,30	29,00	174,35	1127,50	51,02	67,60	2,00

N.D. = Não detectado

9.4. Cálculo do Balanço de Massa

A realização do balanço de massa de metais teve como finalidade a compreensão do comportamento dos elementos menores no sistema forno. Para isso, tomou-se como base a lei da conservação de massa, ou seja, a quantidade de elementos que entram no sistema forno através da alimentação, deve ser igual a que sai na forma de emissões e clínquer.

$$M(\text{mp}) + M(\text{res.}) + M(\text{comb.}) = M(\text{emis.}) + M(\text{clín.})$$

Onde,

M(mp) = massa do elemento contido na matéria-prima que entra no processo

M(res.) = massa do elemento contido no resíduo que entra no processo

M(comb.) = massa do elemento contido no combustível que entra no processo

M(emis.) = massa do elemento contido no material particulado emitido pela chaminé do forno

M(clín.) = massa do elemento contido no clínquer

O material de entrada é constituído pela farinha de alimentação do forno, pelo combustível e pelo resíduo utilizado. O material de saída é constituído pelo clínquer produzido e pela emissão da chaminé do forno. Considerou-se que uma parte do pó de eletrofiltro retorna ao processo e a outra sai na forma de emissão. Por este motivo, este material não foi incluído no balanço de massa.

O dado de emissão de cada elemento é dado em gramas por hora (g/h). Com isso foi necessária a conversão dos valores de entrada para esta unidade. Para determinar os valores em g/h dos elementos que entram no sistema forno, considerou-se a taxa de alimentação horária, em toneladas, e o teor correspondente de cada elemento analisado. O clínquer em conjunto com a emissão compõe o meio de saída dos elementos. Sendo assim, os dados de clínquer também foram convertidos para g/h.

Com a exceção da emissão, os teores químicos dos elementos menores são expressos em ppm (parte por milhão). Para o cálculo, esses valores foram convertidos para % em peso. Sendo assim, utilizou-se a seguinte linha de cálculo:

1º) Conversão da taxa de alimentação ou produção (clínquer) para g/h : (Taxa de alimentação horária (t/h) x 1000000)

2º) Aplica-se a porcentagem do elemento contido no material sobre a taxa de alimentação em g/h.

O resultado deste cálculo mostra os valores dos elementos em g/h. Aplicando-se o princípio da conservação de massa, calcula-se a diferença entre os valores de entrada com os de saída. O Anexo 1 mostra as planilhas de cálculo utilizadas para o balanço dos elementos.

A tabela 29, mostra os resultados obtidos através do cálculo de balanço de massa para as fábricas que possuíam dados de emissão de gases.

Para este estudo, considerou-se aceitáveis valores de erro abaixo de 10 % para o fechamento do balanço de massa.

Os resultados mostram que para a fábrica B, os elementos zinco, cromo, arsênio e manganês apresentaram valores aceitáveis de erro: -6,87%, -0,76 %, 0,89% e -2,26% respectivamente. Para a fábrica C, consideraram-se aceitáveis os valores de zinco (3,69%) e manganês (-2,42%). A fábrica D mostrou valores menores de erros para os elementos cobre (9,11%), arsênio (8,50%) e manganês (-2,22%). Para a fábrica E, os elementos zinco (-8,93%), cromo (-10,85%) e manganês (-5,99%) estão dentro do limite aceitável de erro.

O manganês foi o elemento que apresentou menores erros percentuais no fechamento do balanço para as fábricas analisadas.

Tabela 29 – Balanço de massa de elementos menores

BALANÇO DE MASSA DOS ELEMENTOS					
Elemento em g/h		Fábrica B	Fábrica C	Fábrica D	Fábrica E
Cobre	Entrada	1,21	1975,66	1707,36	1968,54
	Saída	215,05	811,21	1862,87	2232,68
	% erro	17672,59 %	- 143,55 %	9,11 %	13,42 %
Zinco	Entrada	2210,58	4107,77	2669,80	2429,22
	Saída	2068,41	4259,20	1887,41	2230,10
	% erro	- 6,87 %	3,69 %	- 41,45 %	- 8,93 %
Cromo	Entrada	6477,52	8609,16	7299,09	9035,44
	Saída	6526,72	5955,15	8486,64	8151,09
	% erro	- 0,76 %	- 44,57 %	16,27 %	- 10,85 %
Arsênio	Entrada	307,95	892,84	298,84	96,10
	Saída	310,68	1302,92	324,24	69,27
	% erro	0,89 %	45,93 %	8,50 %	- 38,73 %
Cobalto	Entrada	2686,35	0,00	288,84	1144,40
	Saída	0,30	1173,55	2143,66	16734,40
	% erro	- 883472,20 %	-	643,35 %	1362,29 %
Níquel	Entrada	389,81	2440,56	1711,16	1926,61
	Saída	1928,25	3762,61	3099,07	4591,82
	% erro	394,66 %	54,17 %	81,11 %	138,34 %
Manganês	Entrada	14122,88	40456,21	16746,43	85052,50
	Saída	13810,29	39499,41	16383,25	80245,94
	% erro	- 2,26 %	- 2,42 %	- 2,22 %	- 5,99 %
Vanádio	Entrada	5189,66	16833,59	165,13	5537,01
	Saída	9442,67	13242,06	41738,28	4729,76
	% erro	81,95 %	- 27,12 %	25176,01 %	- 17,07 %

9.5. Diagramas de Variação Multi-elementos: Análise da distribuição de Elementos Menores

A análise de um grande número de elementos traços em amostras de diferentes materiais pode ser feita de modo comparativo com o uso de diagramas multi-elementos. Estes diagramas são construídos dividindo-se os teores dos elementos nas amostras por um valor de referência, de modo a eliminar o efeito da grande variação no teor de um elemento para outro. O valor de referência aqui adotado foi a composição

média das farinhas analisadas neste estudo. Os valores normalizados pela referência são apresentados em escala logarítmica, de modo a representar a magnitude da variação composicional de cada amostra em relação ao valor de referência. Os elementos são organizados em uma seqüência que reflete aproximadamente a sua abundância nas amostras, havendo oscilações de um grupo de amostra para outro.

As análises químicas não são completas em todas as amostras, sendo que os elementos faltantes não foram analisados ou estão abaixo do limite de detecção. Nestes casos, a linha que une os pontos de uma amostra é truncada nos elementos faltantes.

As amostras foram agrupadas nos seguintes grupos:

- clínqueres não-coprocessados
- clínqueres co-processados
- pó de eletrofiltro
- farinhas

Na figura 22 estão representadas todas as amostras, com simbologias distintas para cada grupo. Nas figuras subseqüentes, é realçado um grupo de cada vez com símbolos de maior tamanho, com os demais grupos apresentados com símbolos menores para permitir a comparação entre os grupos. Observa-se uma variação de cerca de três ordens de magnitude nos teores normalizados pela composição média das farinhas, o que reflete a heterogeneidade composicional das amostras e a grande variação de teores no conjunto de elementos analisados.

Figura 22 - Variação na abundância de elementos traços em amostras de farinha, pó de eletrofiltro e clínqueres co-processados e não co-processados, em relação ao valor de referência (média das farinhas).

Figura 23 a - Distribuição de elementos traços nas amostras de clínqueres não co-processados

Figura 23 b - Distribuição de elementos traços nas amostras de clínqueres co-processados.

A seguir é apresentada uma breve discussão do comportamento dos elementos analisados nos clínqueres, com base nos resultados disponíveis e no conhecimento anterior sobre os elementos. A discussão é feita da direita para a esquerda na seqüência dos elementos nas figuras 23 a e b. Deve-se levar em consideração que no caso de incorporação completa de um dado elemento no clínquer, seu teor no clínquer seria maior que na farinha, devido à expressiva perda de massa representada pela decarbonatação e desidratação. De modo análogo, se o teor de um dado elemento no clínquer for igual ou menor que na farinha, houve alguma perda, que pode estar relacionada à volatilidade (emissões gasosas), à formação de ciclos internos de volatilização e condensação no interior do forno, ou ainda à fixação do elemento nas paredes do forno (colagem).

Antimônio, tálio, selênio e chumbo

Estes elementos encontram-se em baixos teores nos clínqueres em relação às farinhas. Este comportamento está de acordo com a volatilidade relativamente alta destes elementos, havendo perda por emissão provavelmente já no interior dos pré-calcinadores.

Bário

Não há dados disponíveis para os clínques co-processados, impedindo a sua comparação com os clínques convencionais. A principal fonte de bário são os calcários que constituem a farinha.

Estanho

Este elemento ocorre em teores mais elevados nos clínques co-processados em relação aos não co-processados. Todas as amostras de clínquer não co-processado e uma amostra de clínquer co-processado apresentam teores significativamente inferiores aos teores das farinhas, o que sugere uma tendência de perda do elemento no processo de clinquerização.

Cromo

Este elemento apresenta uma estreita faixa de teores nos materiais analisados, sendo que os clínques apresentam teores sistematicamente superiores aos das farinhas, o que indica que as perdas são pequenas ou nulas. Há uma tendência para teores mais elevados nos clínques co-processados, refletindo a variabilidade dos materiais introduzidos no processo, principalmente quando há queima de pneus picado com aço, que apresentam teores elevados deste elemento.

Mercúrio

Não há dados disponíveis para os clínques co-processados, impedindo a sua comparação com os clínques convencionais. Os poucos dados disponíveis para este elemento não permitem maiores conclusões.

Níquel

Ocorre em teores mais elevados nos clínques co-processados que nos não co-processados. Todas as amostras de clínquer apresentam teores superiores aos

presentes nas farinhas, sugerindo alta taxa de incorporação nas fases cristalinas do clínquer.

Manganês

Comportamento semelhante ao do níquel. Apenas um clínquer apresenta teores elevados de manganês, isto deve às particularidades composicionais de sua matéria-prima de origem ígnea (carbonatito) e ao uso de pneu picado com aço, materiais que possuem teores elevados deste elemento.

Cádmio

Este elemento mostra uma tendência geral de perda em relação às farinhas, sendo que o aporte adicional do elemento nos clínqueres co-processados compensaria em parte este efeito, fazendo com que estes tenham teores expressivamente superiores a média das farinhas e aos clínqueres convencionais.

Arsênio

Com exceção de uma amostra de clínquer não co-processado com valores normalizados significativamente maiores que os demais, os teores de arsênio são similares nos dois tipos de clínquer. Há um sutil enriquecimento nos clínqueres em relação às farinhas, sugerindo haver incorporação preferencial no clínquer.

Vanádio

Os clínqueres co-processados apresentam teores de vanádio inferiores aos dos não co-processados. Isto porque a sua presença não está relacionada ao co-processamento, mas sim ao uso de coque de petróleo como combustível, material com elevado teor deste elemento.

Zinco e cobre

Situações similares àquela observada para o vanádio, mas nestes casos a fonte preferencial dos metais são os pneus usados como combustível.

Cobalto

Aparentemente não há perda de cobalto na clínquerização, sendo seus teores nos clínqueres consistentemente superiores aos das farinhas. Isto reflete o caráter altamente refratário (não-volátil) deste elemento no interior do forno.

A Figura 24 apresenta a composição de uma amostra de pó de eletrofiltro normalizada pela média das farinhas. Os elementos chumbo e selênio ocorrem em teores cerca de dez vezes menores no pó em relação às farinhas. Por serem também empobrecidos nos clínqueres, podemos concluir que sua elevada volatilidade permitiu que houvesse perda através das emissões gasosas. Os teores dos elementos cromo, níquel, manganês e cobre no pó de eletrofiltro acompanham a tendência geral dos clínqueres, com fixação preferencial na fase sólida e possivelmente formando ciclos no interior do forno. O arsênio ocorre em teores menores do pó em relação ao clínquer e farinhas, enquanto que o zinco situa-se na faixa de valores observados para os clínqueres não co-processados.

Figura 24 - Composição do pó de eletrofiltro normalizada pela média das farinhas.

A variação relativa da composição das farinhas normalizada pela sua própria média está representada na Figura 25, onde é possível observar a faixa de variação composicional das farinhas. A Figura 26 mostra as concentrações em ppm de elementos traços presentes em combustíveis usados em fornos de clínquer, permitindo estimar o aporte de metais que pode ser atribuído a cada tipo de combustível utilizado.

Figura 25 - Composição das amostras de farinhas normalizadas pela média das farinhas.

Figura 26 - Concentrações de elementos traços em combustíveis usados em fornos de clínquer.

10. Discussão dos Resultados

10.1. Balanço de Massas

Os fornos rotativos de produção de clínquer Portland caracterizam-se por instalações de alta vazão de gases ($\sim 200.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$) e volume de alimentação de farinha crua (calcário + argila) no forno próximo a 160 t/h, em contraste com o pequeno volume de material (poucas gramas) amostrado pelo equipamento de coleta de emissões de gases e particulados, o que constitui um importante fator de erro.

A análise dos resultados obtidos permitiu constatar algumas incertezas e divergências nos resultados calculados, que comprometeram a determinação do balanço de massa. As seguintes conclusões foram determinadas:

- Embora a operação dos fornos, dentro da visão industrial seja regular e contínua, a oscilação composicional da matéria-prima e a variação da operação do forno têm forte impacto no conteúdo de elementos menores, expressos em ppm e ppb, interferindo na confiabilidade do balanço de massa calculado;
- A precisão analítica das balanças que controlam o peso dos materiais de entrada (farinha, combustível e resíduo) e do material de saída (clínquer), comparando com a precisão analítica dos aparelhos que medem as emissões gasosas, mostra que a diferença analítica é muito grande, visto que para os materiais sólidos é dada em t/h e para as emissões são em g/h;
- Alguns elementos menores ocorrem em teores próximos aos limites de detecção, o que aumenta a importância do erro analítico;
- O mecanismo de formação das emissões é complexo, caracterizado por ciclos internos de volatilização e precipitação de metais, não podendo ser simplificado por equação que expressa a entrada e a saída de metais. A volatilização do Cu, Zn e Pb,

em ciclos sucessivos de volatilização e precipitação, seguido de incorporação, como solução sólida, nas fases do clínquer exemplifica a complexidade do processo;

- Dado a impossibilidade de modificar o procedimento de amostragem (Cetesb L9. 225 e EPA Method 29) de emissões gasosas e de material particulado, constata-se que modelo de cálculo de balanço de massa adotado não é adequado e leva a incertezas nos resultados obtidos;
- Não foram analisadas amostras de colagem de forno, sendo que existe a possibilidade deste material reter certos elementos; e
- Os resultados obtidos de emissões analisados à luz da Resolução CONAMA 264/99, que regulamenta os limites de emissões de fornos de cimento que utiliza o co-processamento resíduos, indicam que os valores de emissões encontram-se dentro dos limites da legislação ambiental em vigor.

10.2. Monitoramento dos Elementos Menores no Clínquer Portland

A distribuição e frequência dos elementos menores têm forte influência do grau de volatilização dos metais. Os elementos mais voláteis são Hg, Se, Tl, Cd, Pb, Sb, Cu, Zn e os mais refratários são Ni, Ba, Be, Cr e Co.

As matérias-primas calcárias, independente de suas origens geológicas e distribuições geográficas, não imprimem características micro-químicas regionais e nem geológicas. Exceto o conteúdo do cobalto, alto, da ordem de 100 a 200 ppm, possivelmente está associado à rocha alcalina carbonatítica.

A natureza do combustível e do resíduo co-processado tem forte impacto no aporte de elementos menores na composição do clínquer Portland. O coque de petróleo é responsável pelo aumento no conteúdo de vanádio (V) e níquel (Ni) e o pneu por zinco (Zn), manganês (Mn) e cobre (Cu). Resíduos industriais co-processáveis têm

composição e natureza variáveis, tais como lodo galvânico, borra de tinta, óleos usados e são responsáveis pelo aumento no teor de Cd, Co, Ni, Sb, Pb e Cr, por exemplo.

A Diretriz Suíça de Destinação Final de Resíduos em Plantas de Cimento, estabelece requisitos de qualidade de clínqueres fundamentada em limites de elementos menores. Os valores estabelecidos foram fundamentados nas matérias-primas disponíveis na Suíça, utilizados para a fabricação de cimento. Tem valor regional e, portanto, estes limites devem ser considerados como referências para comparação em clínqueres co-processados. Em 3 plantas de cimento foram caracterização valores de Co (218 e 119 ppm), Pb (122 ppm), Cu (231 ppm) e Cr (154 ppm), acima dos valores limites de 50 (Co), 100 (Pb), 100 (Cu) e 150 (Cr), estabelecidos pela Diretriz.

11. Considerações finais

O presente estudo abre a perspectiva de desenvolvimento de um programa nacional de rastreamento dos elementos menores na cadeia de produção de cimento Portland, onde as características, tais como a volatilidade e grau de retenção dos elementos Sb, Se, Tl, Pb, Sn, Cr, Hg, Ni, Mn, Cd, As, V, Zn, Cu e Co, possam ser investigadas em maior profundidade.

A oscilação composicional das matérias-primas e a complexidade do mecanismo de volatilização, precipitação e incorporação dos elementos na estrutura cristalina das fases mineralógicas do clínquer Portland, além das incertezas e divergências decorrentes do procedimento de amostragem, levaram ao comprometimento do cálculo de balanço de massas para os elementos menores. Para um melhor entendimento, conclui-se da necessidade de se desenvolver novos procedimentos de balanço de massa de elementos menores no sistema forno.

Os diagramas de variação multi-elementos revelaram que existe uma grande variabilidade nos teores normalizados pela composição média das farinhas, refletindo a heterogeneidade composicional das amostras e a grande variação de teores no conjunto de elementos analisados.

Grande parte dos metais analisados como o estanho, cromo, níquel, manganês, vanádio, cobre e cobalto, apresentaram alto grau de incorporação no clínquer, evidenciando o caráter refratário destes elementos. Para o elemento arsênio, originado principalmente do carvão mineral ou coque de petróleo, foi constatado que, à exceção de uma amostra de clínquer não co-processado, os teores deste elemento são similares nos dois tipos de clínquer. Há um sutil enriquecimento nos clínqueres em relação às farinhas, sugerindo haver incorporação preferencial no clínquer. O elemento zinco, cujo teor é mais elevado nos clínqueres co-processados que nos clínqueres convencionais, sugere aporte por resíduos e incorporação total no clínquer.

A natureza e a frequência de elementos menores muitas vezes são indicativas e características de combustíveis, resíduos e matérias-primas empregadas nos fornos. Os elementos níquel, arsênio e vanádio apresentam-se em teores mais elevados nos clínqueres em que o coque de petróleo foi utilizado como combustível e o cobre, cromo e zinco nos clínqueres co-processados onde pneus inservíveis foram queimados. Foi observado apenas um clínquer com teor mais elevado de manganês; isto se deve às particularidades composicionais de sua matéria-prima de origem ígnea (carbonatito).

O cromo apresenta uma estreita faixa de teores nos materiais analisados, sendo que os clínqueres apresentam teores sistematicamente superiores aos das farinhas, indicando que as perdas são pequenas ou nulas. Além de estar presente nas matérias-primas, a sua presença também está relacionada ao uso de refratários magnesianos e ao desgaste de corpos moedores. Há uma tendência para teores mais elevados nos clínqueres co-processados principalmente quando há a queima de pneus com aço, que apresentam teores expressivos deste elemento.

Os elementos antimônio, tálio, selênio e chumbo encontram-se em baixos teores nos clínqueres em relação às farinhas, indicando perda por emissão decorrente da alta volatilidade desses elementos. Na análise do pó de eletrofiltro, os elementos chumbo e selênio ocorrem em teores cerca de dez vezes menores em relação às farinhas. Estes elementos também são empobrecidos nos clínqueres, concluindo desta forma que, devido a sua elevada volatilidade, houve perda através das emissões gasosas. O comportamento do cádmio mostra uma tendência geral de perda em relação às farinhas, sendo que o aporte adicional do elemento nos clínqueres co-processados compensaria em parte este efeito, fazendo com que estes tenham teores expressivamente superiores à média das farinhas e dos clínqueres convencionais.

Com exceção da fábrica D, cujo valor de emissão para o elemento cádmio foi alta ($0,148 \text{ mg/Nm}^3$, ou seja $0,48 \text{ mg/Nm}^3$ acima do limite), as emissões de metais no sistema forno das fábricas amostradas encontram-se dentro dos limites da Resolução CONAMA 264/99 de co-processamento de resíduos em fornos de cimento, assegurando respeito às legislações ambientais quanto às emissões de particulados e metais.

No que tange à qualidade ambiental do clínquer, não existem ainda limites nacionais estabelecidos para a presença de elementos menores considerados perigosos; porém, considerando como referência a Diretriz Suíça de Destinação Final de Resíduos em plantas de cimento, que estabelece requisitos de qualidade ambiental ao clínquer, constata-se que a grande parte dos resultados encontra-se em conformidade com os limites estabelecidos. Entretanto, dado o caráter regional desta Diretriz, serão necessários estudos específicos para se definir limites nacionais, constituindo tema futuro de pesquisa a ser desenvolvido.

O estudo do aporte de elementos menores no clínquer co-processado contribui para um melhor conhecimento do impacto destes elementos no desempenho e na qualidade ambiental do cimento.

Este trabalho revelou a necessidade de se instituir um programa de intercâmbio tecnológico para agregar, integrar e consolidar as pesquisas do co-processamento ao meio ambiente, que se encontram dispersas nas universidades brasileiras. O co-processamento agrega valor à sustentabilidade do processo industrial porque contribui para a preservação de recursos naturais e para a destinação final de resíduos de outros setores industriais.

12. Bibliografia

ANDRADE, F.R.D.; MARÍNGOLO, V.; KIHARA, Y. – *Incorporation of V, Zn and Pb into the Crystalline Phases of Portland Clinker*. Cement and Concrete Research 2163 (2002).

ARAÚJO, S. – *Estudo da Formação e destruição de dioxinas e Furanos em fornos rotativos de produção de clínquer utilizados no co-processamento de resíduos*. Itajubá (MG), 2002. Tese de mestrado, Universidade Federal de Itajubá – Departamento de Engenharia Mecânica.

BERRY, E.E., MACDONALD, L.P.; SKINNER, D.J. – *Experimental Burning of Waste Oil as a Fuel in Cement Manufacture*. Water pollution Control Directorate, Environment Protection Service, Department of the environment, Canada, Report EPS-4-WP-75-1, June , 1975.

BHATTY J. I. – *Role of Minor Elements in Cement Manufacture and Use*. Research and development Bulletin RD109T. Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 1995.

BHATTY, J.I.; WEST, P.B. – *Interaction of Heavy Metals in Portland Cement Stabilized Waste Systems: Effect on Paste Hydratation*. Emerging Technologies Symposium on Cement and Concrete in the global Environment, SP114T, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, March, 10-11, 1993.

BLAINE, R.L.; ARNI, H.T. – *Heat of Hydratation of Portland Cements*. Building Science Series#5, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, Washington, USA, Paper 2, pp. 27-40, July, 1966.

BLUMENTHAL, M. – *The Use of Tire-derived Fuel in The US Cement Industry*. World Cement. p. 25-27. April, 1996.

- BUCCHI, R. – *Feature on the Role of Minor Compounds in Cement Clinker – Part 1*. World Cement Technology, London, U.K., p. 210 – 231, June, 1981.
- BUTT, Yu, M.; TIMASHEV, V.V. – *Technological and Physical-Chemical Characteristics of the Manufacture of Rapid Hardening and High Strength Cements*. Proceedings of 9th. Conference on Silicate Industry (Silicof), Budapest, Hungary, p.217, 1968.
- CALLEJA, J. – *Cemento Portland, Cálculo y Interpretación de Datos Químicos*. Madrid: ITCC. 1960.
- CAVALCANTI, J. E. – *O que está sendo feito com os resíduos industriais*. Rev. Saneamento Ambiental, nº 58. p. 16-24. 1998.
- CEMBUREAU – *The European Cement Association*. [publicação on-line]. Disponível em: < <http://www.cembureau.be> >; acessada em abr. 2003.
- CENTURIONE, S. L. – *Influência das Características das Matérias-primas no Processo de Sinterização do Clínquer Portland*. São Paulo, Dissertação de mestrado. IG-USP.1993.
- CERQUEIRA, L.; ALVES, F. – *Alternativas para gestão de resíduos perigosos*. Rev. Saneamento Ambiental, nº59, p. 18 – 23. 1999.
- CETESB – L9.225: *Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias: Determinação de Material Particulado*. Companhia de Tecnologia e Saneamento Básico de São Paulo. Método de ensaio L9.225. São Paulo, SP. Março, 1995.
- CHATERJEE, A. K.– *A Review of Diagnostic Interrelations: The Physicochemical Characteristics of Raw Material and the Reactivity of Raw Mixes*. Pit & Quarry, p. 103-105, September,1979.

- CHROMY, S. – *The Process of Portland Clinker Formation, Reactivity Burnability of Cement Raw Materials*. Zement – Kalk – Gips, Wiesbaden, v.35, nº4, p. 145-148, Apr. 1982.
- COLES, D.G.; RAGAINI, R.C.; ONDOV, J.M.; FISHER, G.L.; SILBERMAN, D.; PRENTICE, B.A. – *Chemical Studies of Stack Fly Ash from Coal-Fired Power Plant*. Environmental Science and Technology, Washington, D.C., USA, Vol. 13, nº4, p. 455-459, October, 1979.
- DAVISON, R.L.; NATUSH, D.F.S.; WALLACE, J.R.; EVANS, C.A. Jr – *Trace Elements in Fly Ash*. Environmental Science and Technology, Washington, D.C., USA, Vol.8, nº13, p. 1107-1113, December, 1974.
- DEMPSEY C. R.; OPPELT E. T. – *Incineração de Resíduos Perigosos*. Tradução: Milton Norio Sogabe. Air and Waste Management Association. Seção Brasil, São Paulo. 1999.
- DUDA, W. H. – *Cement Data Book*. Berlin: Bauverlag Gmbh. 1977.
- GARCIA, R. L. et al. – *Coleta Seletiva e Reciclagem de Excedentes Industriais*. Publicação da FIESP. São Paulo, SP. 90 p. 2003.
- GARTNER, E.M. – *The Effect of Minor and Trace Elements on the Manufacture and Use of Portland Cement*. Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, International Report, 1980.
- GOBBO, L.A. – *Compostos do Clínquer Portland: Sua caracterização por Difração de Raios-X e Quantificação por Refinamento de Rietveld*. São Paulo (SP). Tese de mestrado, Instituto de Geociências – USP. 2003.
- GOUDA, G. R. – *Cement Raw Materials, Their Effect on Fuel Consumption*. Rock Products, Chicago, v.80, nº10, p. 60-64, oct. 1977.

GREENPEACE – *Principais Fontes e Impactos de Alguns Metais Pesados*. Disponível em < www.greenpeace.org.br/toxicos > página acessada em abril 2004.

HEWLETT, P. C. – *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4º ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 2001. 1057 p.

HORNAIN, H. – *The Distribution of Transition Elements and Their Influences on Some Properties of Clinker and Cement*. *Revue des Materiaux de Construction*, Lafayette, Paris, France, nº 671-72, p.203-218, august/Setember, 1971.

JOHANSEN, V. – *Cocción de Clinker de Cemento Portlanden Hornos Rotatorios*. *Materiales de Construcción*, Madrid, nº 166-167, p.85-101, abr/set. 1977.

KELLY, K.E. – *Is Burning Waste Harzardous to Health ?* *Rock Products*. Abril,1992. p. 32-33.

KIHARA, Y. ; BATTAGIN, A. F. ; MARCIANO JR., E. & SHUKUZAWA, J. K. - *Aptidão à Clinquerização de Farinhas de Cimento: Fator de Controle e Qualidade do Cimento*. São Paulo: ABCP. (ET-48). 1983.

KIHARA, Y.; MARCIANO Jr., E. – *Qualidade e Produtividade na Indústria de Cimento: A Microscopia como Forma de controle e aperfeiçoamento*. In: Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). 2º Congresso Internacional de Normalização e Qualidade. São Paulo, SP. 1991.

KIHARA Y. – *Impacto da Normalização do Co-processamento de Resíduos em Fornos de Clínquer*. In: Congresso Brasileiro de Cimento. São Paulo (SP), 8-12 de novembro de 1999. paper 3-07 CD rom. 1999.

KIRSCH – *Reducing Environmental Pollution by Using Secondary Fuels*. Zement – Kalk – Gips, Bauverlag GMBH / Macclean Hunter, Wiesbaden, Germany, nº 2. 1992.

KNÖFEL, D. – *Modifying Some Properties of Portland Cement Clinker and Portland Cement by Means of ZnO and ZnS*. Zement-Kalk-Gips. Bauverlag GMBH/ Maclean Hunter, Wiesbaden, Germany, vol.31, n°3, p. 157 – 161, March, 1978.

KNÖFEL, D.; GIES, A. – *Effect of Manganese on the Properties of Portland Cement Clinker and Portland Cement*. Zement-Kalk-Gips, Bauverlag GMBH / Maclean Hunter, Wiesbaden, Germany, n°7, p. 402-408, 1983.

KURDOWSKI, W. – *Influence of Minor Components on Hydraulic Activity of Portland Cement Clinker*. 6th International Congress of Chemistry of Cement, Moscow, USSR, Supplementary Paper 4-5 to Principal paper I-4, 1974.

KURDOWSKI, W.; SZUMMZR, A. – *l'Influence des Composants Inuers sur Les Proprietes Hydrauliques du Clinker Portland*. Silicates Industriels. Mons, Beugium, Vol. 33, p. 183. 1968.

KRAVCHENKO, I.V.; ALESHINA, O.K.; GRIKEVICH, L.N. – *Barium Containing Portland Cement*. Trudy Gos. Vses. Nauch.-Issed. Inst. Tsem. Prom., Moscow, U.S.S.R., n° 23, p. 3. 1970.

LEMARCHAND, D. – *Cement Kiln Incineration Associated to Pretreatment a Viable Waste Management Solution*. In: Congresso Brasileiro de Cimento, 5, São Paulo. Novembro 1999. Anais... São Paulo, 1999.

LOCHER, F. W. – *Effect of Clinquer Manufacture on the Properties of Cement*. Zement – Kalk – Gips, Wiesbaden, v.28, n° 7, p.265-271, July. 1975.

LONG, G. R. – *Clinquer Quality Characterizazation by Reflected Light Techniques*. In: INTERNATIONAL Conference on Cement Microscopy, 14th, Nevada. 1982.

LUDWIG, U. – *Influence on the Sintering Behaviour of Cement Raw Meal*. Zement – Kalk – Gips, Wiesbaden, v.34, n° 4, p.175-186, April. 1981.

MAKI, I. – *Relationship of Processing Parameters to Clinker Properties: Influence of Minor Components*. In: 8th International congress of the Chemistry of Cement. Rio de Janeiro, v.1; p. 34-47.1986.

MANTUS, E.K. – *All Fired-up: Burning Hazardous Waste in Cement Kilns*. Seattle, U.S.A.: Environmental Toxicology International Inc., The Combustion Research Institute, 1992.

MARÍNGOLO V. – *Clínquer Co-processado: Produto de Tecnologia para Sustentabilidade e Competitividade da Indústria de Cimento*. São Paulo (SP). Tese de doutorado, Instituto de Geociências – USP. 2001.

MARÍNGOLO V.; KIHARA Y. – *Co-processamento em Expansão, com Produto de Qualidade Ambiental*. Rev. Saneamento Ambiental, nº90, p. 22 – 29. 2002.

MARQUES, M. – *Co-processamento em Fornos de Cimento*. Rev. Gerenciamento Ambiental nº6. Editora B.J. Moura. São Paulo. Mar/abr, 1999.

METHA, P. KUMAR– *Concrete: Structure, Properties, and Materials*. Prentice-Hall, New Jersey, 1986. p. 180.

MILLER, F. M. – *Minor Elements in Cement Clinker*. Paper nº16, PCA Cement Chemist's Seminar, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 1976.

MILLER, F. M. – *Dust Clinker and Grindability Problems*. Rock Products, Chicago, v. 83, nº4, p. 152-157, apr. 1980.

MILLER, F. M. – *Microscopy as an Aid in Evaluation of Mix Burnability and Clinker Formation*. Ciments, Bétons, Plastres, Chaux, Paris, nº 731, p. 213 – 218. 1981.

MOIR, G.K.; GLASSER, F.P. – *Mineralizer, Modifiers and Activators in Clinkering Process*. 9th International Congress of Chemistry of Cement, Delhi, India, Vol. 1, p. 125-152, 1992.

MOORE, T.E. – *Coprocessamento de Insumos Alternativos*. In: *Ciclo de Conferências: indústria de Cimento, Fabricação, Coprocessamento e Meio Ambiente*, FEEMA, rio de Janeiro, 1995. Anais...Rio de Janeiro, 1995. p. 127-151.

NEYRA, P. B. R. C. – *El Control de Factores Operacionales durante El Proceso de Clinkerización*. *Cemento Hormigón, Barcelona*, v. 56, nº 617, p. 319-335. abr, 1985.

ODLER, I. et al. – *Effect of Mineralizers on the Burning Process of Portland Cement Clinker: Kinetics of the Process*. *Zement-Kalk-Gips, Bauverlag GMBH/Mclean Hunter*, Wiesbaden, Germany, nº3, pp. 132-136, 1980.

OFFICEMEN – *Combustibles Alternativos en la Fabricación del Cemento*. Madri, 1998. 26p.

OPOCZKY, L.; FODOR, M.; TAMÁS, D.F.; TRITTHART, J. – *Chemical and Enviromental Aspects of Heavy Metals in Cement in Connection with the use of Wastes*. In 11º International Congress on the Chemistry of Cement. CD-ROM, p. 2156 - 2164. 2003.

PCA – *An Analysis of Selected Trace Metals in Cement and Kiln Dust*, SP109.T, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 1992.

PEUKERT, J. – *The Technology of Rapid-Hardening or High-Strength Cements From one Clinker*. 6º International Congress on the Chemistry of Cement, Moscow, USSR, 1974.

PUNTKE, S.;SCHNEIDER, M. – *The Behaviour of Heavy Metals in Cement and Concrete*. *Zement – Kalk – Gips*, nº 2, volume 54, 2001. p. 1- 52.

RATTI, G. – *5º Curso de Fluorescência de Raios-X*. Curso de Extensão. Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT-USP. São Paulo, Abr. 2002.

RAUSCHENFELS, E. – *Clinkerability of Cement Raw Meal*. Zement – Kalk – Gips , Wiesbaden, v.29, nº 2, p.78-85, Feb. 1976.

RODRIGUES, P.; SUTO, A. J. – *Cromo Total e Cromo Hexavalente em Cimentos: Quantificação, Influência na Formação Do Clínquer e Considerações sobre Aspectos Dermatológicos*. 39º Reunião de Técnicos da Indústria de Cimento. São Paulo, ABCP, p. 1-29, julho, 1989.

RQD – Revista Química e Derivados – *Destinadores Ampliam Opções Tecnológicas*. Editora QD Ltda. São Paulo, p. 20-29, maio, 2003.

RUMYANSTEV, P.F; KOZLOV, G.V. – *Effect of CdO and CuO Additives on the Kinetcs of Cement Clinker Formation and Its Properties*. Epitoanyag, Budapest, Hungary, Vol. 20, nº10, p. 387-390, October, 1968.

SANTOS, M. M. – *O Co-processamento de Resíduos Industriais em Fornos de Clínquer: Avaliação das Emissões Atmosféricas*. São Paulo. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Saúde Pública – USP. 2003.

SHÄFER, H. V. – *Assessment of Raw Material for the Cement Industry*. World Cement, London, v.18, nº 7, p.273 – 283, Sept. 1987.

SNIC – Sindicato Nacional da Indústria de Cimento – *Localização das Fábricas*. Disponível em : < <http://www.snica.com.br> > , acessado em maio, 2004.

SPRUNG, S. – *Technological Problems in Piroprocessing Cement Clinker: Cause and Solution*. Düsseldorf: Beton-Verlag, 1985.

SPRUNG, S. & RECHENBERG, W. – *Levels of Heavy Metals in Clinker and Cement*. Zement – Kalk – Gips, vol. 47. p. 183-188, 1994.

SPRUNG, S. & RECHENBERG, W. – *The Reactions of Lead and Zinc in the Burning of Cement Clinker*. Zement-Kalk-Gips, Bauverlag GMBH/Maclean Hunter, Wiesbaden, Germany, Vol. 31, n°7, p. 327-329, July, 1978.

SYCHEV, M. M.; KORNEEV, V.I. – *The Effect of Raw Material Admixture on the Properties of Tricalcium Silicate*. Trudy Gos. Vses. Inst. Po Proetkir. i. Nauchn. Issled. Rabotam v tsementn. Prom, Leningrad, USSR, Vol. 29, p 3-12.

TAYLOR, H. F. W. – 1997 – *Cement Chemistry*. Ed. Thomas Telford. London, 2° ed.

TIMASHEV, V.V, RAMANKULOV, M.R., SULEIMANOV, A.T. – Prikl. Teor. Khim., Moscow, U.S.S.R, vol. 5, p.3. 1974.

TSIBOI, T.; ITO, T.; HOKINOVE, Y.; MATSWAKI, Y. – *The Effects of MgO, SO₃ and ZrO on sintering of Portland Cement Clinker*. Zement-Kalk-Gips, Bauverlag GMBH/Maclean Hunter, Wiesbaden, Germany, n°9 , p. 426 -431. 1972.

USEPA – U.S. Environmental Protection Agency – *Method 29: Determination of Metals Emission from Satationary Source*. Emission Measurement Center. EMTIC TM-29, march 22, 1999.

WEISWEILLER, W.; KRCMAR, W. – *Arsenic and Antimony Balances of a Cement Kiln Plant with Grate Preheater*. Zement-Kalk-Gips, Bauverlag GMBH/ Maclean Hunter, Wiesbaden, Germany, Vol. 3, p. 133-135. 1989.

WEISWEILLER, W.; KRCMAR, W. – *Heavy Metal Balances of a Cement Plant with Grate Preheater*. Zement-Kalk-Gips, Bauverlag GMBH/ Maclean Hunter, Wiesbaden, Germany, Vol. 3, p. 149-152. 1990.

WOLTER, A. – *Influence of the Kiln System on the Clinker Properties*. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v.38, n.12, p.327-329. Dez, 1985.

ZAMPIERI, V. A. – *Mineralogia e Mecanismos de Ativação e Reação das Pozolanas de argilas calcinadas*. São Paulo (SP). Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências – USP. 1989.

Anexo 1

Planilhas de Cálculo de Balanço de Massa

Cobalto			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	25,30	106,18	2686,35
Combust.	0,00	0,08	0,00
Clínquer	0,00	69,02	0,00
Emissão			0,30
Entrada		Saída	
Farinha	2686,35	Clínquer	0,00
Coque	0,00	Emissão	0,30
Total	2686,35	Total	0,30

Níquel			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	3,60	106,18	382,25
Combust.	94,50	0,08	7,56
Clínquer	27,80	69,02	1918,76
Emissão			9,49
Entrada		Saída	
Farinha	382,25	Clínquer	1918,76
Coque	7,56	Emissão	9,49
Total	389,81	Total	1928,25

Manganês			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	133,00	106,18	14121,94
Combust.	11,70	0,08	0,94
Clínquer	200,00	69,02	13804,00
Emissão			6,29
Entrada		Saída	
Farinha	14121,94	Clínquer	13804,00
Combust.	0,94	Emissão	6,29
Total	14122,88	Total	13810,29

Vanádio			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	48,00	106,18	5139,11
Combust.	631,80	0,08	50,54
Clínquer	136,80	69,02	9441,94
Emissão			0,74
Entrada		Saída	
Farinha	5139,11	Clínquer	9441,94
Combust.	50,54	Emissão	0,74
Total	5189,66	Total	9442,67

Fábrica B

Cobre			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	0	106,18	0,00
Combust.	15,10	0,08	1,21
C clínquer	2,00	69,02	138,04
Emissão			77,01
Entrada		Saída	
Farinha	0,00	C clínquer	138,04
Combust.	1,21	Emissão	77,01
Total	1,21	Total	215,05

Zinco			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	20,80	106,18	2208,54
Combust.	25,40	0,08	2,03
C clínquer	25,60	69,02	1766,91
Emissão			301,50
Entrada		Saída	
Farinha	2208,54	C clínquer	1766,91
Combust.	2,03	Emissão	301,50
Total	2210,58	Total	2068,41

Cromo			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	61,00	106,18	6476,98
Combust.	6,80	0,08	0,54
C clínquer	94,40	69,02	6515,49
Emissão			11,23
Entrada		Saída	
Farinha	6476,98	C clínquer	6515,49
Combust.	0,54	Emissão	11,23
Total	6477,52	Total	6526,72

Arsênio			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	2,90	106,18	307,92
Combust.	0,40	0,08	0,03
C clínquer	4,50	69,02	310,59
Emissão			0,09
Entrada		Saída	
Farinha	307,92	C clínquer	310,59
Combust.	0,03	Emissão	0,09
Total	307,95	Total	310,68

Fábrica B

Cobre			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	11,48	172,00	1974,56
Combust.	10,98	0,10	1,10
C clínquer	7,95	101,50	806,93
Emissão			4,28
Entrada		Saída	
Farinha	1974,56	C clínquer	806,93
Combust.	1,10	Emissão	4,28
Total	1975,66	Total	811,21

Zinco			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	23,87	172,00	4105,64
Combust.	21,26	0,10	2,13
C clínquer	39,86	101,50	4045,79
Emissão			213,41
Entrada		Saída	
Farinha	4105,64	C clínquer	4045,79
Combust.	2,13	Emissão	213,41
Total	4107,77	Total	4259,20

Cromo			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	50,03	172,00	8605,16
Combust.	39,95	0,10	4,00
C clínquer	58,62	101,50	5949,93
Emissão			5,22
Entrada		Saída	
Farinha	8605,16	C clínquer	5949,93
Combust.	4,00	Emissão	5,22
Total	8609,16	Total	5955,15

Arsênio			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	5,19	172,00	892,68
Combust.	1,58	0,10	0,16
C clínquer	12,83	101,50	1302,25
Emissão			0,68
Entrada		Saída	
Farinha	892,68	C clínquer	1302,25
Combust.	0,16	Emissão	0,68
Total	892,84	Total	1302,92

Fábrica C

Cobalto			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	0,00	172,00	0,00
Combust.	0,00	0,10	0,00
Clínquer	11,56	101,50	1173,34
Emissão			0,21
Entrada		Saída	
Farinha	0,00	Clínquer	1173,34
Coque	0,00	Emissão	0,21
Total	0,00	Total	1173,55

Níquel			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	14,16	172,00	2435,52
Combust.	50,40	0,10	5,04
Clínquer	37,04	101,50	3759,56
Emissão			3,05
Entrada		Saída	
Farinha	2435,52	Clínquer	3759,56
Coque	5,04	Emissão	3,05
Total	2440,56	Total	3762,61

Manganês			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	235,20	172,00	40454,40
Combust.	18,06	0,10	1,81
Clínquer	389,10	101,50	39493,65
Emissão			5,76
Entrada		Saída	
Farinha	40454,40	Clínquer	39493,65
Combust.	1,81	Emissão	5,76
Total	40456,21	Total	39499,41

Vanádio			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	97,75	172,00	16813,00
Combust.	205,90	0,10	20,59
Clínquer	130,45	101,50	13240,00
Emissão			1,39
Entrada		Saída	
Farinha	16813,00	Clínquer	13240,68
Combust.	20,59	Emissão	1,39
Total	16833,59	Total	13242,06

Fábrica C

Cobre			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	16	106,71	1707,36
Combust.	6,10	0,07	0,43
Clínquer	26,70	68,92	1840,16
Emissão			22,71
Entrada		Saída	
Farinha	1707,36	Clínquer	1840,16
Combust.	0,43	Emissão	22,71
Total	1707,79	Total	1862,87

Zinco			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	25,00	106,71	2667,75
Combust.	29,30	0,07	2,05
Clínquer	27,30	68,92	1881,52
Emissão			5,89
Entrada		Saída	
Farinha	2667,75	Clínquer	1881,52
Combust.	2,05	Emissão	5,89
Total	2669,80	Total	1887,41

Cromo			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	68,40	106,71	7298,96
Combust.	1,80	0,07	0,13
Clínquer	123,00	68,92	8477,16
Emissão			9,48
Entrada		Saída	
Farinha	7298,96	Clínquer	8477,16
Combust.	0,13	Emissão	9,48
Total	7299,09	Total	8486,64

Arsênio			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	2,80	106,71	298,79
Combust.	0,80	0,07	0,06
Clínquer	4,70	68,92	323,92
Emissão			0,31
Entrada		Saída	
Farinha	298,79	Clínquer	323,92
Combust.	0,06	Emissão	0,31
Total	298,84	Total	324,24

Fábrica D

Cobalto			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	2,70	106,71	288,12
Combust.	3,80	0,07	0,27
Clínquer	31,10	68,92	2143,41
Emissão			0,25
Entrada		Saída	
Farinha	288,12	Clinquer	2143,41
Coque	0,27	Emissão	0,25
Total	288,38	Total	2143,33

Níquel			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	15,90	106,71	1696,69
Combust.	206,70	0,07	14,47
Clínquer	44,70	68,92	3080,72
Emissão			18,34
Entrada		Saída	
Farinha	1696,69	Clinquer	3080,72
Coque	14,47	Emissão	18,34
Total	1711,16	Total	3099,07

Manganês			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	156,90	106,71	16742,80
Combust.	51,81	0,07	3,63
Clínquer	237,60	68,92	16375,39
Emissão			
Entrada		Saída	
Farinha	16742,80	Clinquer	16375,39
Combust.	3,63	Emissão	7,86
Total	16746,43	Total	16383,25

Vanádio			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	0,00	106,71	0,00
Combust.	2359,00	0,07	165,13
Clínquer	605,60	68,92	41737,95
Emissão			0,33
Entrada		Saída	
Farinha	0,00	Clinquer	41737,95
Combust.	165,13	Emissão	0,33
Total	165,13	Total	41738,28

Fábrica D

Cobre			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	16,4	120,00	1968,00
Carvão	6,00	0,09	0,54
Pneu	0,00	1,40	0,00
Clínquer	29,00	76,90	2230,10
Emissão			2,58
Entrada		Saída	
Farinha	1968,00	Clínquer	2230,10
Coque	0,54	Emissão	2,58
Pneu	0,00		
Total	1968,54	Total	2232,68

Zinco			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	17,50	120,00	2100,00
Carvão	13,60	0,09	1,22
Pneu	328,00	1,40	459,20
Clínquer	29,00	76,90	2230,10
Emissão			-
Entrada		Saída	
Farinha	2100,00	Clínquer	2230,10
Coque	1,22	Emissão	
Pneu	459,20		
Total	2429,22	Total	2230,10

Cromo			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	75,10	120,00	9012,00
Carvão	33,80	0,09	3,04
Pneu	20,40	1,40	28,56
Clínquer	105,80	76,90	8136,02
Emissão			15,07
Entrada		Saída	
Farinha	9012,00	Clínquer	8136,02
Coque	3,04	Emissão	15,07
Pneu	20,40		
Total	9035,44	Total	8151,09

Arsênio			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	0,80	120,00	96,00
Carvão	1,10	0,09	0,10
Pneu	0,00	1,40	0,00
Clínquer	0,90	76,90	69,21
Emissão			0,06
Entrada		Saída	
Farinha	96,00	Clínquer	69,21
Coque	0,10	Emissão	0,06
Pneu	0,00		
Total	96,10	Total	69,27

Fábrica E

Cobalto			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	9,50	120,00	1140,00
Carvão	0,00	0,09	0,00
Pneu	4,40	1,40	6,16
Clínquer	217,60	76,90	16733,44
Emissão			0,96
Entrada		Saída	
Farinha	1140,00	Clínquer	16733,44
Coque	0,00	Emissão	0,96
Pneu	4,40		
Total	1144,40	Total	16734,40

Níquel			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	15,80	120,00	1896,00
Carvão	36,80	0,09	3,31
Pneu	27,30	1,40	38,22
Clínquer	27,90	76,90	2145,51
Emissão			2446,31
Entrada		Saída	
Farinha	1896,00	Clínquer	2145,51
Coque	3,31	Emissão	2446,31
Pneu	27,30		
Total	1926,61	Total	4591,82

Manganês			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	708,70	120,00	85044,00
Carvão	23,30	0,09	2,10
Pneu	6,40	1,40	8,96
Clínquer	1043,00	76,90	80206,70
Emissão			39,24
Entrada		Saída	
Farinha	85044,00	Clínquer	80206,70
Coque	2,10	Emissão	39,24
Pneu	6,40		
Total	85052,50	Total	80245,94

Vanádio			
Material	Teor (ppm)	Alimentação (t/h)	g/h
Farinha	46,10	120,00	5532,00
Carvão	55,70	0,09	5,01
Pneu	0,00	1,40	0,00
Clínquer	61,50	76,90	4729,35
Emissão			0,41
Entrada		Saída	
Farinha	5532,00	Clínquer	4729,35
Coque	5,01	Emissão	0,41
Pneu	0,00		
Total	5537,01	Total	4729,76

Fábrica E