

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**CLÍNQUER CO-PROCESSADO: PRODUTO DE TECNOLOGIA
INTEGRADA PARA SUSTENTABILIDADE E COMPETITIVIDADE
DA INDÚSTRIA DE CIMENTO**

VAGNER MARINGOLO

ORIENTADOR: PROF. DR. YUSHIRO KIHARA

TESE DE DOUTORAMENTO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MINERALOGIA E PETROLOGIA

SÃO PAULO

2 0 0 1

Resumo

Em agosto de 2001 havia, no Brasil, sete fábricas de cimento com licença para o *co-processamento* de resíduos industriais em seus fornos, em substituição à matriz energética, e 14 outras em vias de adquiri-la. Há mais de cinco anos, a Companhia de Cimento Ribeirão Grande conta com efetiva participação de uma mistura (*blend*) de resíduos industriais de diferentes correntes no processo. O clínquer co-processado é hoje o componente principal do cimento portland da fábrica, o qual manteve resistências mecânicas à compressão às idades de 1, 3, 7 e 28 dias sempre acima dos limites normativos mínimos exigidos.

Para atestar a imobilidade dos componentes inorgânicos incorporados ao clínquer, utilizaram-se ensaios microscópicos e análises químicas por espectrometria de absorção atômica e de raios X em clínqueres industriais não co-processados e co-processados; testes de lixiviação em cimentos de laboratório; química mineral por microsonda eletrônica e microscopia eletrônica de varredura em clínqueres dopados com Zn, V e Pb. Os resultados levaram, em linhas gerais, às seguintes considerações:

- A microestrutura dos clínqueres co-processados manteve-se preservada com a introdução do *blend* no sistema.
- As matérias-primas e o combustível fóssil respondem por boa parte dos elementos traços presentes no sistema. O *blend* introduz aporte extra dos elementos traços presentes na composição, enriquecendo seletivamente o clínquer co-processado.
- Há, de maneira geral, compatibilidade grande dos elementos traços com o clínquer, mesmo de elementos voláteis como cádmio e mercúrio. Já cobalto e, principalmente, chumbo, são os que se mostraram menos compatíveis.
- Nos clínqueres experimentais, alita incorporou preferencialmente zinco e chumbo, e belita, vanádio.
- Não houve solubilização significativa de nenhum elemento de relevância ambiental dos cimentos, atestando sua retenção nos retículos cristalinos dos minerais formadores do clínquer portland.

A qualidade ambiental do clínquer portland co-processado deve abranger sua propriedade de reter elementos traços em solução sólida, a manutenção da integridade das relações texturais, e a garantia da imobilidade de componentes tóxicos no produto final, através de um controle sistemático dos clínqueres e também dos cimentos.

Abstract

In August 2001, in Brazil, there were seven cement plants with and an increasing number of others on the way to get the permit to *co-processing*, i.e. burning industrial wastes in their kilns as substitutes for fossil fuels. For over 5 years now the Companhia de Cimento Ribeirão Grande has counted on partial substitution of a blend of different waste streams for fossil fuels in the burning process. Co-processed clinker makes up today the main component of their Portland cement, which has shown mechanical strengths at 1, 3, 7 and 28 days permanently above standardized minimal limits.

In order to assess the immobility of trace elements incorporated to the clinkers, a methodology was used which comprised carrying out microscopy and chemical analysis by atomic absorption and X-ray spectrometry of both conventional and co-processed clinkers, leaching tests on laboratory cements prepared with co-processed clinkers, mineral chemistry by electronic microprobe and scanning electronic microscopy on experimental clinkers doped with Zn, V and Pb. The results led to the following general statements:

- Co-processed clinkers showed sound microstructure just like conventional clinkers.
- Raw materials – limestone, clay and iron ore – and fossil fuels account a great deal for the amounts of trace elements involved in the burning process. According to its composition, the blend enriches selectively co-processed clinkers.
- A general compatibility of trace elements – even highly volatile ones such as Cd and Hg – in clinker was observed. Co and especially Pb, however, were comparatively incompatible.
- Alite of experimental clinkers incorporated preferentially Zn and Pb while belite incorporated V.
- No elements showed any significant solubility from laboratory cements, thus attesting retention of environmentally relevant trace elements in the crystal lattice of clinker mineral phases.

Co-processed Portland clinker must present environmental quality by retaining trace elements in solid solution, while being able to keep sound textural relationships, and guarantee immobility of toxic components on the final product. This should be attested through a systematic control of clinkers and also of cements.

Índice

1. Introdução	1
2. Justificativa e Objetivos	9
3. Metodologia	11
Clínqueres Industriais	12
Preparação das amostras	12
Microscopia	13
Espectrometria de Fluorescência de Raios X	13
Espectrofotometria de Absorção Atômica	15
Clínqueres e cimentos de laboratório	17
Lixiviação	17
Clínqueres experimentais	17
Confecção	17
Microsonda eletrônica	19
Microscopia eletrônica de varredura	20
Cimentos com clínquer co-processado	20
Tratamentos dos dados	21
4. O processo de fabricação de cimento e o co-processamento	22
Energia na indústria de cimento	22
Co-processamento	27
O sistema forno	31
Combustão	42
5. Comportamento de elementos traços no sistema forno	50
6. Mineralogia do clínquer portland	63
Formação do clínquer portland	64
Módulos químicos	64

Reações de clínquerização	65
Solução sólida	69
Influência da solução sólida na mineralogia do clínquer portland	72
Alita	72
Belita	74
C ₃ A	76
C ₄ AF	78
Componentes secundários do clínquer portland	79
Periclásio (MgO)	79
Cal livre	79
Sulfatos Alcalinos	80
7. Influência dos elementos traços no processo e desempenho do cimento	81
8. Caso Industrial	89
9. Clínqueres Industriais	98
Química	99
Blend	99
Farinha, pó do eletrofiltro e clínquer	102
Clínqueres industriais	111
Microestrutura dos clínqueres	117
Lixiviação	124
Desempenho mecânico dos cimentos	128
10. Clínqueres experimentais	132
Química mineral	132
Espectrometria de fluorescência de raios X	132
Microsonda eletrônica	133
Microscópio eletrônico de varredura / Sistema de energia dispersiva	139
11. Considerações finais	145

12. Referências bibliográficas	150
--------------------------------------	-----

Índice de Figuras

Figura 1. Localização das fábricas de cimento, com destaque para as 7 com licença de co-processamento e 14 em processo de licenciamento	8
Figura 2. Desenvolvimento de horas/homem na indústria de cimento americana entre 1972 e 1995	23
Figura 3. Desenvolvimento do uso de energia na indústria de cimento americana entre 1972 e 1995	23
Figura 4. Processos de produção de clínquer na indústria de cimento brasileira entre 1970 e 1986	24
Figura 5. Evolução do consumo de energia térmica para produção de cimento portland composto, alto-forno e pozolânico no Brasil entre 1970 e 1986	24
Figura 6. Combustíveis alternativos na produção de cimento	25
Figura 7. Esquema do processo de fabricação de cimento via seca	32
Figura 8. Pré-aquecedor de suspensão	34
Figura 9. Pré-aquecedor e pré-calcinador	35
Figura 10. Forno longo via seca	36
Figura 11. Sistema forno via seca com pré-aquecedor	37
Figura 12. Sistema forno via seca com pré-aquecedor e pré-calcinador	37
Figura 13. Esquema do interior de um queimador com vários dutos para injeção de combustíveis e entrada de ar	38
Figura 14. Resfriador do tipo satélite ou planetário	39
Figura 15. Resfriador do tipo grelha	40
Figura 16. Emissões de SO ₂ de um forno via seca.	47
Figura 17. Emissões de NO _x de um forno via seca	48
Figura 18. Volatilidade relativa de Ca, Zn, V, Be, Ni, K, Cr, As, Pb, S, Cd, Cl e Tl na queima de clínquer portland em um forno com pré-aquecedor de ciclones	54
Figura 19. Balanço de massa de chumbo em forno com pré-aquecedor de ciclones em operação com introdução de resíduos	57

Figura 20. Balanço de massa de zinco em forno com pré-aquecedor de ciclones em operação com introdução de resíduos	58
Figura 21. Balanço de massa de cádmio em forno com pré-aquecedor de ciclones em operação com introdução de resíduos	60
Figura 22. Balanço de massa de tálio em forno com pré-aquecedor de ciclones em operação com introdução de resíduos	61
Figura 23. Reações de fase em farinha industrial para produção de cimento em função da temperatura	66
Figura 24. Reações de fase em sistema forno com pré-aquecedor	67
Figura 25. Reações de fase em sistema forno com pré-aquecedor e pré-calcinador	68
Figura 26. Estrutura cristalina do polimorfo romboédrico de alita	73
Figura 27. Estrutura cristalina de polimorfos de belita	75
Figura 28. Anel de Al_6O_{18} na estrutura do C_3A	77
Figura 29. Estrutura cristalina de C_4AF	78
Figura 30. Viscosidade do líquido contra relação catiônica carga/raio e energia de ligação entre cátion e oxigênio	84
Figura 31. Distribuição de metais de transição nos principais minerais de clínquer	85
Figura 32. Lança e bico para nebulização dos combustíveis do queimador da Companhia de Cimento Ribeirão Grande	95
Figura 33. Evolução da substituição energética através do co-processamento na Companhia de Cimento Ribeirão Grande	97
Figura 34. Fator de retenção dos elementos traços (f_{30}) no clínquer e pó do eletrofiltro em operação com <i>blend</i>	106
Figura 35. Fator de retenção dos elementos traços (f_{br}) no clínquer e pó do eletrofiltro em operação convencional	106
Figura 36. Relação entre teores de elementos traços entre os clínqueres de operação com 30% de <i>blend</i> e convencional	107
Figura 37. Relação entre teores de elementos traços entre os pós do eletrofiltro com 30% de <i>blend</i> e convencional	108
Figura 38. Distribuição de elementos traços nas amostras de clínquer <i>não co-processados</i>	113

Figura 39. Distribuição de elementos traços nas amostras de clínquer <i>co-processados</i>	114
Figura 40. Interseção entre as áreas de distribuição de elementos traços dos clínqueres <i>não co-processados</i> e <i>co-processados</i>	115
Figura 41. Curvas de resistências mecânicas a 1, 3, 7 e 28 dias de cimentos industriais de 1996	130
Figura 42. Curvas de resistências mecânicas a 1, 3, 7 e 28 dias de cimentos industriais de 1997	130
Figura 43. Curvas de resistências mecânicas a 1, 3, 7 e 28 dias de cimentos industriais de 1998	131
Figura 44. Composição ideal das fases cristalinas de clínquer portland em relação às razões $\{(C+A)/C\}-1$ versus $\{(C+S)/C\}-1$, onde C = CaO, A = Al ₂ O ₃ ; S = SiO ₂	134
Figura 45. Proporção molecular de PbO em fases cristalinas de clínquer	136
Figura 46. Proporção molecular de ZnO em fases cristalinas de clínquer	136
Figura 47. Proporção molecular de V ₂ O ₅ em fases cristalinas de clínquer	137
Figura 48. Proporções moleculares de elementos maiores em C ₃ S e C ₂ S nos clínqueres experimentais <i>não-dopado</i> e <i>dopados</i> (V, Pb, e Zn)	138/ 139
Figura 49. EDS em esférula enriquecida em Pb inclusa em cristal de C ₃ S de clínquer experimental dopado com Pb	140
Figura 50. EDS em cristal de periclásio (MgO) enriquecido em Zn de clínquer experimental dopado com Zn	142
Figura 51. EDS em cristal de C ₂ S de clínquer experimental dopado com V ..	143

Índice de Tabelas

Tabela 1. Condições instrumentais do espectrômetro de fluorescência de raios X	14
Tabela 2. Quantidades de materiais para confecção da argamassa para corpos-de-prova	21
Tabela 3. Eficiência de destruição de resíduos em fornos de cimento e dados de emissões	44
Tabela 4. Níveis de metais em matérias-primas primárias e combustíveis fósseis	51

Tabela 5. Teor de cádmio em matérias-primas, combustíveis convencionais e combustíveis derivados de resíduos para produção de cimento	52
Tabela 6. Taxas de incorporação de metais ao clínquer de fornos com pré-aquecedor de ciclones, e taxas de emissão	55
Tabela 7. Alimentação de chumbo e zinco em fornos de cimento pelas matérias-primas, combustíveis e resíduos	55
Tabela 8. Chumbo em clínquer e pó do precipitador eletrostático e material particulado com e sem uso de resíduos	56
Tabela 9. Zn em clínquer, pó do precipitador eletrostático e material particulado com e sem uso de resíduos	56
Tabela 10. Módulos químicos utilizados na composição da farinha para produção de clínquer portland	64
Tabela 11. Composição química aproximada do clínquer portland	69
Tabela 12. Composições típicas de fases minerais em clínquer portland	71
Tabela 13. Relações atômicas para as fases do clínquer portland, calculadas a partir das composições da Tabela 12	72
Tabela 14. Características do <i>blend</i> de resíduos utilizado na Companhia de Cimento Ribeirão Grande	94
Tabela 15. Características médias do <i>blend</i> entre dezembro 1997 e agosto de 1998	99
Tabela 16. Limites máximos de componentes para o <i>blend</i> na Companhia de Cimento Ribeirão Grande	100
Tabela 17. Características do <i>blend</i> utilizado em teste de queima	100
Tabela 18. Análises de efluentes gasosos na chaminé de saída do precipitador eletrostático em testes de queima	101
Tabela 19. Composição química de farinha, pó do eletrofiltro e clínquer em operação <i>sem</i> (branco) e <i>com</i> (30%) co-processamento	103
Tabela 20. Fator de retenção (<i>f</i>) dos elementos traços no clínquer e no pó do eletrofiltro	105
Tabela 21. Diferença entre composição potencial e real de elementos traços no clínquer e interpretação da proveniência (óleo ou óleo+ <i>blend</i>) ou destino (pó do eletrofiltro)	109
Tabela 22. Estimativa da composição do óleo e óleo + <i>blend</i> e da composição do pó do eletrofiltro	110
Tabela 23. Composição hipotética do óleo e <i>blend</i>	111

Tabela 24. Padrões de lixiviação das normas US EPA e NBR 10004	125
Tabela 25. Dados de concentração de metais obtidos nos ensaios de lixiviação	126
Tabela 26. Porcentagem do maior valor encontrado de cada elemento para os limites U.S. EPA e NBR 10004	127
Tabela 27. Análises químicas semiquantitativas por espectrometria de fluorescência de raios X dos clínqueres experimentais	133
Tabela 28. Análises representativas de C ₃ S (alita) e C ₂ S (belita) de clínqueres experimentais	135

Índice de Fotomicrografias

Fotomicrografia 1. Zonas de belita decorrentes da presença de grãos grossos de quartzo na farinha. Ataque químico de MgSO ₄ (5%)	118
Fotomicrografia 2. Cristais de alita com inclusões de belita e periclásio, dimensão média de 35µm. Ataque químico de HNO ₃ (1%) + 1/3 água	119
Fotomicrografia 3. Cristais digitados de belita em contraste com alita de bordas retilíneas. Ataque químico de HNO ₃ (1%) + 1/3 água	120
Fotomicrografia 4. Cristais de belita amebóides na fase intersticial, seguindo o contorno dos cristais de alita. Ataque químico de HNO ₃ (1%) + 1/3 água	121
Fotomicrografia 5. Fase intersticial bem cristalizada, distinguindo perfeitamente C ₃ A e C ₄ AF. Ataque químico de KOH + sacarose	122
Fotomicrografia 6. C ₃ A prismático, rico em álcalis. Ataque químico de KOH + sacarose	122

Índice de Fotos

Foto 1. Clínqueres experimentais confeccionados a mão antes da calcinação	18
Foto 2. Inserção das esferas no forno à temperatura de 1450°C para calcinação	19
Foto 3. Localização da Companhia de Cimento Ribeirão Grande	93
Foto 4. Unidade de recepção, armazenagem e injeção de <i>blend</i>	94

Índice de Imagens

Imagem 1. Imagem BSE de clínquer experimental dopado com Pb. O metal concentra-se nos grânulos mais claros. Os grânulos ricos em Pb estão inclusos em cristal de C_3S , circundado por cristal de MgO e fase intersticial (C_4AF)	140
Imagem 2. Imagens BSE de clínquer experimental dopado com Zn. Imagem superior: visão geral da amostra de clínquer. Imagem inferior: perfil composicional indicando concentrações relativas de Zn	141
Imagem 3. Imagem BSE de clínquer experimental dopado com V, mostrando zona composta por C_3S , C_2S e fase intersticial com C_3A e C_4AF . O elemento V foi detectado por EDS apenas nos cristais de C_2S , em análises por área de um cristal único	142
Apêndice – Análises Químicas e Microscópicas	163

1. Introdução

A água corrente, solos, o mar e o ar, agentes clássicos de dispersão, têm sido utilizados ao longo da história do desenvolvimento industrial como meios de disposição final de subprodutos e resíduos. A complexidade dos problemas ambientais advindos desta prática, entrelaçados como estão aos problemas sociais e econômicos, responde pelo tempo que levou para que se criasse uma visão ambiental global de desenvolvimento sustentável. Numa sociedade irreversivelmente e cada vez mais industrializada, alternativas tecnológicas ambientais têm sido desenvolvidas de forma integrada aos processos de manufatura, tornando-os menos agressivos ao meio ambiente. Também o potencial de alguns produtos e processos têm sido aproveitados na gestão de resíduos industriais. Esse é o caso da indústria do cimento.

Aliando parâmetros de qualidade do produto a questões econômicas e ambientais, a indústria do cimento incorporou como substitutos do clínquer portland na fabricação de cimentos portland comum (CP-I), compostos (CP-II), de alto-forno (CP-III) e pozolânicos (CP-IV) (ABNT, 1991a, b, c; 1992), escória de alto-forno, subproduto da indústria siderúrgica, cinza volante, subproduto da indústria termelétrica, além da adição de sílica ativa, proveniente da produção de silício metálico, diretamente ao concreto. Além destes, outros empreendimentos de relevância têm sido praticados, como as substituições do combustível fóssil, consumido em larga escala, por subprodutos orgânicos de origem natural como, por exemplo, serragem, madeira, casca de babaçu, palha de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, e também raspa de pneus, alcatrão e moinha de carvão vegetal (SNIC, 1994).

Essas experiências bem sucedidas, muitas delas pioneiras, têm trazido como consequência direta considerável economia energética para a indústria e, do ponto de vista ambiental, aumento da vida útil de jazidas naturais e minimização de passivos ambientais (YAMAMOTO et al., 1997).

As quantidades de subprodutos industriais envolvidas na fabricação do cimento são da ordem de 4,6 milhões t/ano de escória siderúrgica e 1,2 milhões t/ano de cinza volante, substituindo o equivalente a 7,2 milhões t/ano de bens minerais não-renováveis (MARCIANO e KIHARA, 1997).

Os processos industriais funcionam, grosso modo, como processos geológicos acelerados, transformando matérias-primas, rearranjando elementos químicos em novos materiais. A produção do clínquer portland pode, por analogia, ser entendida como um tipo de metamorfismo termal agindo sobre um pacote de rochas calcárias com lentes de argila, a *farinha*, cuja composição principal inclui os principais elementos formadores de rochas, cálcio, silício, alumínio e ferro, confinado em um sistema fechado, o *forno rotativo*, no interior do qual é submetido a um gradiente termal que atinge 1450°C, em ambiente oxidante. Dentro deste sistema, uma série de reações em estado sólido, na presença de uma fase líquida enriquecida em alumínio e ferro, originará a assembléia mineralógica básica do clínquer, composta de quatro minerais principais, silicato tricálcico (*alita*), silicato dicálcico (*belita*), aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico (C_4AF). Resfriadas abruptamente, essas fases cristalinas anidras serão metaestáveis nas condições ambientes e reagirão rapidamente com água, transformando-se em componentes hidratados estáveis que conferirão ao cimento seu caráter hidráulico.

Além dos elementos maiores cálcio, silício, alumínio e ferro, elementos menores como magnésio, enxofre, sódio, potássio, manganês, fósforo e titânio, e elementos traços, como cromo, chumbo, zinco, vanádio, níquel e muitos outros, são introduzidos no sistema com as matérias-primas e combustíveis.

Os princípios da utilização de resíduos industriais no sistema forno difere da adição de subprodutos industriais ao cimento e concreto. Escória de alto forno e cinzas volantes substituem o clínquer portland na composição do cimento em vista de suas propriedades hidráulicas. A substituição de matérias-primas naturais na farinha ou de combustível fóssil se dá pelas características composicionais ou energéticas dos resíduos e abrange uma ampla gama de materiais.

Resíduos são classificados pela ABNT (1987 b) como perigosos, não-inertes e inertes, de acordo com o nível de periculosidade, com base em características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, e concentrações de constituintes solubilizados em testes de solubilização (ABNT, 1987c) superiores aos padrões de potabilidade de água.

Prefere-se neste trabalho entender “resíduos” de forma abrangente, como materiais resultantes de processos industriais, sem valor comercial, e que requerem disposição

(MANTUS, 1992), compreendendo genericamente os tipos (JENKINS e MATHER, 1997):

- ⇒ resíduos combustíveis “de fato”, que contribuem com energia térmica para o processo;
- ⇒ aqueles que requerem adição de calor para dar combustão, mas que ainda contribuem positivamente para o processo;
- ⇒ os que têm pouco ou nenhum poder calorífico, contêm substâncias metálicas ou tóxicas, e necessitam degradação térmica para torná-los inertes ou inofensivos antes da disposição; e
- ⇒ os que têm pouco ou nenhum poder calorífico, cuja composição contribui com algum elemento básico das matérias-primas naturais utilizadas no processo.

Resíduos e subprodutos industriais introduzidos com a farinha ou combustível são fontes significativas de componentes menores e traços, os quais podem trazer implicações ao processo e influenciar as propriedades do clínquer e cimento portland das seguintes maneiras:

- ⇒ gerando ciclos no sistema em função da volatilidade;
- ⇒ reduzindo a temperatura de formação dos minerais;
- ⇒ modificando a viscosidade e a tensão superficial do líquido;
- ⇒ alterando a estabilidade termodinâmica relativa dos minerais de clínquer em consequência da solução sólida;
- ⇒ agindo sobre a atividade hidráulica do cimento ao alterar a reatividade dos minerais do clínquer por solução sólida e/ou defeitos de simetria dos cristais.

Os parâmetros de combustão do processo de clínquerização, em termos de temperatura, turbulência e tempo de residência no forno rotativo, são equivalentes aos preconizados para a destruição de resíduos perigosos (MANTUS, 1992; MOORE, 1995). A fábrica de cimento, desde que possua linha de produção moderna; processo de fabricação estável, regulado e otimizado; dispositivos altamente eficientes de retenção de material particulado e de lavagem de gases gerados na combustão; queimadores especialmente projetados para os diversos tipos de combustíveis, tem todas as condições técnicas para atender aos padrões de emissões exigidos pelo

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) para a queima de resíduos perigosos (BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, 1999).

O termo *co-processamento*, já consagrado no Brasil entre os setores envolvidos, expressa a integração de dois processos em um, mais especificamente a utilização da manufatura industrial de um produto a altas temperaturas em fornos, fornalhas ou caldeiras, para a destruição de resíduos industriais. No caso particular da indústria de cimento, e daqui em diante, neste trabalho, *co-processamento* significa a *produção de clínquer portland concomitante à queima de resíduos industriais no sistema forno*.

Este processo integrado tem como premissa que a utilização do resíduo represente ou aporte energético com poder calorífico ou ganho composicional com a substituição de algum dos elementos principais, cálcio, silício, alumínio e ferro da matéria-prima, ou ainda que atue como mineralizador, apresentando componentes como enxofre, flúor, titânio ou fósforo, que reduzem a temperatura de combustão.

As regulamentações (BRASIL. Minas Gerais, 1998; BRASIL. Paraná, 1998; BRASIL. São Paulo, 1998; BRASIL. Rio de Janeiro, 1998; FEPAM, 1999; BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, 1999), 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 pura e simplesmente de incinerador.

O co-processamento está, portanto, diretamente ligado à idéia de conservação e racionalização do uso de recursos minerais e energéticos não-renováveis através do aproveitamento de resíduos industriais. Naturalmente a operação se dá dentro de condições e limitações impostas pelas características do processo e das instalações, voltadas para a fabricação do cimento e, por isso mesmo, com controle estrito dos parâmetros necessários para a manutenção da qualidade do cimento portland, pois interessa ao produtor e consumidor que o produto atenda às especificações normativas (ABNT, 1991a, b, c).

As primeiras experiências com a queima de resíduos em fornos de produção de clínquer portland (KIHARA, 1999) foram realizadas com sucesso na década de 70. De 1974 a 1976, a fábrica de cimento Saint Lawrence, no Canadá, fez testes para avaliar a

eficiência de destruição de resíduos clorados em fornos via úmida. Na Europa, a França realizou os primeiros testes em 1978 na Ciment Français (Desvres) e no mesmo ano registram-se experimentos também com resíduos clorados na Suécia, na fábrica Stora-Vika. Em 1979, o Grupo Lafarge iniciou atividades de co-processamento nos Estados Unidos, na fábrica de Paulding, Ohio. Desde então, o panorama mundial do co-processamento tem se desenvolvido progressivamente.

Segundo estimativas (OFICEMEN, 1998), em 1997, foram co-processados na União Européia mais de 400.000t de pneus e 600.000t de resíduos líquidos como combustíveis alternativos em fornos de cimento. Em 1995, registravam-se nos Estados Unidos (MOORE, 1995) 45 fornos de cimento em 24 fábricas co-processando aproximadamente 1.000.000t/ano de resíduos. No Japão (UCHIKAWA, 1992), onde as atividades datam do início dos anos 80, apenas em 1990 foram queimados nas três plantas principais da Cimento Onoda, 26 tipos de resíduos industriais de 252 firmas, 113.000t como substitutos de combustível e 424.000t como matéria-prima, correspondendo a uma economia de 110.000t de carvão e 382.000t de matérias-primas, reduzindo 6,9% e 7,0%, respectivamente, dos custos.

Uma série de estudos e testes de co-processamento (SCORECO, 1997) foram desenvolvidos na Europa à luz da publicação da Diretiva Comunitária sobre Incineração de Resíduos Perigosos 94/67/EC, a qual fixou condições técnicas para a queima de resíduos industriais e valores-limite de emissões:

- ⇒ Na França, o aumento da quantidade de resíduos tratados conduziu a um aumento da taxa de substituição de combustíveis fósseis (carvão, coque de petróleo, óleo combustível e gás natural) por combustíveis secundários, de 7% em 1988 para 52% em 1994.
- ⇒ A indústria cimenteira na Alemanha disponibilizou suas instalações para a eliminação controlada de óleos contaminados com bifenilas policloradas (PCB) e não foram detectadas emissões de dioxinas e furanos devido à eliminação desses resíduos, provando que a destruição foi completa.
- ⇒ Um programa para redução do consumo de energia (Programa E2000) foi instituído em 1994, na Suíça, que resultou na decisão da indústria de cimento de investir na utilização de combustíveis alternativos, comprometendo-se a substituir

progressivamente carvão e óleo combustível, de modo a atingir em 2000 uma taxa de substituição de 75%.

- ⇒ A Ciments d'Obourg, na Bélgica, iniciou o processo de licenciamento da eliminação de resíduos industriais em 1985, e conseguiu licença de operação em 1989. Mesmo com 30% de substituição térmica por incineração de resíduos, as emissões foram significativamente inferiores às impostas pela Diretiva Européia 94/67/EC. Em 1997, a Bélgica co-processou 200.000t de resíduos.
- ⇒ A Norcem norueguesa iniciou em 1980 a utilização de resíduos líquidos na fábrica via úmida de Slemmestad, tendo obtido licença para queimar 5000t/ano desses resíduos. Com o fechamento da fábrica em 1985, o processo foi deslocado para a fábrica Brevik, via seca, e uma nova série de testes foram realizados para se ter em conta as diferenças de processos, incluindo a determinação de dioxinas e furanos durante a queima de resíduos contaminados com PCB. Os resultados fixaram uma eficiência de destruição e remoção dos PCB de 99,9999%, e, como consequência, a fábrica foi autorizada a incinerar além das 5000t/ano de resíduos líquidos, mais 30.000t/ano de óleos usados. Em 1995, o governo norueguês decidiu promover a fábrica de Brevik a incinerador nacional de resíduos industriais.

Enquanto a crise mundial do petróleo entre 1979 e 1985 propulsionou o desenvolvimento tecnológico da indústria de cimento nacional, com incentivo do próprio governo federal, que convocou o setor a assumir compromisso de redução do consumo energético (BARRETO e MARCIANO, 1985), a permanente necessidade de redução de custos com energia, aliada à pressão ambiental decorrente da geração crescente de resíduos industriais, têm surtido efeitos na ampliação do co-processamento, embora sem incentivo governamental.

As atividades de co-processamento de resíduos industriais iniciaram-se no Brasil na década de 90, no Estado de São Paulo, estendendo-se posteriormente para o Rio de Janeiro, Paraná, Rio Grande do Sul e Minas Gerais (CAVALCANTI, 1996; CO-PROCESSAMENTO, 1995; CO-PROCESSAMENTO, 1998).

A definição dos parâmetros técnicos do co-processamento em fornos de cimento começou envolvendo as agências ambientais dos estados de Minas Gerais (Fundação Estadual do Meio Ambiente, FEAM), Paraná (Instituto Ambiental do Paraná, IAP), Rio de Janeiro (Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, FEEMA), Rio

Grande do Sul (Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler, FEPAM) e São Paulo (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, CETESB) para traçar objetivos uniformes. Esse trabalho foi patrocinado por um programa do governo alemão (GTZ) de auxílio às agências de controle ambiental do terceiro mundo (BRITO e ALVES, 1995), permitindo o encontro entre essas agências ambientais para que fosse traçada uma linha de ação uniforme. Desta forma, o gerador de um resíduo não atravessaria simplesmente a fronteira para processar seus resíduos em estados menos restritivos.

Em 1998, CETESB, FEAM, FEEMA, FEPAM, e IAP publicaram procedimentos para a queima de resíduos industriais nos fornos de clínquer (BRASIL. Minas Gerais, 1998; BRASIL. Paraná, 1998; BRASIL. São Paulo, 1998; BRASIL. Rio de Janeiro, 1998; FEPAM, 1999).

Em função deste movimento contavam-se, em 1999, sete fábricas de cimento com licença para co-processamento: Companhia de Cimento Ribeirão Grande (SP) do Grupo Tupi S.A.; Soeicom S.A. – Sociedade de Empreendimentos Industriais, Comerciais e Mineração (MG); fábricas de Cantagalo (RJ) e Pedro Leopoldo (MG) da Holdercim Brasil S.A.; Companhia de Cimento Itambé (PR); fábricas de Rio Branco do Sul (PR) e Cantagalo (RJ) da S.A. Indústrias Votorantim.

A oficialização, em âmbito nacional, das linhas gerais do co-processamento pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, 1999), reverteu rapidamente em múltiplos processos de licenciamento em fábricas: fábrica de Cajati (SP), Candiota (RS) e São Miguel dos Campos (AL) da Companhia de Cimentos do Brasil/Cimpor, fábrica de Caaporã (PB) e Sobral (CE) da S.A. Indústrias Votorantim, fábrica de Pedro Leopoldo (MG) da Camargo Corrêa Cimentos S.A; fábrica de Cantagalo (RJ) do Grupo Lafarge.

A Figura 1 mostra a localização das fábricas no País, destacando as que em 2000 possuíam licença estadual para queima de resíduos industriais e aquelas então em processo de licenciamento.

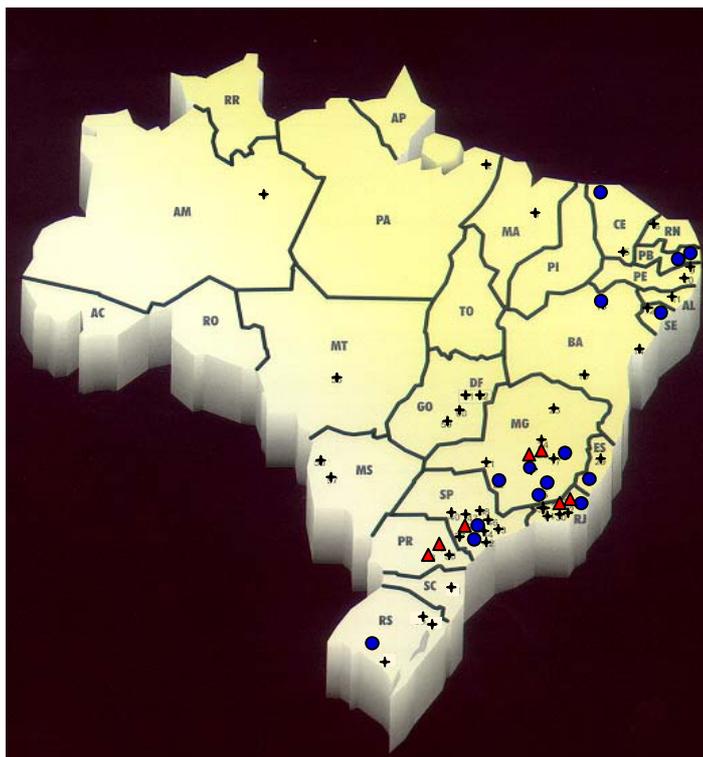


Figura 2. Localização das fábricas de cimento (cruzes), com destaque para as 7 com licença de co-processamento (triângulos) e 14 em processo de licenciamento (círculos).

KIHARA (1999) avalia que tenham sido co-processados cerca de 300.000t de resíduos no período de 1991 a 1998, quantidade muito aquém da necessidade do País. Apenas no Estado de São Paulo, levantamento da CETESB (VIVEIROS, 2000) aponta que 47% das cerca de 21 milhões de toneladas de lixo industrial sólido produzido por ano não são tratadas pelas indústrias, o que representa um total anual de quase 10 milhões de toneladas – cerca de 250 mil delas de lixo considerado perigoso que é armazenado sem tratamento ou jogado em aterros.

O panorama atual do co-processamento no Brasil indica que a atividade está em plena expansão. As características intrínsecas ao processo de produção do clínquer portland possibilitam afirmar que o co-processamento implica *valorização* de resíduos industriais, ao agregar à destruição o aporte energético ou composicional ou o desempenho como mineralizador.

A tecnologia do co-processamento proporciona à indústria de cimento desempenhar papel preponderante no gerenciamento de resíduos sólidos, devendo, na medida do possível, anteceder prioritariamente as opções dos aterros sanitários e incineradores industriais.

2. Justificativa e Objetivos

Em termos ambientais, as implicações do co-processamento estão principalmente relacionadas às emissões atmosféricas decorrentes das alterações nas matérias-primas e combustíveis e das adequações às novas condições implementadas no processo. Preocupação prioritária das agências ambientais em âmbito internacional, as emissões são submetidas a limites altamente restritivos, impostos pelas regulamentações.

Existe, no entanto, uma série de pressões tecnológicas para que seja compreendido o impacto de componentes menores nas propriedades do clínquer, entre elas, a prioridade de produzir cimentos com propriedades equivalentes, o compromisso de diminuir emissões, e a garantia de manter a qualidade ambiental do clínquer.

Os elementos menores e traços, particularmente metais pesadosⁱ, em resíduos industriais substitutos de matérias-primas e combustíveis, apresentam potencialmente um impacto ambiental não apenas ligado à emissão de gases e material particulado, mas também em função da influência nas propriedades do clínquer portland e conseqüentemente, no cimento. Por isso, adotou-se neste estudo a abordagem centrada no produto, o clínquer portland, através de uma linha de pesquisa que utiliza ferramentas de petrologia, para investigar sua capacidade de incorporar elementos traços ao retículo cristalino dos minerais constituintes de forma permanente e ambientalmente segura.

Desta forma, monta-se um arcabouço teórico dos parâmetros implicados no co-processamento, a saber, descrição geral do equipamento que compõe o que se denomina “sistema forno”; características gerais da combustão no forno rotativo; comportamento de elementos traços no ambiente oxidante e alcalino do forno; o fenômeno de solução sólida nos minerais do clínquer e a influência da incorporação de elementos traços ao clínquer no desempenho do cimento.

Subsídios para desenvolver o sentido de *qualidade ambiental* do clínquer portland são obtidos a partir do estudo de clínqueres e cimentos industriais e experimentais.

ⁱ Do ponto de vista estritamente químico, elementos pertencentes aos grupos de metais cuja densidade é maior que 4,5g/cm³.

O caso prático de co-processamento na unidade industrial Companhia de Cimento Ribeirão Grande, do Grupo Tupi, é acompanhado através de ensaios microscópicos e químicos em clínqueres produzidos com e sem a utilização de resíduos industriais como substitutos do combustível fóssil, e com base também em dados fornecidos pela fábrica, ao longo do período de 1998 a 2000. Ensaio de lixiviação em cimentos preparados em laboratório a partir de clínqueres co-processados foram realizados para averiguar-se a mobilidade dos elementos traços.

Testes de resistência mecânica de cimentos industriais, compreendendo o período entre 1996 e 1998, pretenderam verificar a possível influência de clínqueres co-processados na composição do produto final.

Para servir de exemplos da incorporação de metais às fases minerais do clínquer portland, foram sintetizados clínqueres experimentais dopados com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ZnO e NH_4VO_3 , analisados por microsonda eletrônica e microscopia eletrônica de varredura.

Dentro da abrangência da pesquisa realizada, as considerações finais deste trabalho focalizam a inserção e o impacto deste processo integrado no âmbito do desenvolvimento sustentável.

3. Metodologia

O universo da pesquisa é representado pelo caso industrial da Companhia de Cimento Ribeirão Grande, com 50 amostras de clínquer provenientes da linha de produção para análise da microtextura por microscopia de luz refletida, análise química total por espectrometria de raios X e análise química de elementos traços por espectrometria de absorção atômica. Foram realizados testes de lixiviação em 14 cimentos preparados em laboratório a partir de clínqueres co-processados. Para esses ensaios utilizaram-se equipamentos analíticos do Centro de Tecnologia de Cimento, da Associação Brasileira de Cimento Portland.

Quatro lotes de clínqueres experimentais foram produzidos em laboratório com farinha industrial, um de referência (*branco*), e cada lote dos outros três dopado com um dos elementos selecionados, Pb, V e Zn, para análise de química mineral por microsonda eletrônica, realizada no Departamento de Mineralogia e Geotectônica, do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, e por microscopia eletrônica de varredura no Geoforschungszentrum Potsdam, Alemanha, esta efetuada pelo Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade, do Instituto de Geociências - USP.

Resistências mecânicas a 1, 3, 7 e 28 dias de 685 cimentos industriais foram fornecidos pela fábrica, compreendendo a produção desde 1996, período anterior ao início das atividades de co-processamento, até 1998, quando o cimento passou definitivamente a contar em sua composição, pelo menos parcialmente, com clínqueres co-processados.

Para expressar a ordem de grandeza dos teores, os elementos químicos cálcio, silício, alumínio e ferro são classificados como *maiores*; os outros elementos normalmente determinados na forma de óxidos em análises de cimento são considerados *menores*. Elementos *traços* estão presentes em concentrações menores que 0,1% (1000ppm).

Com referência ao clínquer portland, a concentração de elementos de relevância ambiental, de acordo com as regulamentações de agências ambientais nacionais e internacionais, entre eles Cd, As, Ni, Cr, Be, V, Tl, Pb e Zn, encontra-se geralmente no intervalo dos elementos traços, no caso de materiais obtidos por fontes naturais. Já a utilização de materiais de origem secundária, intrínseca ao co-processamento, pode exceder 1000ppm a concentração de determinados elementos traços no clínquer.

Clínqueres industriais

Preparação das amostras

Amostragem pontual ou instantânea pode ser adequada para análise de parâmetros de um determinado lote de produção ou caracterização momentânea do processo. Já amostras compostas, obtidas pelo conjunto de amostras pontuais são úteis para examinar variações no processo ao longo de um período.

Os clínqueres da Companhia de Cimento Ribeirão Grande foram ora amostras instantâneas coletadas pontualmente em testes de queima (8) ora, a maior parte (42), amostras compostas, representando médias da produção mensal. Aproximadamente 30kg de clínquer eram coletados e enviados ao laboratório para preparação para os ensaios.

Cada amostra foi primeiramente homogeneizada e depois quarteada até a obtenção de 1,5kg a 2,0kg. Em seguida, para se obter a distribuição granulométrica do clínquer, esta quantidade foi peneirada em peneiras com abertura de malha igual a 19mm, 9,5mm, 4,8mm e 2,4mm. Cada fração granulométrica ($F_1 > 19\text{mm}$, $9,5\text{mm} < F_2 < 19\text{mm}$, $4,8\text{mm} < F_3 < 9,5\text{mm}$, $2,4\text{mm} < F_4 < 4,8\text{mm}$ e $F_5 < 2,4\text{mm}$) foi pesada separadamente e calculada sua percentagem em relação ao total. É importante conhecer a distribuição granulométrica dos clínqueres industriais para se ter noção do grau de nodulização do material no interior do forno rotativo.

Seções polidas das três frações mais representativas de cada clínquer foram preparadas para exame microscópico qualitativo. Para cada amostra, compôs-se a fração média representativa a partir de alíquotas proporcionais de todas as frações granulométricas. Sempre mantendo a proporção entre as frações, os grãos foram triturados com martelo para a confecção da seção polida para exame microscópico quantitativo, e moídos em moinho de discos Herzog por cinco minutos para o ensaio de absorção atômica e para a confecção da pastilha fundida para análise por espectrometria de fluorescência de raios X.

Microscopia

As seções polidas dos clínqueres foram analisadas por microscopia de luz refletida ao fotomicroscópio óptico Zeiss, Modelo II, com sistema óptico triplo que possibilita ampliações desde 62,5 a 1000 vezes.

A quantificação das fases mineralógicas principais se faz através da contagem de pontos na seção polida da fração média (MARCIANO JR. et al., 1987). A relação, em porcentagem, entre C_3A e C_4AF é conseguida através de 200 pontos contados sob magnitude de 625 vezes, com as seções polidas atacadas com o reagente químico KOH + sacarose, que colore seletivamente apenas o C_3A . Nesta contagem, são considerados apenas os pontos que interceptam um ou outro desses minerais, ignorando-se os demais.

Três contagens de 1000 pontos à magnitude de 400 vezes foram realizadas em cada clínquer, com ataques químicos de sulfato de magnésio ($MgSiO_4$, 5% em água) ou de ácido nítrico (HNO_3 , 1% em álcool), que colorem distintamente alita e belita, mantendo a fase intersticial indiscriminada. No procedimento, desconsideram-se as interseções com os poros, e incluem-se todas as demais na contagem. Para os pontos relativos à fase indiscriminada faz-se a distribuição da porcentagem entre C_3A e C_4AF .

Pressupõe-se que a distribuição em área, determinada através das contagens de pontos, seja equivalente à volumétrica. Assumindo então os valores como a composição volumétrica, esses são corrigidos para a composição em massa através da densidade média dos componentes mineralógicos do clínquer portland (alita = $3,20g/cm^3$, belita = $3,28g/cm^3$, C_3A = $3,04g/cm^3$, C_4AF = $3,77g/cm^3$, CaO livre = $3,30g/cm^3$ e MgO = $3,58g/cm^3$).

Espectrometria de Fluorescência de Raios X

Na análise química por fluorescência de raios X, a presença dos vários elementos se manifesta através de suas diferentes radiações características. Para identificá-las e quantificá-las é necessário discriminar as radiações, o que pode ser feito por dois métodos: espectrômetro por dispersão de energia (EDS), capaz de identificar e isolar as energias presentes no feixe, e espectrômetro por dispersão de comprimento de onda (WDS) que, aproveitando as características ondulatórias da radiação, faz uso de uma estrutura cristalina para dispersar os diversos comprimentos de onda presentes no

feixe (KLEIN e HURLBUT JR., 1999). 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.

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

As amostras são primeiramente pulverizadas a uma granulação inferior a 200 mesh. Para a determinação da perda ao fogo, 2,5g de amostra são calcinados a 1000°C durante 1 hora em mufla. Após o resfriamento, adiciona-se 1,35g da massa calcinada a 6,4125g de tetraborato de lítio e 0,3375g 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.

As análises químicas de elementos maiores e menores em porcentagem de óxidos foram efetuadas com espectrômetro de fluorescência de raios X Rigaku, modelo RIX 2000, com tubo Rh. As condições de medição para os elementos maiores e menores encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Condições instrumentais do espectrômetro de fluorescência de raios X Rigaku, modelo RIX 2000

Elemento	kV	mA	Cristal analisador	Detector *	Tempo (s)**
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; FS=FL + SC (contador de cintilações)

** s = segundos

Espectrofotometria de Absorção Atômica

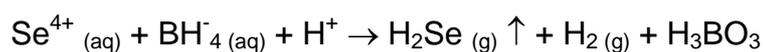
A absorção atômica é um processo que envolve a absorção de energia pelos átomos livres a um comprimento de onda específico, meio através do qual se pode medir a concentração dos metais. Para a geração de átomos livres é necessário fornecer energia, seja térmica, química, eletromagnética ou elétrica, 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 $A = \log I_0/I$, em que A é a absorbância, I_0 é a intensidade da radiação emitida pela fonte, e I , a intensidade da radiação transmitida pela solução (KLEIN e HURLBUT JR., 1999). Quanto maior a concentração do elemento na solução analisada, menor será a quantidade de energia transmitida.

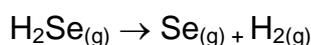
Foram utilizados os três métodos de se produzir átomos livres: chama, gerador de hidretos e forno de grafite (UNICAM, 1991).

Na espectrometria de absorção atômica com utilização de chama, a solução é aspirada através de um atomizador para uma 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 2950°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:



$$\Delta T$$


A outra técnica 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 dessolvada; 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, utiliza-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 HNO₃ na proporção 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.

Clínqueres e cimentos de laboratório

Lixiviação

Foram preparadas 14 amostras de cimento em laboratório a partir de matérias-primas da Companhia de Cimento Ribeirão Grande: 71,3% de clínquer portland co-processado; 7% de material carbonático; 18% de escória granulada e 3,7% de sulfato de cálcio.

Para os ensaios com as amostras de cimento e clínquer utilizou-se o método da U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1990) em função da dificuldade do acerto do pH estabelecido pela ABNT (1987 a).

No método americano, a extração pode ser realizada com a utilização de dois fluidos, cuja seleção dependerá dos testes preliminares a que a amostra deve ser submetida. Em função do valor de pH obtido nos testes com as amostras de cimento e clínquer, utilizou-se a solução de ácido acético (5,7ml de ácido acético em 1ℓ de solução).

Para a aplicação do teste de lixiviação, a amostra deve ter tamanho de partícula inferior a 9,5mm. A extração é realizada utilizando-se uma relação líquido/sólido = 20 e agitação a 30rpm por 18 ± 2 horas em temperatura ambiente. No estudo, os ensaios foram realizados utilizando-se 100g de amostra e 2000ml da solução de ácido acético.

Após o período de agitação, as amostras foram filtradas através de filtro de fibra de vidro e os metais analisados por espectrometria de absorção atômica, após digestão ácida de uma alíquota do extrato lixiviado.

Clínqueres experimentais

Confecção

A partir de farinha industrial padrão, foram confeccionados quatro lotes de clínqueres experimentais, segundo metodologia empregada por CENTURIONE (1993). A simulação do ensaio reproduz de forma a mais fiel possível as etapas do processo industrial de homogeneização e pré-calcinação da farinha, sinterização e resfriamento do clínquer portland, resultando em formação de minerais bem cristalizados. O clínquer experimental, no entanto, não apresenta uma textura homogênea equivalente a de um

clínquer industrial, a qual é consequência dos parâmetros térmicos e cinéticos característicos do forno rotativo.

Prepararam-se esferas de aproximadamente 1,5g e 1cm de diâmetro (Foto 1), sendo um de referência (*branco*) e três com substituição de 1% da massa de 270g de farinha por compostos de Zn (ZnO), Pb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) e V (NH_4VO_3) para, após a queima, e consequente perda ao fogo de aproximadamente 35%, obter 200g de material, suficiente para a realização dos ensaios.



Foto 1. Clínqueres experimentais confeccionados a mão antes da calcinação

As farinhas foram homogeneizadas durante 15 minutos e as esferas foram confeccionadas adicionando 54ml de água, correspondente a 20% da massa de farinha, sendo deixadas então durante 12 horas em estufa a 100°C. As esferas foram então calcinadas em forno de laboratório a 600°C durante 30 minutos (Foto 2), contados a partir do momento que atinge a temperatura, e então queimadas, por lote, a 1450°C, durante 15 minutos, e resfriadas rapidamente, resultando nos clínqueres experimentais, que foram armazenados em recipiente sem umidade até a execução dos ensaios.

Seções polidas foram montadas para análise por microsonda eletrônica e microscopia eletrônica de varredura, e outra parte das esferas foi utilizada para análise

semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X para certificar a incorporação de teor detectável nas duas técnicas analíticas.



Foto 2. Inserção das esferas no forno à temperatura de 1450°C para calcinação.

Microsonda Eletrônica

O método de análise por microsonda eletrônica baseia-se nos mesmos princípios da fluorescência de raios X (KLEIN e HURLBUT JR., 1999), exceto que, ao invés de um tubo de raios X, têm-se um feixe fino de elétrons, gerado em alto vácuo, o qual, em condições ótimas, atinge diâmetros até menores que $1\mu\text{m}$. O feixe é focalizado sobre a superfície polida do material e a interação dos elétrons com os átomos dos elementos presentes na amostra forma radiação do característico cujos comprimento de onda e intensidade são objeto de análise, com o auxílio de espectrômetros cristais.

Composições minerais dos quatro clínqueres experimentais foram determinadas utilizando equipamento de microsonda eletrônica JEOL JXA-8600S de cinco espectrômetros. Análises de dispersão de comprimento de onda foram executadas a 15kV e corrente de feixe de 20nA e um diâmetro de $5\mu\text{m}$ para o feixe de elétrons.

O fechamento das análises em valores inferiores a 100% não se deve à presença de água, pois as fases analisadas são anidras. Após cuidadosa calibração da posição dos picos e do *background*, concluiu-se que a fonte de erro reside na discrepância entre os

teores de CaO do padrão utilizado (wollastonita, CaO = 48,02%) e das fases cristalinas de clínquer (até 70%).

Outra dificuldade analítica referiu-se à locação do feixe eletrônico da microsonda. A pequena granulometria ($<5\mu\text{m}$) das fases cristalinas intersticiais C_3A e C_4AF não permite a análise de cristais individuais. Além disso, embora o ataque químico na superfície das seções polidas facilite a identificação das fases cristalinas, gera rugosidades que prejudicam as análises por microsonda e por isso o recurso não pôde ser utilizado. Essas restrições resultaram em um número significativo de análises que não correspondem às proporções estequiométricas das quatro principais fases cristalinas do clínquer, tratando-se de análises mistas, em que mais de uma fase foi abrangida pelo feixe eletrônico.

Microscopia eletrônica de varredura

Três imagens de elétrons retroespalhados (*backscattering*), análises qualitativas em pontos e ao longo de perfis foram obtidas em microscópio eletrônica de varredura Zeiss DSM 962, utilizando 20kV-60 μA para análises de Zn e V, e 25kV-60 μA para Pb.

As imagens são formadas mediante a incidência de um feixe de raios catódicos sobre o material, com áreas diferentes apresentando interfaces distintas. A corrente de elétrons que deixa o material difere nas áreas distintas como resultado do número de elétrons retroespalhados, que são função do número atômico. Há contraste no sinal medido entre as áreas, proporcional ao número de elétrons retroespalhados, originando nas imagens regiões mais brilhantes, de número atômico maior do que as regiões escuras (GOLDSTEIN et al., 1981).

Cimentos com clínquer co-processado

Ensaio diários de resistência mecânica dos cimentos industriais seguiram o procedimento normativo NBR 7215 (ABNT, 1996). O ensaio é executado com uma argamassa definida com respeito ao traço (relação cimento/areia), à quantidade de água e à proveniência e granulometria da areia (Tabela 2).

Tabela 2. Quantidades de materiais para confecção da argamassa para os corpos-de-prova (ABNT, 1996)

Material	Massa para mistura (g)
Cimento portland	624 ± 0,4
Água	300 ± 0,2
Areia normal	
fração grossa	468 ± 0,3
fração média-grossa	468 ± 0,3
fração média-fina	468 ± 0,3
fração fina	468 ± 0,3

Os quatro corpos-de-prova executados com a argamassa, após determinados períodos de cura, são submetidos a um carregamento numa prensa até o ponto de romper. A força empregada para levá-los à ruptura é a medida da capacidade do cimento de suportar cargas. Esta força (em MPa) é expressa utilizando o conceito de resistência que revela a força, no caso, de compressão (em N), por unidade de área (mm²) carregada que a argamassa é capaz de suportar no instante da ruptura. Os resultados foram trabalhados graficamente no programa EXCEL.

Tratamento dos dados

Todos os dados numéricos foram tabulados e trabalhados graficamente pelo programa EXCEL. Lançou-se mão também do programa de mineralogia e petrologia MINPET para tratamento dos dados de teores de elementos traços.

4. O processo de fabricação de cimento e o co-processamento

Energia na indústria de cimento

A energia térmica gerada pelo combustível, utilizada para secagem, aquecimento e calcinação das matérias-primas, constitui 90% do total de energia consumida no processo de manufatura do cimento. O consumo de energia elétrica responde pelos outros 10% do total (THERMIE PROGRAMME, 1996), embora corresponda a 50% dos custos (BAPAT, 1998). A maior parte da eletricidade é usada no processo de moagem do clínquer (40%), na moagem de matérias-primas (25%), e na operação do forno e resfriador (20%).

Gráficos evolutivos (Figuras 2 e 3) compreendendo o período entre 1972 e 1995 das horas de trabalho e do uso de energia na indústria de cimento americana (LAKINSKI, 1997) ilustram analogamente a situação do setor no Brasil. O período de 1973 a 1987 mostra redução significativa do número de horas/homem, de 769 a 471, necessário para a produção de 1000 toneladas de cimento, representando um corte de 39%. Em relação à energia, observa-se que foram necessários, em 1973, 7458 milhões de Btuⁱ para produzir 1000 toneladas de cimento, e em 1988, 5374 milhões de Btu, representando uma redução de 28%. A partir de 1989 até 1995, a tendência de redução se nivelou para ambos os parâmetros e os valores mantêm-se mais ou menos estáveis.

Este nivelamento mostra que a otimização do processo se aproxima das limitações impostas pelas leis da termodinâmica, o que representa um grande desafio para a indústria de cimento pois, implementados os principais e mais dramáticos cortes de pessoal e ganhos de eficiência, restam apenas ajustes menores a serem feitos, e apenas tecnologias inovadoras, como dispositivos para a utilização de resíduos industriais, podem trazer novas reduções nos custos da produção.

ⁱ 1 Btu = 0,252 kcal = 1,05 kJ

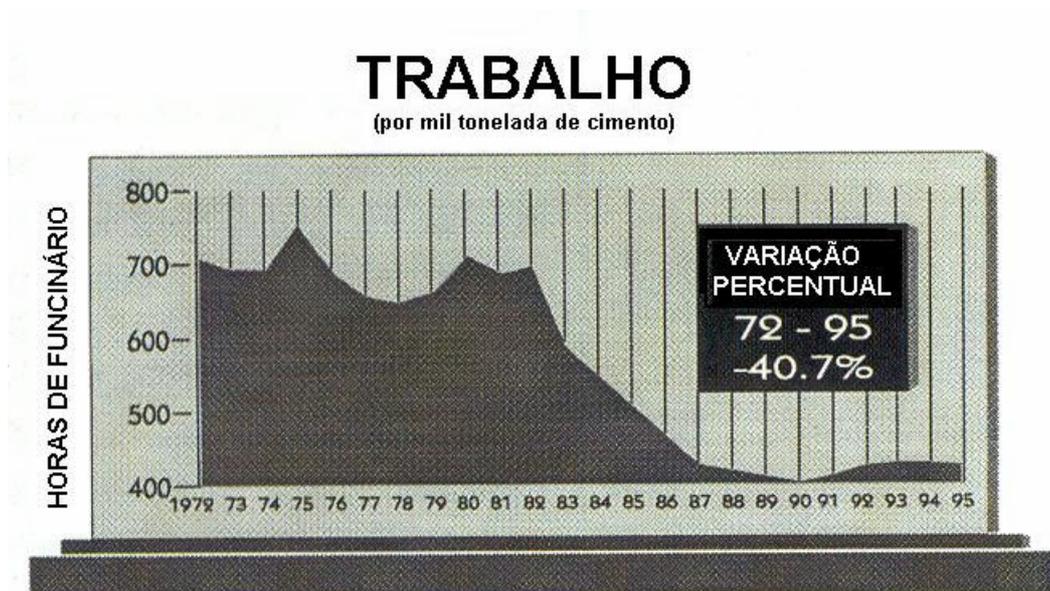


Figura 2. Desenvolvimento de horas/homem na indústria de cimento americana entre 1972 e 1995 (LAKINSKI, 1997)

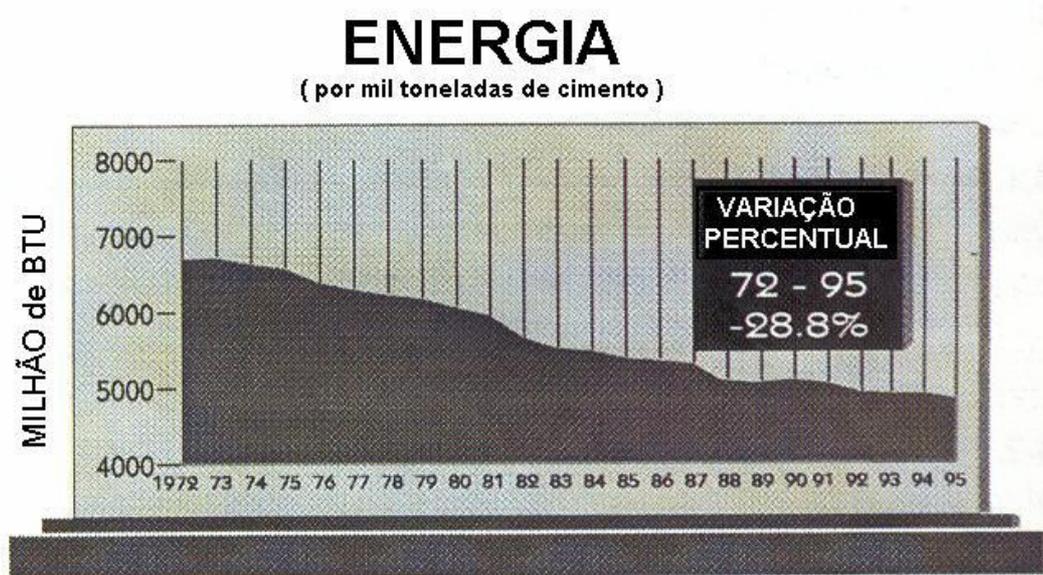


Figura 3. Desenvolvimento do uso de energia na indústria de cimento americana entre 1972 e 1995 (LAKINSKI, 1997)

Na verdade, os avanços tecnológicos da produção 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. O apelo é forçosamente econômico, seja em virtude do custo de energia, uma vez que o combustível responde por 1/3 do custo da produção do cimento (DUDA, 1985), seja em função da ampliação da vida útil das jazidas.

No Brasil, a propulsão mais acelerada na tecnologia deu-se no final dos anos 70 e início dos 80, como reflexo da crise mundial do petróleo então, cujos derivados vinham sofrendo sucessivos e fortes aumentos de preço. Na época, o Governo Federal convocou os segmentos produtivos do País, iniciando pelo setor cimenteiro, a assumir um compromisso no sentido de reduzir o consumo energético e promover a substituição desses derivados, resultando na lavratura do “Protocolo do Cimento”, em setembro de 1979, com vigência de 5 anos (BARRETO e MARCIANO, 1985).

A Figura 4 mostra o desenvolvimento da indústria de cimento brasileira através da mudança de processo via úmida para via seca entre 1970 e 1986. Na Figura 5 observa-se a evolução do consumo de energia térmica para a produção de cimento no mesmo período.

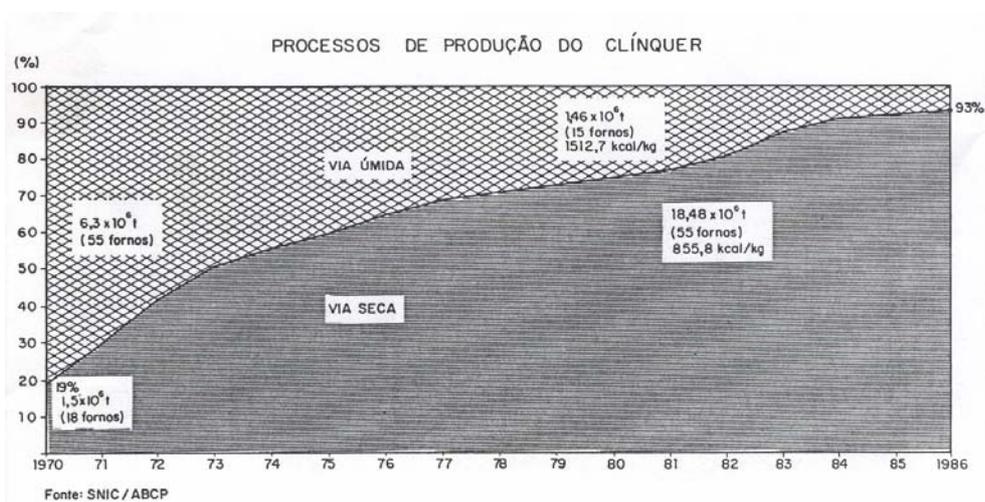


Figura 4. Processos de produção de clínquer na indústria de cimento brasileira entre 1970 e 1986 (BARRETO, 1987)



Figura 5. Evolução do consumo de energia térmica para produção de cimento portland composto (CPC), alto-forno (AF) e pozolânico (POZ) no Brasil entre 1970 e 1986 (BARRETO, 1987)

De 1977 a 1987, a Associação Brasileira de Cimento Portland analisou anualmente o desempenho energético do setor. Ao término do Protocolo do Cimento, em dezembro de 1984, as empresas cimenteiras tinham atingido o índice de cerca de 90% de substituição do óleo combustível (*fuel oil*) por dez qualidades diversas de combustíveis alternativos nacionais (Figura 6), entre os quais, os principais eram o carvão mineral e o carvão vegetal, mas também aí incluíam-se gás natural, coque de petróleo, pneus usados, palha de arroz, cavaco de madeira e lenha, casca de babaçu e de dendê (BARRETO e MARCIANO, 1985).

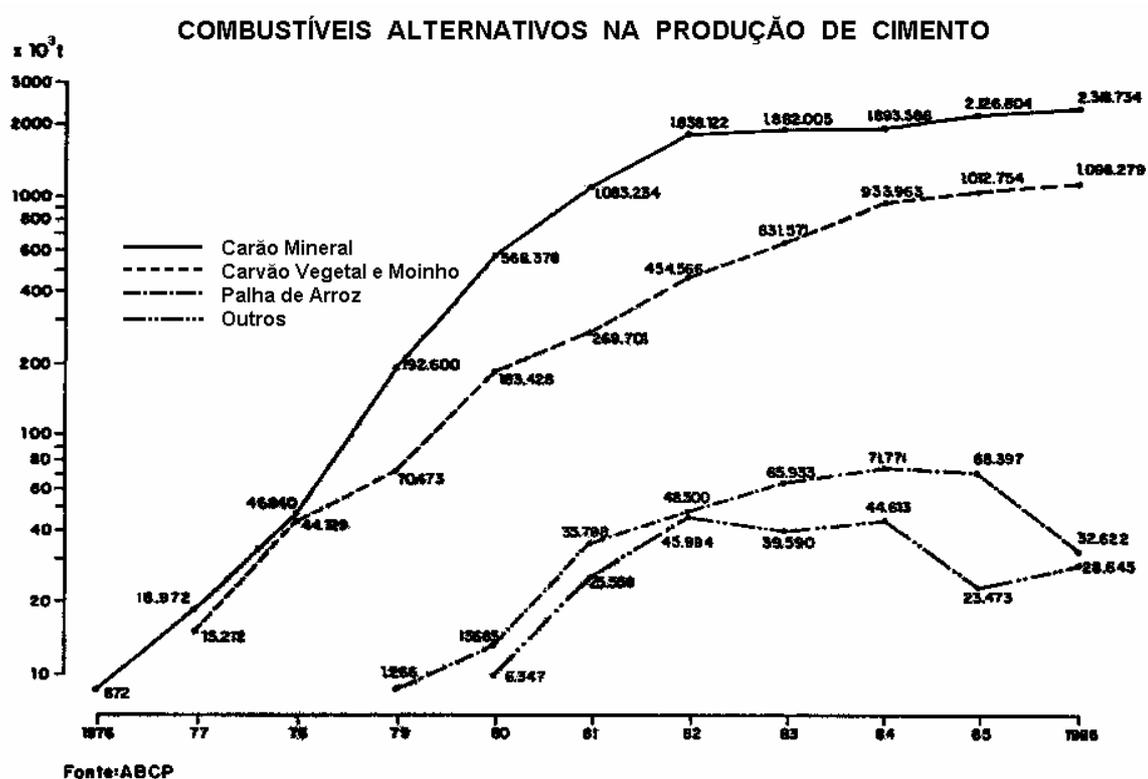


Figura 6. Combustíveis alternativos na produção de cimento (BARRETO, 1987)

Nos últimos anos o setor cimenteiro passou por um processo de globalização de mercados que alterou profundamente o cenário. Motivados pelas boas perspectivas de demanda interna de cimento, confiando nos investimentos em infraestrutura, como rodovias, portos e aeroportos no País, grandes grupos empresariais nacionais e estrangeiros, sobretudo europeus, investiram na aquisição de várias e importantes empresas, na reforma e ampliação de unidades existentes e na construção de novas fábricas.

Desta forma, o componente ambiental no País, que tomou impulso mais efetivo na década de 90, encontrou o parque industrial nacional do cimento tecnologicamente modernizado e administrativa e economicamente globalizado.

Ao longo deste período de modernização e globalização vários tipos de combustível se sucederam à medida que surgiram no mercado opções menos nobres, segundo parâmetros de combustão, porém mais competitivas, como é o caso hoje do coque de petróleo.

O co-processamento de resíduos industriais como substitutos parciais de combustível fóssil já é uma realidade na indústria de cimento em nível nacional . Em dois anos, a Companhia de Cimento Ribeirão Grande chegou a economizar em combustível US\$260 mil (SCHAFF, 1999). Com substituição de 15% do combustível por resíduos, a Companhia de Cimento Itambé economiza anualmente US\$430 mil e a S.A. Indústrias Votorantim, US\$800 mil no Paraná, investindo cerca de 70% deste valor no processamento de resíduos (FERREIRA, 2000).

Um exercício de cálculo com valores hipotéticos fornece uma idéia aproximada do que representa potencialmente o co-processamento para uma fábrica de cimento. Um forno produzindo 3000t clínquer/dia e consumo térmico de 800kcal/kg clínquer, necessita 2,40 bilhões kcal/dia. Sendo o combustível óleo, com poder calorífico inferior aproximado de 9.500kcal/kg, seriam necessárias 252,6t óleo/dia. A substituição de 15% do combustível por resíduos resultaria em 2,04 bilhões kcal/dia, correspondentes a 214,7t óleo/dia. A economia seria de 37,9t óleo/dia, ao preço de US\$100,00/t, equivaleria a US\$3.789,00/dia. Sendo a média de funcionamento do forno de 330 dias/ano, a economia anual atingiria US\$1.250.370,00.

Por outro lado, seguindo o mesmo raciocínio, 15% de substituição dos 2,40 bilhões kcal/dia equivalem a 360 milhões kcal/dia. Utilizando um resíduo de poder calorífico inferior de 3.000 kcal/kg, seriam necessárias 120t resíduo/dia. Supondo que a fábrica cobre uma taxa de US\$100,00/t resíduo, a receita diária seria de US\$12.000,00 e a anual, US\$3.960.000,00.

Assim, somando economia de combustível fóssil e receita com a queima de resíduos, envolvendo esses valores hipotéticos, o co-processamento em *um* forno alcançaria o

montante de US\$5.210.370/ano. E teria queimado ao longo de um ano, 39.600t de resíduos.

Considerando 70% de investimento deste valor na tecnologia de queima, ainda representaria um total de US\$1.563.111.

Co-processamento

Os métodos mais tradicionais e de baixo custo de disposição de resíduos, como aterros a céu aberto, lançamento em fossas e estocagem estão sendo substituídos em ampla escala pela minimização na fonte de geração, reciclagem, tratamento físico, químico ou biológico, incineração e métodos de estabilização e solidificação química.

De todas as tecnologias “permanentes” de tratamento, são os sistemas de incineração os que têm a maior capacidade de destruição e controle da maior variedade de resíduos. Incineração é o processo de engenharia que emprega a decomposição térmica através da oxidação a alta temperatura (900°C ou maior) para destruir a fração orgânica do resíduo e reduzir o volume.

Historicamente, o uso do fogo como método de “purificação” remonta à Bíblia (DEMPSEY & OPPELT, 1993), a palavra hebraica para “inferno”, *Gehenna*, derivaria da frase *ge-ben Hinnom* ou “o vale do filho de Hinnom”, referindo-se a uma área na periferia de Jerusalém onde se queimava lixo municipal e era utilizado para sacrifícios. Na Idade Média, inventou-se o incinerador móvel, puxado a cavalo, que percorria as ruas enquanto os moradores iam jogando seus rejeitos no “vagão de fogo”. Há aproximadamente 100 anos surgiu a incineração como é conhecida hoje, com a instalação do primeiro destruidor de lixo municipal em Nottingham, Inglaterra.

Até 1950, os incineradores, sua fumaça e odores eram considerados “mal necessário”, e a operação era feita da forma a mais barata possível. À medida que emissões de fumaça foram deixando de ser um símbolo de prosperidade, e regulamentações da poluição atmosférica foram surgindo, os sistemas de incineração deram um enorme salto qualitativo.

No mundo industrial, a combustão é a reação-chave de inúmeros processos de transformação da matéria em outros produtos com propriedades completamente distintas daqueles que os originaram. Muitos desses processos se dão em fornos

rotativos e a indústria de cimento é, de longe, o maior usuário desses fornos, operando mundialmente aproximadamente 2000 fornos (SMART et al. 1999) para a produção do clínquer portland.

Na manufatura do clínquer portland, a liberação de calor resultante da oxidação do combustível no maçarico origina um perfil de temperaturas ao longo do forno rotativo, que possibilita a seqüência de reações químicas entre os componentes da matéria-prima (calcário, argila e corretivos). Por fim, a 1450°C, temperatura a partir da qual se dá início o súbito resfriamento industrial, congelam-se as fases cristalinas metaestáveis do clínquer (alita, belita, C₃A e C₄AF).

As propriedades do processo aliadas à alta tecnologia envolvida na fabricação do cimento, do ponto de vista tanto dos equipamentos pesados da linha de produção, da qual o forno rotativo é a alma, quanto do controle e características da combustão, permitiram tornar o processo de produção do clínquer portland propício para a destruição e aproveitamento de resíduos industriais. Esta alternativa é, inclusive, 5 a 10 vezes mais barata que as formas convencionais de incineração. O preço cobrado para incineração varia entre US\$1000 e US\$3000 a tonelada, dependendo do tipo de resíduo. A disposição em aterro pode custar US\$150 a tonelada. A queima em fornos de cimento varia de US\$100 a US\$700 (ALVES, 1993).

A destruição térmica de um resíduo orgânico envolve aquecê-lo até a temperatura de destruição, mantê-lo nesta temperatura por um determinado tempo e fornecer quantidade suficiente de oxigênio para destruí-lo. Essas e outras características que fazem do forno de cimento um dispositivo adequado de combustão para o tratamento de resíduos são apresentadas a seguir (MANTUS, 1992; MOORE, 1995; LEMARCHAND, 1999; MARQUES, 1993; BRITO e ALVES, 1995):

⇒ Altas temperaturas de incineração e tempo de residência

A produção do 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 3 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.

⇒ Ambiente alcalino (básico) 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 SO_2 e HCl . A calcinação do carbonato de cálcio produz cal, que é o mesmo material neutralizador utilizado 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.

⇒ 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.

⇒ 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.

⇒ 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 curtos 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.

⇒ Equipamento de despoejamento 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 etc.) e material particulado. As partículas que não retornam ao forno são capturadas por sistemas modernos de controle anti-poluição, como filtros de manga e, principalmente, precipitadores eletrostáticos, que atingem eficiência de 99,95%.

⇒ Carga de resíduo

Fornos de cimento típicos têm, em média, uma capacidade de alimentação de matérias-primas de 100t/h. A carga de resíduos é geralmente menor que 5% da alimentação, o que significa queima da ordem de 2 a 3t/h. Para fins de comparação, um incinerador industrial de resíduos perigosos representa investimentos de US\$20 milhões, para uma taxa de alimentação de 100 a 150kg/h.

⇒ Habilidade do clínquer de 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 fabricação do clínquer portland (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3), podem ser utilizados como substitutos do material natural para correção da composição ou para a produção de clínquer mineralizado, com propriedades especiais. AHLUWALLA e PAGE (1992) oferecem um panorama bem ilustrativo das possibilidades de substituição de matérias-primas na indústria de cimento.

A fábrica de cimento não queima resíduos perigosos corrosivos, reativos ou tóxicos, a menos que sejam combustíveis com quantidade de energia significativa, o que pela legislação atual é de, no mínimo, 2775kcal/kg (5000 BTU/lb ou 11.620kJ/kg), na base seca (BRASIL. Minas Gerais, 1998; BRASIL. Paraná, 1998; BRASIL. São Paulo, 1998; BRASIL. Rio de Janeiro, 1998; FEPAM, 1999).

A estipulação deste limite mínimo para poder calorífico inferior, para utilização de resíduos industriais para fins de reaproveitamento de energia é um ponto controverso dos procedimentos de co-processamento das agências ambientais estaduais. Esta restrição foi imposta pela *Environmental Protection Agency*, nos Estados Unidos, em 1983, como instrumento para assegurar que resíduos perigosos de baixo poder calorífico não fossem queimados em caldeiras ou fornos industriais a pretexto de

recuperação energética quando, de fato, seria para evitar os altos custos e as regulamentações da incineração de resíduos (DEMPSEY e OPPELT, 1993).

Esta medida discutível, de cunho essencialmente político e mercadológico, de um outro país, hoje amplamente debatida nos próprios Estados Unidos, acabou por ser adotada, sem comprovação técnica de sua utilidade, pelas legislações estaduais no Brasil. Já em âmbito nacional, a Resolução 264/1999 do CONAMA (BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, 1999) não inclui esta restrição. De qualquer forma, aos Estados cabe o direito de estabelecer normas mais restritivas que as normas federais. Existe, no entanto, pelo menos uma abertura para a revisão da adoção desta medida. No Estado de São Paulo, a CETESB abriu a prerrogativa da realização de testes de queima para a comprovação do ganho energético no processo com resíduos de poder calorífico mais baixo (BRASIL. São Paulo, 1998). Até o momento, no entanto, os testes não foram autorizados.

Tanto quanto para as agências ambientais, o teor de cloreto de hidrogênio no resíduo é motivo de preocupação do próprio produtor. O HCl, ao atingir níveis que possam ser preocupantes para o meio ambiente, já terá comprometido ou inviabilizado o processo devido à facilidade com que sais alcalinos são formados e condensados, provocando entupimentos no forno (MANTUS, 1992). Além do mais, compostos de cloro têm a propriedade de abaixar a temperatura de volatilização de metais pesados (DEMPSEY & OPPELT, 1993).

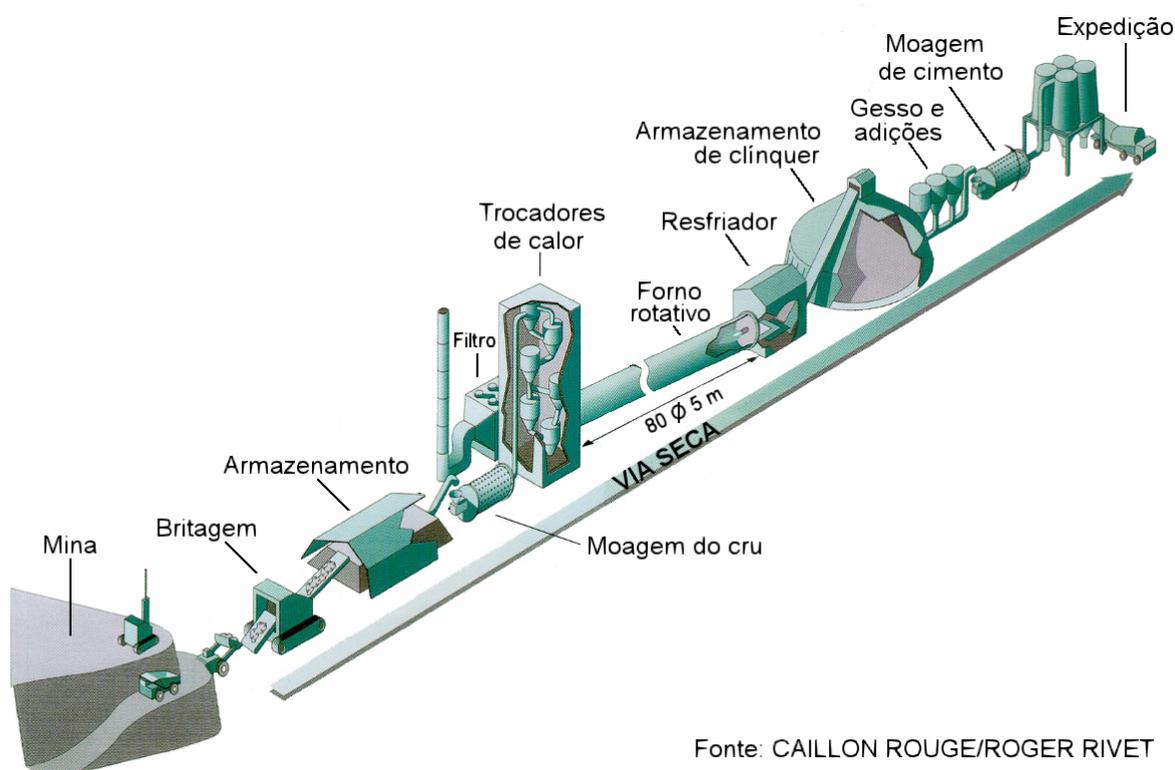
São referidos como elementos tóxicos antimônio (Sb), arsênio (As), bário (Ba), berilo (Be), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu), chumbo (Pb), molibdênio (Mo), níquel (Ni), selênio (Se), prata (Ag), tálio (Tl), vanádio (V), zinco (Zn). Para a indústria de cimento, esta questão traz implicações ambientais, mas também tecnológicas e econômicas, em virtude das influências favoráveis ou adversas ao próprio processo e, em última instância, ao próprio desempenho do produto final, o cimento portland.

O sistema forno

A produção de cimento compreende a extração e britagem das matérias-primas; dosagem, moagem e homogeneização dos componentes da farinha; aquecimento, calcinação e sinterização da farinha para formar o clínquer.

Em função de como se prepara o material antes de sua entrada no forno rotativo, distinguem-se dois sistemas principais de fabricação de clínquer: via úmida, no qual o material de alimentação é submetido a moagem úmida, resultando em uma pasta com teor de água de 30%-40% (também há variantes, via semi-úmida ou semi-seca, em que se utiliza filtros-prensa para eliminar água, obtendo-se grânulos com 15%-20% de umidade) e via seca.

A Figura 7 mostra esquematicamente as etapas e equipamentos principais envolvidos no processo industrial via seca.



Fonte: CAILLON ROUGE/ROGER RIVET

Figura 7. Esquema do processo de fabricação de cimento via seca (OFFICEMEN, 1998)

Entre os fatores que influenciam a escolha do sistema forno estão custos de investimento e de produção, o montante da produção em t/h, composição e queimabilidade da farinha, necessidade de secagem dos materiais, tipos de combustíveis para o forno e/ou pré-calcinador, dimensões e velocidade de rotação do forno, dimensão da chama, condições de clinquerização, necessidades ambientais e flexibilidade do sistema.

A vantagem básica do sistema via seca é o menor consumo específico de calor, aproximadamente 800kcal/kg, diferença a seu favor de 500kcal/kg com relação ao consumo convencional do processo via úmida, com 1300kcal/kg. No processo via

úmida, a água presente na farinha resulta em aumento do consumo de energia e o vapor aumenta o volume de gases de saída.

Para a mesma capacidade de produção, o preço de um forno rotativo pequeno via seca com pré-aquecedor é o mesmo de um forno longo via úmida com intercambiadores de calor internos. A produção de cimento via seca é, portanto, hoje, a mais econômica, a menos que situações especiais como, por exemplo, expansão de uma fábrica via úmida pré-existente ou existência de jazidas com alta taxa de umidade, justifiquem economicamente a instalação de fornos via úmida.

Na Europa, 78% da produção de cimento se realiza em fornos via seca; 16%, em fornos via semi-seca ou semi-úmida e 6% da produção se realiza via úmida (ESPANHA-ENERGIE, 2000). No Brasil, com exceção de um forno via úmida e de um forno vertical via semi-úmida do Grupo João Santos (Nassau/Capanema e IBACIP/Barbalha), e dois fornos da Fábrica de Itapeva do Grupo Lafarge, todos os demais são via seca, perfazendo 98% do parque industrial nacional.

Este cenário advém, em grande parte, das transformações profundas que se operaram no setor cimenteiro durante a vigência do “Protocolo do Cimento”, entre 1980 e 1984 (BARRETO e MARCIANO, 1985). Neste período, desativaram-se 25 fornos via úmida e 4 fornos via seca tipo longo; 5 fornos via úmida foram transformados para via seca; 7 fábricas desativaram temporária ou definitivamente seus fornos, passando a operar como unidades de moagem do clínquer recebido de terceiros. Das 46 unidades existentes à época, excluídas as unidades de moagem, em 11 delas seria instalado forno via seca ou transformado o via úmida em via seca, com aumento da capacidade; seria introduzida torre de pré-aquecimento em forno longo e um sistema de recuperação do calor de chaminé para secagem da matéria-prima.

Existem várias configurações possíveis para o processo via seca (F.L.SMIDTH, 1999 b, 1999 f). No sistema com pré-aquecedor (Figura 8), a farinha é introduzida no sistema em forma pulverulenta, sendo pré-aquecida pelos gases provenientes do forno rotativo até a temperatura de calcinação em uma torre de ciclones, normalmente de 4 a 6 estágios; no interior da qual a descarbonatação do calcário (calcinação) pode alcançar 50%.

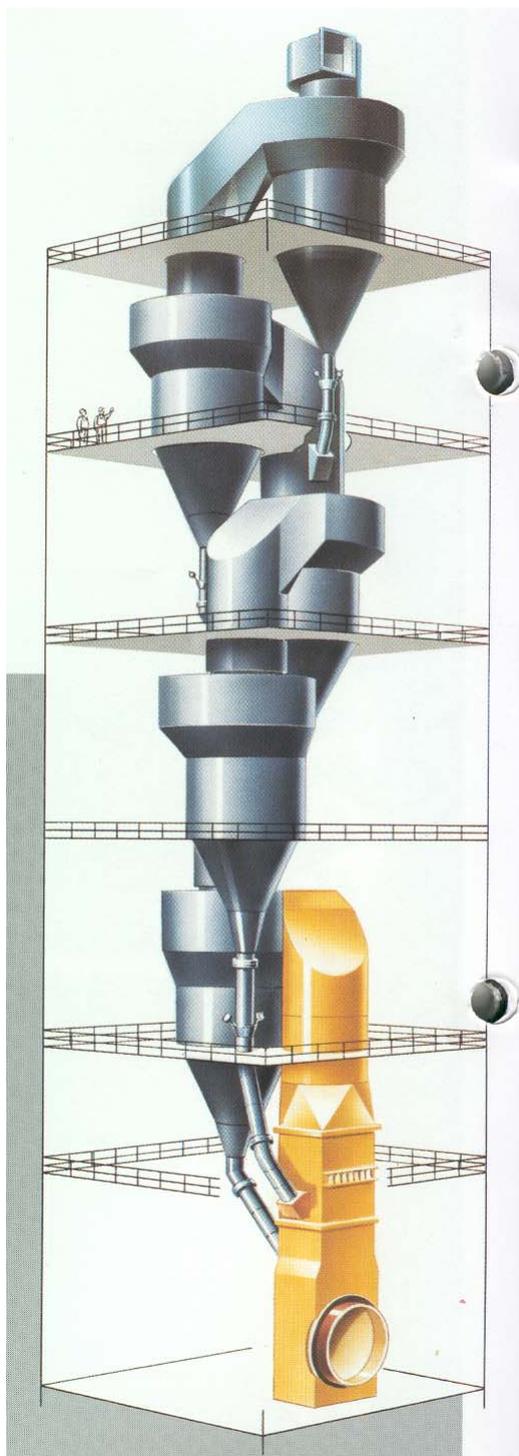


Figura 8. Pré-aquecedor de suspensão (F.L.SMIDTH, 1999 b)

Em uma outra configuração, 90 a 95% da calcinação ocorre separadamente em um pré-calcinador fixo (Figura 9), construído dentro do tubo de ascensão do forno, com um queimador que pode ser dimensionado para todos os tipos de combustíveis, inclusive os de menor poder calorífico e baixa volatilidade, pois a combustão em seu interior ocorre em ar atmosférico quente e a temperatura de combustão pode ser controlada independentemente.

O calcinador funciona como um verdadeiro forno, gerando gás de temperatura na faixa de 850-1000°C, promovendo rapidamente a descarbonatação do CaCO_3 . O ar para combustão no calcinador, ar terciário, é retirado do resfriador através de um duto separado, que é misturado com os gases do forno na entrada do calcinador, antes de ser usado para combustão. Para assegurar uma queima completa do combustível, o tempo de retenção do gás na unidade deve ser de pelo menos 2,7 a 3 segundos, sendo 1,5 segundo de retenção suficiente para operação com temperaturas próximas de 1000°C.

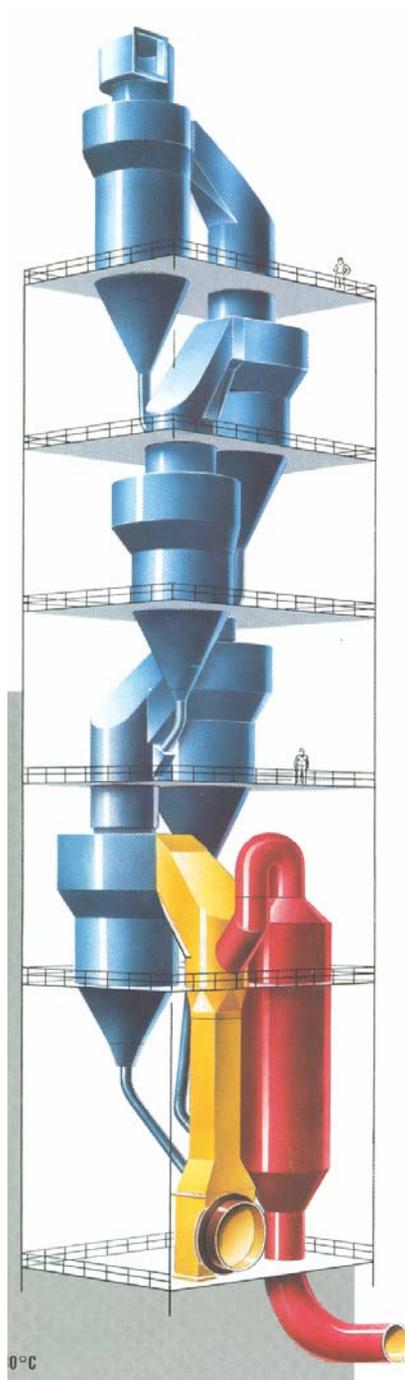


Figura 9. Pré-aquecedor e pré-calcinador (F.L.SMIDTH, 1999 b)

O restante da calcinação da farinha, assim como o aquecimento final e o processo de clinquerização são realizados no forno rotativo, revestido com tijolos refratários resistentes ao calor, o qual não possui subdivisões interiores.

Os fornos rotativos apresentam inclinação de 2 a 6% com relação à horizontal. É a inclinação que determina a carga do forno, mas contribui também para uma maior relação comprimento/diâmetro. Na prática, a carga do forno não deve exceder 13%, pois cargas maiores dificultam a transferência de calor (DUDA, 1985).

No forno rotativo, o processo termodinâmico faz com que o material passe, a velocidades variáveis e revoluções constantes, pelas várias zonas ao longo de sua extensão: zona de calcinação, a qual depende da existência ou não de pré-aquecedor e pré-calcinador no sistema; zona de transição, na qual começa a se formar a fase líquida; zona de fase líquida, na qual ocorre a nodulização e inicia-se a formação de alita; zona de queima, no interior da chama, em que se intensifica a formação e crescimento das partículas individuais de alita e sua sinterização; e zona de resfriamento, na qual o material perde temperatura e se aglomera devido à solidificação da fase líquida. A extensão relativa das várias zonas pode mudar variando o perfil de temperaturas ou a composição química da farinha.

Os vários tempos de residência resultam das mudanças físicas e químicas do material que ocorrem durante o processo de queima no forno. A velocidade mais baixa é na zona de queima (24,3cm/min), enquanto a velocidade mais alta se dá na zona de calcinação (45,6cm/min) (DUDA, 1985).

As Figuras 10, 11 e 12 mostram as configurações de processo via seca de forno longo, com pré-aquecedor e com pré-aquecedor e pré-calcinador, indicando a extensão das zonas e tempos de residência respectivos do material no interior do forno.



Figura 10. Forno longo via seca (WOLTER, 1985).

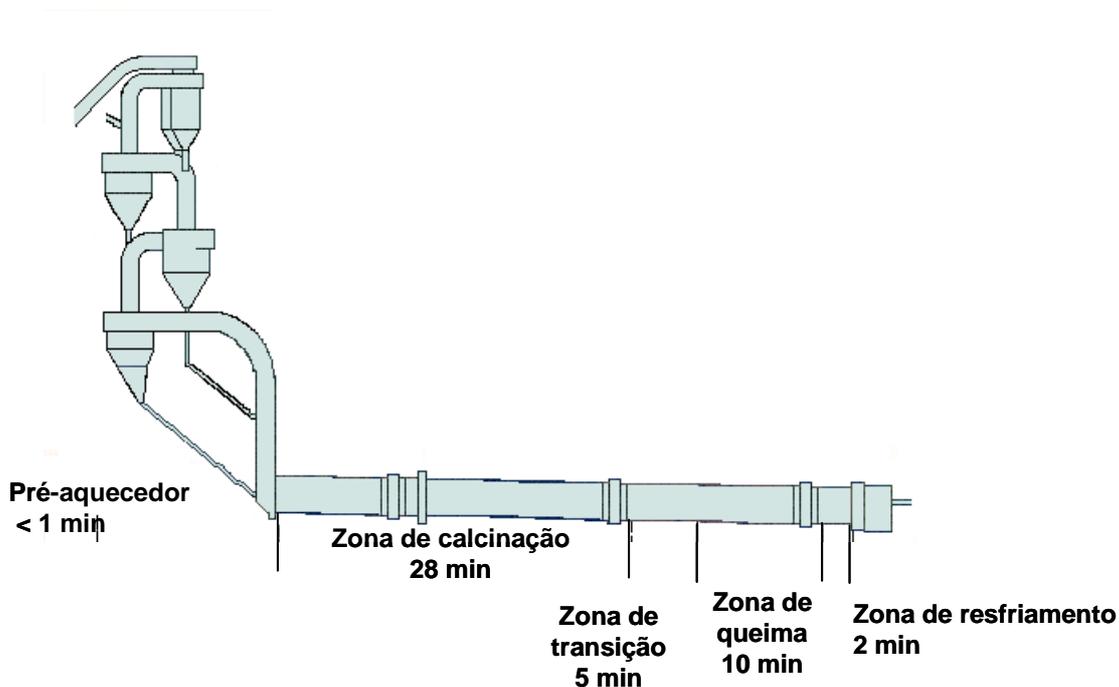


Figura 11. Sistema forno via seca com pré-aquecedor (WOLTER, 1985)

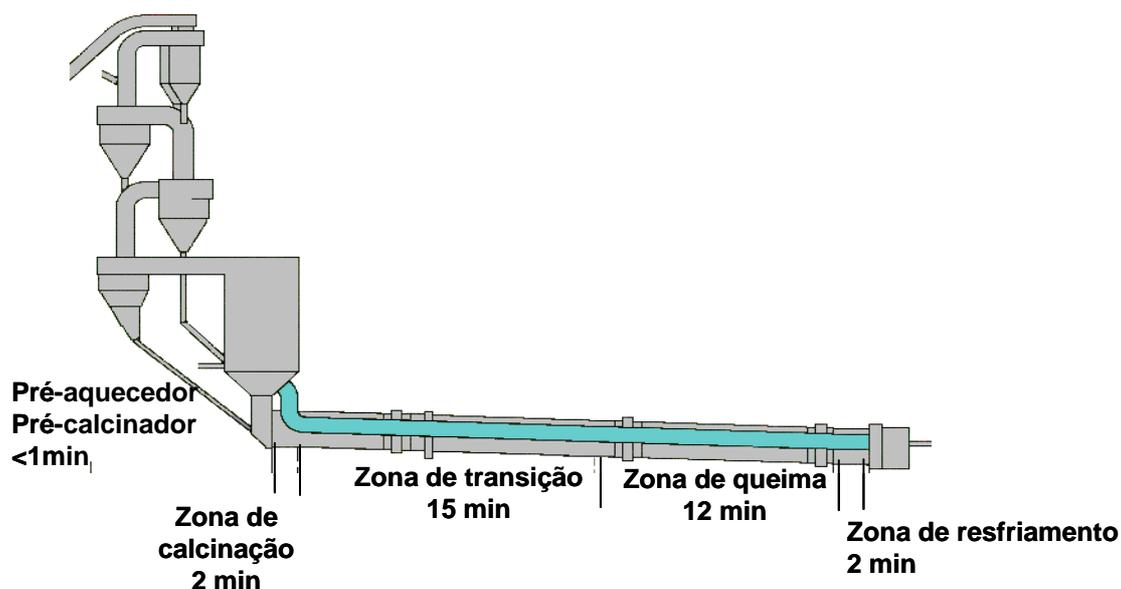


Figura 12. Sistema forno via seca com pré-aquecedor e pré-calcinador (WOLTER, 1985)

O queimador (Figura 13), simples ou de múltiplos canais (F.L.SMIDTH, 1999c, 1999e), alinhado paralelamente ao eixo longitudinal do forno, posicionado no centro da seção transversal deste, deve ser capaz de realizar combustão completa, em presença de baixo excesso de ar (ar secundário) e com geração mínima de monóxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NO_x), produzindo uma chama curta, estreita e fortemente radiante para boa transferência de calor da chama para o material na zona de sinterização do forno.

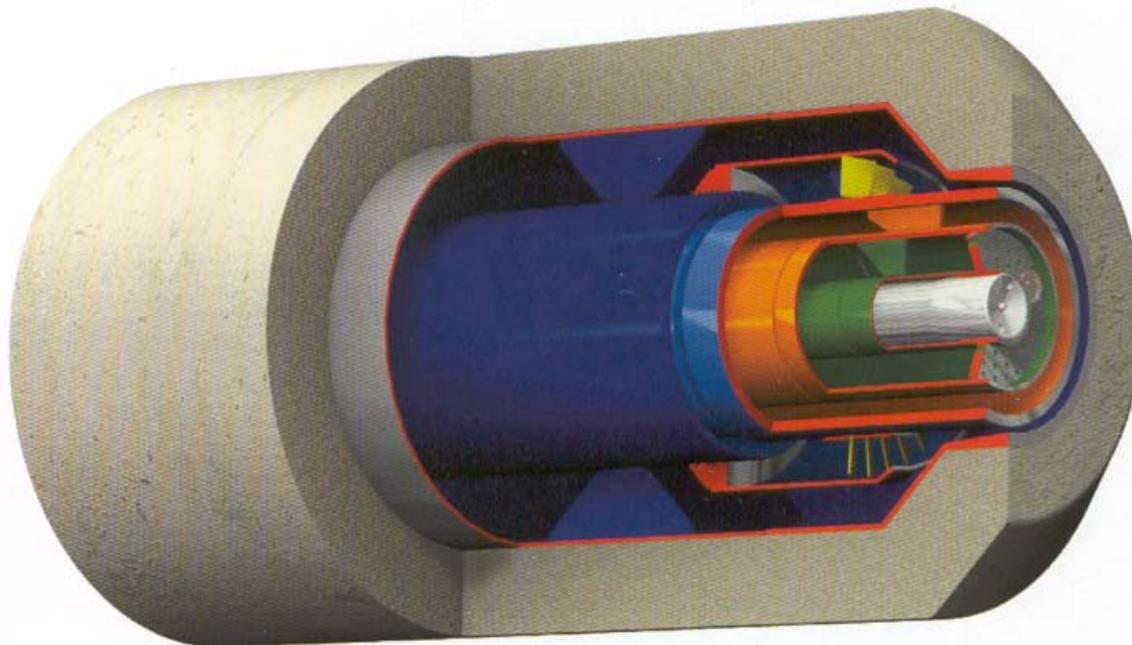


Figura 13. Esquema do interior de um queimador com vários dutos para injeção de combustíveis e entrada de ar (F.L.SMIDTH, 1999 c)

O combustível é atomizado sob alta pressão no bico do queimador em partículas as menores possíveis - quanto menores as partículas, melhor a combustão – e injetado no forno junto com ar primário, pelo mesmo bico ou por bicos diferentes. O ar primário, valor necessário e suficiente para a queima completa, tem como funções resfriar o duto do queimador, iniciar e estabilizar a ignição do combustível, e auxiliar a formatação da chama. À pressão de atomização, a proporção de ar primário é baixa, cerca de 3% do total de ar de combustão (DUDA, 1985).

O calor necessário para aumentar a temperatura do combustível injetado até a temperatura de ignição no forno é fornecido a partir da radiação do refratário, da radiação da própria chama e da temperatura do ar secundário. Os gases quentes circulam em sentido inverso ao avanço do material, o fluxo de gases é forçado mediante aspiração de um ventilador ou exaustor, que mantém todo o forno em depressão, ou seja, com pressão inferior à atmosférica.

O clínquer sai do forno rotativo com temperatura de 1100°C a 1350°C, passa por uma zona de transição e entra no resfriador. A pressão negativa induz a sucção de ar frio através da terminação aberta do resfriador; o ar de refrigeração passa através do resfriador em contracorrente ao movimento do clínquer, entrando no forno como ar de

combustão. Designa-se grau de resfriamento a temperatura em que o clínquer deixa o resfriador, a qual difere de 65°C a 300°C, dependendo do tipo instalado (DUDA, 1985).

Três tipos de resfriadores são utilizados na indústria de cimento: rotativos, de satélites ou planetários, e de grelha, os mais freqüentemente instalados. Resfriadores rotativos são os mais antigos, consistem de um cilindro que revolve o forno, sendo montado de forma a trabalhar em conjunto com o forno rotativo. Resfriadores de satélites ou planetários (Figura 14) consistem de vários (10 ou 11) cilindros arranjados como um colar em volta da circunferência da terminação quente do forno rotativo, formando parte integrante deste, revolvendo junto com ele. Aberturas no forno permitem que o clínquer entre nos satélites. Ao contrário de resfriadores rotativos e planetários, nos quais o resfriamento do clínquer é predominantemente realizado contracorrente, os de grelha (Figura 15) resfriam o clínquer com uma combinação de ar a favor e contracorrente. O clínquer passa pelas grelhas e entra em compartimentos de ar, cada qual com seu próprio ventilador, de onde é descarregado por válvulas sobre uma grade e dali cai na correia transportadora (DUDA, 1985).

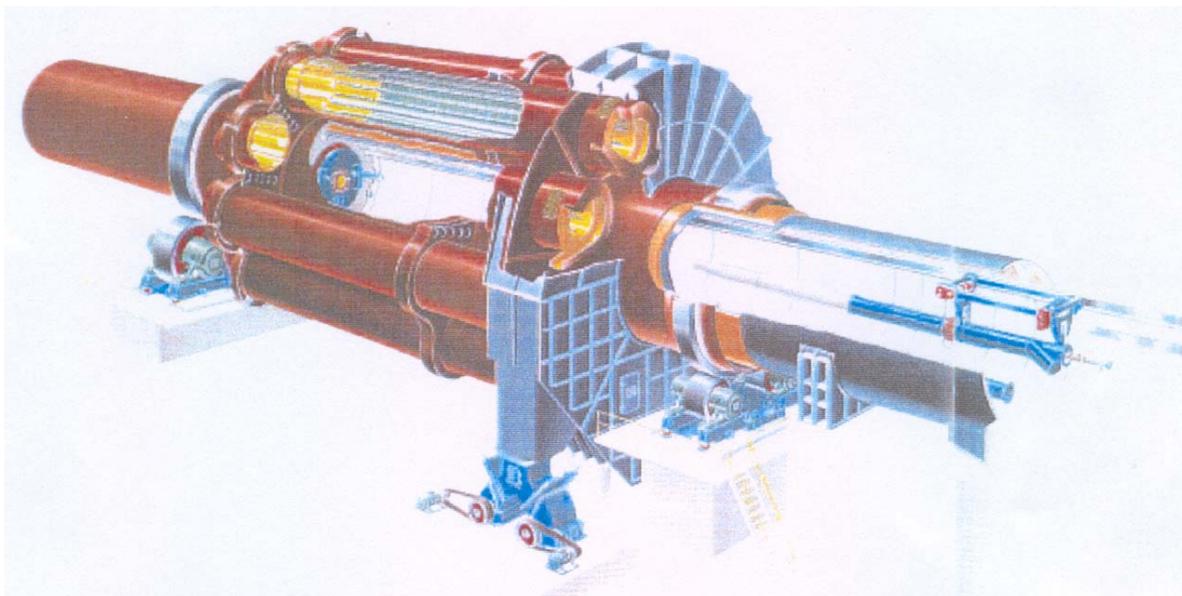


Figura 14. Resfriador do tipo satélite ou planetário (F.L.SMIDTH, 1999 a)



Figura 15. Resfriador do tipo grelha (F.L.SMIDTH, 1999 h)

A eficiência termal de um resfriador de clínquer (E) designa a relação do calor recuperado do clínquer quente e utilizado no processo de queima (A), e a quantidade de calor total do clínquer que deixa o forno (B): $E=(A-B/A) \times 100$ (DUDA, 1985). As perdas de calor através da carcaça do resfriador por radiação e convecção encontram-se no intervalo de 50 kcal/kg a 80kcal/kg de clínquer no tipo rotativo, 30kcal/kg a 40kcal/kg de clínquer no planetário e, em contraste, praticamente nula no de grelha. Todos os tipos apresentam eficiência termal na faixa de 40% a mais de 80%. Consequentemente, o melhor resfriador é aquele que, em função de sua eficiência geral, fornece a máxima quantidade de calor para o forno através do ar secundário. A recuperação de calor do clínquer quente, 200kcal/kg, é um fator importante para reduzir o custo de produção.

O volume de ar de refrigeração do resfriador é limitado pelo volume de ar necessário para manter o processo de combustão no forno rotativo. Ao entrar no forno rotativo, a temperatura do ar de refrigeração é de cerca de 400°C a 750°C no caso de resfriadores rotativos, da ordem de 850°C nos planetários, e de aproximadamente 900°C nos de grelha (DUDA, 1985).

Associado à moagem, manuseio e processamento dos componentes que culminam na formação do cimento portland é o fenômeno de geração de material particulado ou pó. A instalação de coletores é importante não apenas do ponto de vista ambiental mas também do econômico: o pó retido representa 20% a 30% da produção e pode retornar ao sistema como matéria-prima (F.L.SMIDTH, 1999 g).

O pó gerado nos fornos, moinhos e resfriadores é direcionado para as chaminés e retido por coletores como ciclones, cujo princípio básico é o da separação centrífuga; filtros de manga, uma trama de fibras naturais ou sintéticas através da qual passam os gases com pó, depositando as partículas nos vazios do tecido; ou por precipitadores eletrostáticos, que funcionam através de descargas elétricas sobre as partículas de pó em suspensão, criando um forte campo magnético, sendo então coletadas por eletrodos de carga positiva.

Para atingir padrões aceitáveis de emissão, é necessário às vezes empregar combinações desses coletores (BRITISH CEMENT ASSOCIATION, 1997 a). Ciclones são usados como coletores primários para uma pré-limpeza dos gases com alta densidade de partículas à frente de coletores de alta eficiência. Filtros de manga apresentam alta eficiência, da ordem de 99,95%, mas devido ao desgaste do tecido com as altas temperaturas e material particulado quente, são mais apropriados para moinhos de cru, resfriadores de clínquer e moinhos de cimento. Precipitadores eletrostáticos são resistentes a altas temperaturas, têm alta eficiência mesmo sob condições de instabilidade elétrica, e baixo consumo de energia elétrica. Precipitadores modernos são normalmente projetados com três campos, cada um subdividido em dois compartimentos que podem ser isolados, e é a opção mais econômica para grandes volumes de fluxo como no caso dos fornos rotativos.

O investimento total de todo o equipamento instalado de controle de poluição representa aproximadamente 12 a 13% do investimento total de uma planta de cimento (DUDA, 1985). O precipitador eletrostático ou filtro de manga para o forno rotativo, junto com coletor de pó para o resfriador de clínquer, representam cerca de 70% do custo de todo o equipamento, os 30% restantes cobrem o controle de pó de outras fontes geradoras. O custo operacional anual do equipamento de controle de poluição representa de 5 a 7% dos custos operacionais da planta.

Em fornos via úmida, a introdução de resíduos deve ser feita preferencialmente pelo maçarico principal, exceto para fornos que possuam instalações especiais para introdução de resíduo não-perigoso e que não gerem emissões na região quente do forno ($>900^{\circ}\text{C}$) acima dos limites permitidos.

Fornos via seca com pré-aquecedor de ciclones são mais versáteis, admitem a introdução de resíduos pelo maçarico principal ou por sistema de injeção de resíduos na entrada do 4º estágio. Na câmara de combustão, aproximadamente 80%-90% da matéria-prima é descarbonatada, com produção de CO_2 , temperatura acima de 1000°C em regime de contrafluxo de gases, tempo de residência longo e alta turbulência.

Combustão

Até poucos anos atrás, o combustível tradicionalmente utilizado no Brasil na manufatura do cimento eram os vários tipos de óleos pesados, consistindo de 85% a 90% carbono, 5% a 10% hidrogênio, 3% a 4% de oxigênio, nitrogênio e enxofre. Embora variem em viscosidade, seu poder calorífico superior encontra-se entre 8500kcal/kg e 10.000kcal/kg.

A escolha entre os diferentes combustíveis se faz mais em função de fatores econômicos como, por exemplo, a disponibilidade local ou valor de mercado, do que de fatores propriamente técnicos. Devido a variações sazonais, como é o caso da oferta descontínua do gás natural durante o inverno nos E.U.A., ou oscilações mercadológicas, como o preço do petróleo, a operação do forno em geral conta com uma fonte alternativa ao combustível principal (DUDA, 1985).

Um exemplo claro, já mencionado, da influência do mercado no perfil de combustíveis da indústria de cimento nacional ocorreu durante a crise do petróleo, no início da década de 80 (BARRETO e MARCIANO, 1985). No final dos anos 90, assistiu-se a uma nova, rápida, generalizada e radical mudança. Entre 1998 e 2000, em vista do preço no mercado internacional, o coque de petróleo mudou de *status* de combustível alternativo para combustível principal (C.GRECO, 1999 b). A substituição chegou a 100% em vários casos, e exigiu grandes investimentos na adequação dos fornos. Mesmo assim, no final de 2000, seu uso já havia suplantado o de óleo, com consumo alcançando aproximadamente 70% do total.

Esta transformação veio a acontecer paralelamente ao andamento da normalização do co-processamento. Em vista dos vários licenciamentos em curso atualmente, resíduos industriais devem, no futuro próximo, ter uma representação efetiva na composição do perfil dos combustíveis em âmbito nacional.

A combustão ocorre em quatro estágios: 1) mistura, 2) ignição, 3) reação química e 4) dispersão de produtos. Na maioria dos sistemas de combustão, a ignição e reações químicas são rápidas, enquanto a mistura e dispersão dos produtos são lentas (JENKIS e MATHER, 1997). Todo material combustível difere em respeito a cada um desses quatro estágios. Alterações no combustível são, portanto, de suma importância para o sistema forno, pois propriedades diferentes resultam comportamentos distintos na combustão, como, por exemplo, volumes de gases gerados, consumo de calor, mudanças no perfil de temperaturas, forma da chama, capacidade específica do forno (DUDA, 1985).

A combustão é um processo extremamente complexo, envolvendo interações físicas e reações químicas, cinética de reações, catálise, aerodinâmica e transferência de calor, e torna-se ainda mais complicada com a introdução no processo de resíduos de natureza heterogênea (DEMPSEY e OPPELT, 1993). A integração do processo de combustão e o desenho do equipamento de queima é o maior desafio da engenharia de processo, requerendo solução simultânea de calor, massa e transferência de momentoⁱ (SMART et al., 1999). A combustão deve fornecer não apenas a quantidade necessária de calor em termos de calorías, mas também liberar calor a temperatura suficientemente alta para o processo de formação do clínquer (F.L.SMIDTH, 1999 e).

A garantia de combustão completa baseia-se essencialmente em excesso de ar, mistura combustível-ar, altas temperaturas do forno e tempo de residência adequado para que uma partícula do combustível passe por todos os fenômenos físicos e químicos até a queima completa de seu núcleo de carbono (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS, 1980).

No forno rotativo, a clínquerização acontece em ambiente oxidante, a quantidade de oxigênio é maior do que o valor necessário para uma reação estequiométrica (ar primário). Ar secundário é injetado através do queimador junto com o combustível.

ⁱ Energia necessária para manter o desenvolvimento do processo com determinada massa.

A introdução de resíduos industriais como combustível requer que o forno seja operado de forma a assegurar sua destruição completa. O desempenho de um forno depende do desempenho da combustão. Esta, por sua vez, é essencialmente controlada pela eficiência da mistura do ar de combustão com o resíduo e combustível, e pela manutenção a alta temperatura durante tempo suficiente. Daí a regra dos três “T”: *turbulência, temperatura e tempo* (JENKINS e MATHER, 1997).

O forno de clínquer utilizado para a queima de resíduos deve apresentar eficiência de destruição de 99,99%, índice mais rigoroso do que a operação “normal”. Os resíduos combustíveis necessitam temperaturas de combustão e tempos de residência adequados para degradar compostos como halogênios, enxofre, fósforo e metais (JENKINS e MATHER, 1997). A Tabela 3 apresenta resultados da eficiência de destruição e remoção (EDR) de resíduos, emissões de HCl, NO_x, SO₂ e material particulado de testes de queima de resíduos realizados em fornos de cimento nos EUA, no início dos anos 80 (DEMPSEY e OPPELT, 1993).

Tabela 3. Eficiência de destruição de resíduos em fornos de cimento e dados de emissões (DEMPSEY e OPPELT, 1993)

Tipo de forno	Teste	Taxa de substituição	Eficiência de Destruição e Remoção	Particulado (kg/t cimento)	HCl (kg/h)	NO _x (ppm)	SO ₂ (ppm)
Via úmida (resíduo não-atomizado)	Queima	25	99,200	0,27	0,36	68	450
	Branco	-	-	0,26	0,09	136	279
Via úmida (resíduo atomizado)	Queima	15	99,996	0,27	2,1	478	265
	Branco	-	-	0,26	0,6	371	636
Via seca (resíduo não-atomizado)	Queima	45	99,998	-	11,5	814	19
	Branco	-	-	-	1,3	620	7
Via seca (resíduo atomizado)	Queima	15	99,992	-	0,47	486	27
	Branco	-	-	-	0,25	680	27

Para quaisquer fornos, o comprimento da chama e a transferência de calor são determinados pelo tipo de combustível, taxa de mistura combustível/ar e excesso de ar. O excesso de ar e o desenho do queimador controlam o comprimento da chama, enquanto o tipo de combustível influencia seu alcance (JENKINS e MATHER, 1997).

Mudanças no combustível trazem implicações significativas à operação do forno e requerem adequações dos parâmetros de queima.

As reações de combustão só se processam com reagentes no estado gasoso, exigindo mistura íntima entre combustível e comburente. A mistura combustível/ar é controlada inicialmente pelo próprio queimador, em função da geometria do bocal e da alta pressão de injeção de ar secundário, que induzem alta turbulência e, conseqüentemente, boa mistura com o oxidante na região de ignição (C.GRECO, 1995). Para atingir o melhor desempenho, com uma chama otimizada de forma a se obter a melhor estrutura cristalina, é necessário que as características aerodinâmicas do forno sejam totalmente levadas em consideração no desenho do queimador (SMART et al., 1999).

Após passar por processos de aquecimento, vaporização e quebra de moléculas grandes em moléculas mais leves, o combustível reage, em forma gasosa, com oxigênio (O₂). Seus elementos constituintes – basicamente carbono (C), enxofre (S) e hidrogênio (H) – são oxidados, gerando grande volume de gases a altas temperaturas.

A própria chama e os produtos da combustão absorvem e emitem radiação térmica (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS, 1980). O calor irradiado é, em parte, transferido diretamente para a carga e, em parte, para o revestimento refratário. Há uma perda de calor através da carcaça do forno, porém o refratário mantém temperatura suficientemente alta para irradiar calor de volta para a carga.

As principais reações termoquímicas e respectivo calor liberado de uma combustão completa com C, H e S são (DUDA, 1985):



Em caso de falta de oxigênio, a combustão não seria completa, gerando monóxido de carbono de acordo com a equação: $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2469\text{kcal}$, resultando em perda de poder calorífico da ordem de 5700kcal/kg.

A geração de óxidos de enxofre (SO_x) e de nitrogênio (NO_x), assim como a de CO_2 e H_2O , é intrínseca ao processo de fabricação de cimento. Compostos orgânicos de enxofre e de nitrogênio encontram-se presentes em teores variáveis nos diferentes tipos de combustível. Nitrogênio faz parte da composição do ar de combustão, e enxofre entra no forno também na forma de sulfatos e sulfetos (pirita e marcassita, FeS_2) na matéria-prima. DUDA (1985) apresenta valores máximos de 0,16% S em 90 calcários da Alemanha, e uma média de 0,22% S em 67 depósitos de argila.

Globalmente, limites restritivos de emissão de SO_x e NO_x têm sido impostos em função de suas implicações ambientais, pelos riscos à saúde através da inalação assim como pela formação, em contato com a atmosfera, de ácidos sulfúricos e nítricos, os grandes responsáveis pelas “chuvas ácidas” (F.L.SMIDTH, 1999 d). Algumas regulamentações ambientais levam em consideração a qualidade do ar no local de recepção, outras limitam as concentrações em relação ao tipo e porte de uma fábrica específica de cimento, e ainda outras estipulam um limite para a exaustão horária.

A contribuição de SO_x e NO_x da indústria de cimento como um todo é pequena em comparação a de outros setores. Um levantamento nos E.U.A revela, por exemplo, que sua parcela é de 0,4% de um total anual de emissões de NO_x de mais de 22 milhões de toneladas (DUDA, 1985). No entanto, uma fábrica pode, individualmente, ter um forte impacto local como fonte pontual de emissões.

Os fenômenos relacionados à formação de SO_x e NO_x no forno de cimento são de natureza complexa. Muitos mecanismos ocorrendo simultaneamente podem interagir.

A altas temperaturas, na zona de queima, sulfetos e sulfatos da matéria-prima e compostos orgânicos de enxofre liberam SO_2 . Esse combina-se com CaO , Na_2O e K_2O da farinha, gerando sulfatos alcalinos, que condensam em zonas mais frias do forno e no pré-aquecedor. Com exceção de uma pequena parte que é carregada pelo pó de forno, os sulfatos alcalinos retornam com a farinha para a zona de queima e, em função da sua baixa volatilidade, deixa o forno com o clínquer (DUDA, 1985).

Teores de enxofre no combustível, teores de enxofre e álcalis na matéria-prima, tempo de permanência e temperaturas da fase sólida na zona de alta temperatura do forno, e tipo de processo de fabricação do clínquer, são fatores determinantes para o que se denomina “ciclo do enxofre” (C.GRECO, 1999 a).

A Figura 16 ilustra valores médios diários de emissão de SO_2 medidos em um forno via seca durante um período de 60 dias (BRITISH CEMENT ASSOCIATION, 1997 b). Há dois períodos em que os níveis de emissões são relativamente estáveis por vários dias – a cerca de $500\text{mg}/\text{Nm}^3$ e $1150\text{mg}/\text{Nm}^3$. Senão, as emissões são variáveis.

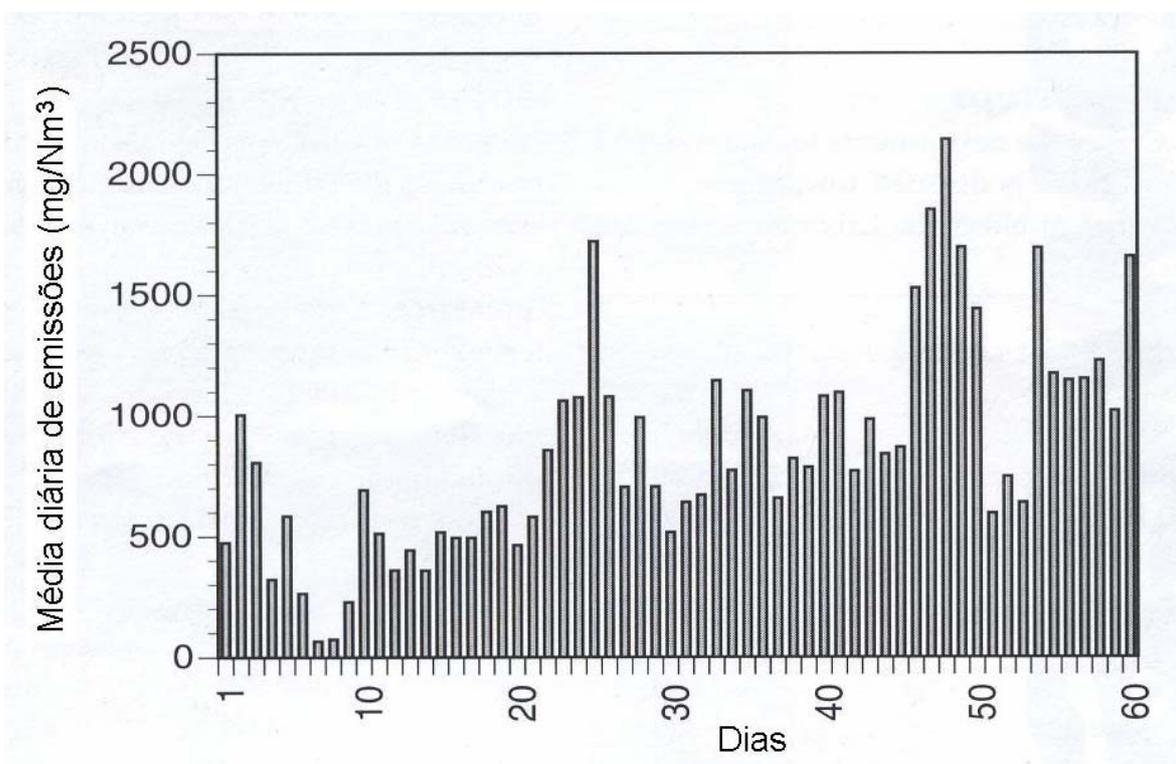


Figura 16. Emissões de SO_2 de um forno via seca. Média diária de emissões por 60 dias (BRITISH CEMENT ASSOCIATION, 1997 b)

A emissão de NO_x de fornos de cimento compõe-se principalmente de óxido de nitrogênio, NO , formado pela oxidação do nitrogênio do combustível e do ar de combustão. A oxidação de NO a NO_2 pode ocorrer em zonas de temperatura mais baixa. NO_2 , no entanto, responde por aproximadamente apenas 5% do total de NO_x (F.L.SMIDTH, 1999 c).

Existem essencialmente duas origens para óxidos de nitrogênio no forno (F.L.SMIDTH, 1999 d): “ NO_x do combustível”, se a temperatura na zona de combustão é menor que 1200°C , e “ NO_x térmico”, caso as temperaturas excedam 1200°C ⁱ. Ambos os mecanismos ocorrem na zona de queima do forno, enquanto na torre de ascensão ou

ⁱ Uma terceira origem de NO_x , mais comum na queima de combustíveis gasosos, resultante da reação do nitrogênio do ar com radicais de hidrocarbonetos (*prompt NO_x*) é muito pouco significativa, mesmo em fornos que utilizam gás natural como combustível (C.GRECO, 1999a).

no pré-calcinador, onde o intervalo de temperatura é de 820°C-1100°C, gera-se “NO_x do combustível” (F.L.SMIDTH, 1999 d; C.GRECO, 1999 a).

Concentrações de nitrogênio e oxigênio, o contato entre nitrogênio e compostos nitrogenados com oxigênio, a temperatura da fase gasosa e o ritmo de volatilização e queima do combustível são parâmetros dos quais depende a formação de NO_x. Esses parâmetros são influenciados pela relação de ar primário, temperatura de ar secundário, turbulência da chama, temperatura do material e das paredes do forno, e, para combustíveis sólidos, pelo diâmetro das partículas (C.GRECO, 1999 a).

Apesar das emissões de NO_x não serem tão variáveis quanto as de SO₂, podem flutuar em curto prazo e estarem sujeitas a mudanças em longo prazo, e o padrão de emissões pode mudar de forno para forno ou de fábrica para fábrica. A Figura 17 ilustra valores médios diários de emissão de NO_x medidos em um forno via seca durante um período de 60 dias (BRITISH CEMENT ASSOCIATION, 1997c). Neste caso, os níveis de emissões são razoavelmente estáveis, entre cerca de 800 mg/Nm³ e 1000mg/Nm³.

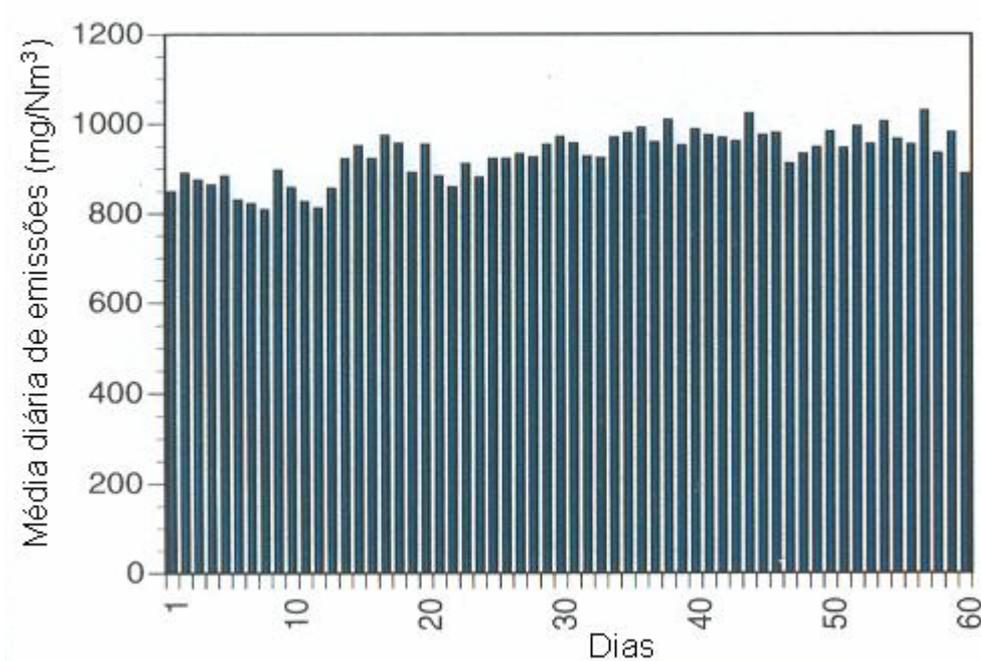


Figura 17. Emissões de NO_x de um forno via seca. Média diária de emissões por 60 dias (BRITISH CEMENT ASSOCIATION, 1997 b)

Uma das principais preocupações ambientais, em função dos sérios efeitos tóxicos, são dioxinas e furanos, compostos orgânicos da família de dibenzodioxinas e dibenzofuranos, em geral relacionadas às congêneres policloradas, com quatro ou mais átomos de cloro, produtos que podem advir de combustão incompleta de

pesticidas, herbicidas e fungicidas, ascarel ou bifenilas policloradas (PCB) (DEMPSEY e OPPELT, 1992).

Embora a incineração a alta temperatura seja particularmente efetiva para disposição segura desses compostos orgânicos altamente tóxicos, fato reconhecido pela U.S. EPA (DEMPSEY e OPPELT, 1992) e CETESB (BRITO e ALVES, 1995), não só no Brasil, mas também em outros países, este ainda é um ponto bastante crítico no que diz respeito ao método de incineração (ALVES, 1993). No caso de PCB, foi demonstrado que um tempo de residência de 2 segundos a 1100°C com 3% de oxigênio é suficiente para destruí-lo a um nível que não excede 1mg/m³ de gases de chaminé (JENKINS e MATHER, 1997).

De toda forma, a Resolução CONAMA 264 (BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, 1999) proíbe o co-processamento desses compostos, compreendidos pela denominação genérica *organoclorados*. Esta generalização, no entanto, requer conceituação científica de consenso, pois permite interpretações várias, inclusive de que correspondem a quaisquer compostos orgânicos que contenham cloro, colocando em um mesmo bojo uma infinidade de resíduos industriais cuja destruição térmica não representa o mesmo nível de periculosidade.

Se a parte orgânica é totalmente destruída durante a combustão, a parte inorgânica dos combustíveis e resíduos permanece, no entanto, inerte. O material particulado retido nos filtros, basicamente formado de óxidos e sais provenientes dos constituintes minerais, voltam ao processo.

Por outro lado, a combustão pode mudar a forma dos metais através da oxidação e combinação entre os compostos, mas não os destrói. Isso significa que, fosse uma incineração pura e simples, a quantidade de metais de entrada seria a mesma da de saída. A preocupação ambiental está então centrada em que forma física ou química esses elementos deixam o forno.

Os próximos capítulos discutem o comportamento de metais no processo de produção, com ênfase nos ciclos que formam no sistema forno, em função da volatilidade, e à incorporação desses no clínquer portland, como resultado do intenso contato entre os gases, o material fino da farinha e os resíduos no interior do forno.

5. Comportamento de elementos traços no sistema forno

As propriedades químicas e físicas do clínquer portland são caracteristicamente determinadas pelos elementos maiores e menores presentes nas matérias-primas e combustíveis utilizados no processo de queima. Esses materiais naturais de entrada no sistema contêm adicionalmente elementos traços, cuja concentração é determinada pela sua distribuição geoquímica nos depósitos e pode variar em intervalos relativamente amplos. A introdução de substâncias de ordem secundária, ou seja, que passaram por algum tipo de processamento e não podem ser reutilizadas para o fim original, pode acarretar aumento da entrada de elementos traços no sistema.

As matérias-primas para a produção do clínquer portland são dosadas e misturadas, em proporções típicas de 70% a 90% calcário, 10% a 30% argila, zero a 1% de corretivos (minério de ferro, areia, bauxita) (F.L.SMIDTH, 1999 f). São então secadas e moídas, antes de se adicionar o pó recuperado do precipitador eletrostático ou filtros de manga. Segue-se a homogeneização e, finalmente, a alimentação no sistema forno.

Se o poder de escolha de matérias-primas primárias para fabricação de cimento é restrito, o fabricante de cimento tem maiores opções na seleção de matérias-primas e combustíveis secundários. São essas fontes significativas de componentes menores. MOIR e GLASSER (1992) atentam para o cuidado necessário, por exemplo, na seleção do óxido de ferro, em função dos teores relativamente altos de cromo, arsênio, cádmio e tálio que podem apresentar, e também na seleção de bauxitas, as quais normalmente têm altos teores de TiO_2 (2% a 8%) e eventualmente teores consideráveis de Cr_2O_3 (0,04% a 0,4%).

SPRUNG e RECHEMBERG (1994) apresentam uma relação de intervalos de teores de elementos traços em matérias-primas e combustíveis primários (Tabela 4). Mais especificamente, KIRCHNER (1985) fornece o exemplo de cádmio (Tabela 5), cujos teores variam entre <0,1ppm e 1,3ppm nos principais componentes da farinha e combustíveis convencionais, sendo geralmente mais altos em combustíveis alternativos e derivados de resíduos.

Tabela 4. Níveis de metais (ppm) em matérias-primas primárias e combustíveis fósseis (SPRUNG e RECHEMBERG, 1994)

Elemento	Nível	Teor (ppm)				
		Calcário	Argila	Gesso	Carvão	Lignita
Arsênio (As)	Máximo	12	23	2,1	13	0,4
	Médio	6	18	1,3	7	0,3
	Mínimo	0,2	13	0,5	1	0,2
Berílio (Be)	Máximo	0,4	-	0,9	1,5	-
	Médio	0,2	3	0,2	0,9	0,04
	Mínimo	<0,01	-	<0,01	0,2	-
Chumbo (Pb)	Máximo	21	40	20	27	1,5
	Médio	7	17	11	16	1,1
	Mínimo	0,3	10	8	5	0,7
Cádmio (Cd)	Máximo	0,5	0,2	0,6	0,71	0,10
	Médio	0,07	0,16	0,17	0,39	0,08
	Mínimo	0,02	0,05	0,08	0,07	0,06
Cromo (Cr)	Máximo	12	90	33	50	6,1
	Médio	9	60	10	25	4,2
	Mínimo	0,7	20	3,7	1	2,3
Mercúrio (Hg)	Máximo	0,1	0,15	0,08	0,61	0,14
	Médio	0,03	0,03	0,05	0,33	0,07
	Mínimo	0,005	0,02	<0,005	0,05	<0,01
Níquel (Ni)	Máximo	13	70	13,5	37	4,6
	Médio	4,5	69	4,4	19	2,8
	Mínimo	1,4	11	0,7	1	1,0
Tálio (Tl)	Máximo	0,8	0,9	-	1,2	0,3
	Médio	0,27	0,6	<0,2	0,7	0,2
	Mínimo	0,06	0,2	-	0,2	0,1
Vanádio (V)	Máximo	80	170	27	50	25
	Médio	45	134	10	30	13
	Mínimo	10	98	<1	10	1
Zinco (Zn)	Máximo	57	110	61	150	-
	Médio	23	87	17	85	22
	Mínimo	1,0	55	1	20	-

(-) não consta

A volatilidade é o fator determinante do comportamento dos elementos químicos e seus compostos dentro da atmosfera alcalina e oxidante do forno rotativo. Entre os componentes essencialmente não-voláteis normalmente encontrados no processo de clínquerização estão, por exemplo, MgO, TiO₂, P₂O₅, Mn₂O₃, BaO, SrO, NiO, Co₂O₃, CuO, Cr₂O₃, aqueles com baixa volatilidade, V₂O₅, As₂O₃ e F, e os consideravelmente voláteis, SO₃, K₂O, Na₂O, ZnO, Cl, PbO, e os altamente voláteis, CdO e Tl₂O e Hg (MOIR e GLASSER, 1992).

Tabela 5. Teor (ppm) de cádmio (Cd) em matérias-primas, combustíveis convencionais e combustíveis derivados de resíduos para produção de cimento (KIRCHNER, 1985)

Material		Cd Literatura (ppm)	Cd Resultados analíticos (ppm)
Matérias-primas	Calcário, marga calcária	0,04 - 0,2	<0,1 – 0,8
	Argila	0,02 – 0,3	0,1 – 1,1
	Areia	-	<0,1 – 0,3
	Gesso	-	0,1 – 0,6
	Minério de ferro	0,02 – 15	3 – 130
Combustíveis convencionais	Carvão natural (não tratado)	0,1 – 10	0,1 – 1,3
	Lignita	0,02 – 2,4	<0,1 – 0,3
	Óleo combustível	0,02 – 0,4	<0,1 – 0,2
	Coque de petróleo	0,1 – 0,3	-
Combustíveis derivados de resíduos	Pneus	5 – 10	1,3
	Xisto betuminoso	Sem dados	2,3 – 2,7
	Lama ácida	9 – 50	-
	Óleo usado	4	-

(-) Sem dados ou resultados de análises

A ligação desses elementos nos materiais é parcial ou completamente destruída sob as altas temperaturas do processo. Elementos não-voláteis entram na formação das fases do clínquer através de reações sólidas. Os demais vaporizam-se e passam à fase gasosa do forno. Nesta fase gasosa novos compostos são formados e condensam em partes mais frias do forno ou no pré-aquecedor, precipitando no material de alimentação ou no pó do forno. Como resultado, a exemplo do “ciclo do enxofre”, ciclos internos e externos desenvolvem-se neste sistema fechado (SPRUNG, 1985; SPRUNG et al. 1984).

A distribuição dos elementos menores e traços não deve diferir radicalmente da normalmente presente nos materiais de alimentação, pois, dependendo das concentrações de determinados elementos no interior do forno, o comportamento de outros pode ser influenciado. Por exemplo, como mostram investigações feitas por SPRUNG (1985) e KIRCHNER (1985), exceder o nível de cloro pode aumentar a volatilidade específica de chumbo e cádmio devido à formação de cloretos altamente voláteis. Consequentemente, a incorporação ao clínquer diminui e os ciclos no sistema forno aumentam.

Por *ciclo interno* entende-se o padrão de comportamento cíclico de um determinado elemento ou composto que cresce no forno e mais particularmente no pré-aquecedor

em conseqüência dos processos de volatilização e condensação. Já *ciclo externo* compreende o caminho de um elemento ou composto que é descarregado do pré-aquecedor, cola-se às partículas de pó presentes nos gases de saída, precipita-se no filtro coletor, e retorna à farinha como parte da matéria-prima, sendo realimentado no pré-aquecedor e forno (KIRCHNER, 1985).

Se, ao passar uma vez mais através da zona de queima, os compostos condensados não se volatilizam ou se dissociam, saem do sistema como constituintes do clínquer. O grau de incorporação do elemento ao clínquer então é alto, e o ciclo, sob condições operacionais estáveis, uma vez iniciado, não sofrerá alteração posterior em magnitude. Por outro lado, se os compostos volatilizam-se novamente na zona de queima, ou dissociam-se já a baixas temperaturas, são carregados de volta às partes mais frias do sistema. Dependendo da temperatura de condensação, sua concentração cresce em determinadas partes do sistema, de forma que o grau de incorporação do elemento ao clínquer é baixo e os ciclos, em um sistema fechado, com o passar do tempo, aumentam (SPRUNG, 1988).

Elementos químicos de baixa volatilidade caracterizam-se por alto grau de incorporação ao clínquer e baixo grau de incorporação às partículas de pó formadas nos ciclos interno e externo. Os elementos voláteis, pelo contrário, acumulam-se no pó dos ciclos e têm baixo grau de incorporação ao clínquer. Altas concentrações tendem a promover a formação de incrustações (colagem) junto ao revestimento refratário, podendo chegar a provocar entupimentos em regiões do forno e impedir a passagem do material.

Balanços de massa dos ciclos interno e externo, confrontando valores de entrada com os de saída do sistema, permitem entender melhor o comportamento de um determinado elemento químico no processo de clínquerização (SPRUNG, 1985; SPRUNG et al., 1984; KIRCHNER, 1985). A correção do balanço é feita com referência a um elemento não-volátil, como cálcio.

O balanço externo envolve todo o sistema de produção de clínquer. Desta forma, atesta se há equilíbrio entre os teores de entrada do elemento na alimentação do forno, incluindo a farinha e os pós coletados e reciclados, e os teores de saída no clínquer, no material particulado e gases da chaminé (KIRCHNER, 1985). Um déficit sistemático na saída indica que o elemento em consideração é volátil e acumula-se nos ciclos e/ou

incrustações. O balanço interno, por outro lado, confina-se ao forno, pré-aquecedor e resfriador. Déficit na saída indica concentração dentro da seção forno/pré-aquecedor do sistema.

SPRUNG et al. (1984) relacionou resultados de balanços de massa de zinco, vanádio, berílio, níquel, potássio, cromo, arsênio, chumbo, enxofre, cádmio, cloro e tálio ao valor de referência para cálcio, para estimar comparativamente a volatilidade desses elementos, como ilustrado na Figura 18.

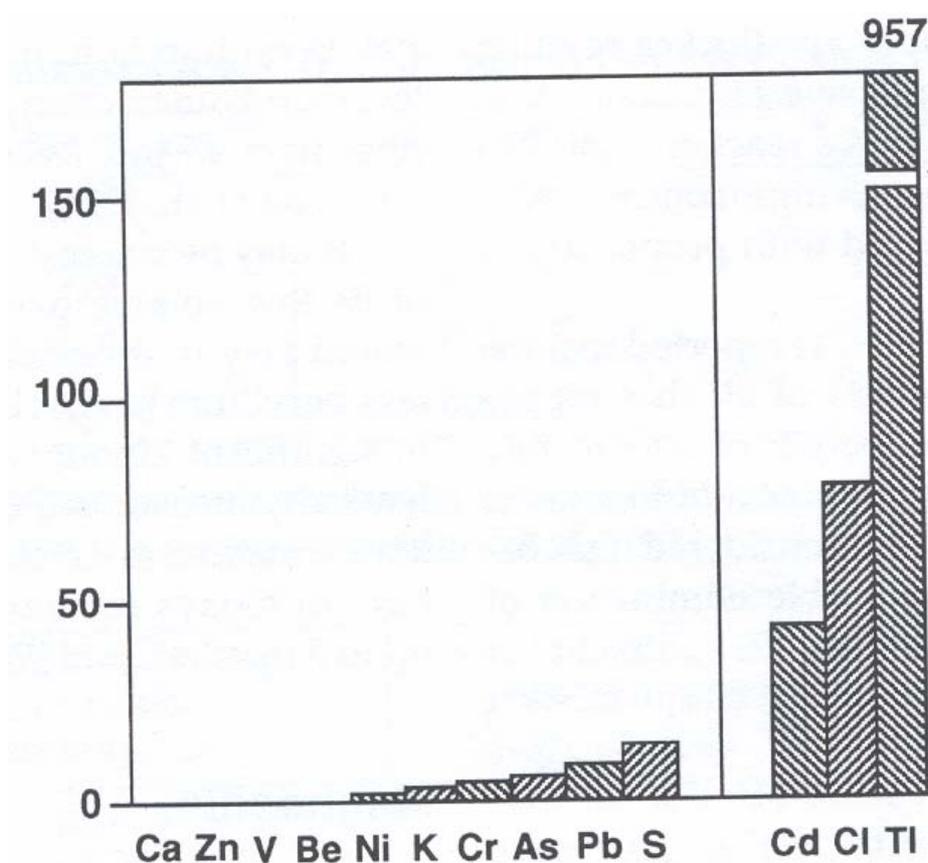


Figura 18. Volatilidade relativa de Ca, Zn, V, Be, Ni, K, Cr, As, Pb, S, Cd, Cl e Tl na queima de clínquer portland em um forno com pré-aquecedor de ciclones (SPRUNG et al. 1984)

O diagrama evidencia que zinco, vanádio, berílio, níquel, cromo, arsênio e chumbo não são, ou o são apenas levemente, mais voláteis do que cálcio. Já cádmio tem volatilidade mais alta, e tálio e cloro são altamente voláteis.

Com base em resultados de balanços de massa em fábricas com sistemas de fornos com pré-aquecedor de ciclones, SPRUNG et al. (1984) investigaram também a incorporação ao clínquer e as taxas de emissão de arsênio, berílio, cromo, níquel e vanádio (Tabela 6).

Tabela 6. Taxas de incorporação de metais ao clínquer de fornos com pré-aquecedor de ciclones, e taxas de emissão (SPRUNG et al., 1984)

Elemento *	Incorporação ao clínquer (%)	Emissão (mg/kg clínquer)
Arsênio (As)	83 – 91	0,000 – 0,005
Cromo (Cr)	91 – 97	0,010 – 0,011
Níquel (Ni)	87 – 97	0,003 – 0,020
Vanádio (V)	90 – 95	0,001 – 0,020

(*) O elemento berilo (Be) apresentou concentrações mensuráveis em apenas um balanço e, por isso, não consta da relação.

Arsênio, cromo, níquel e vanádio estão incorporados ao clínquer portland à taxa de 83% - 97% (Tabela 6). A emissão é mínima. A parte não incorporada ao clínquer nem emitida à atmosfera cola-se ao pó e retorna ao sistema.

Como a volatilidade relativa desses metais é baixa, a taxa de emissão específica é também baixa. Se não incrementam a concentração no ciclo externo, a emissão depende não da volatilidade mas essencialmente da quantidade de material particulado emitido. De fato, os valores máximos listados na Tabela 6 foram medidos para taxas de até cerca de 100mg/Nm³ de material particulado. Abaixo de 50mg/Nm³, as emissões corresponderam aos menores valores indicados.

SPRUNG (1985) fornece valores de alimentação de chumbo e zinco em fornos de cimento sem e com uso de corretivos e resíduos (Tabela 7). Resultados de balanços de massa desses dois elementos em fornos com pré-aquecedor de ciclones são apresentados na Tabela 8 (Pb) e Tabela 9 (Zn).

Tabela 7. Alimentação de chumbo (Pb) e zinco (Zn) em fornos de cimento pelas matérias-primas, combustíveis e resíduos (resultado de 32 balanços de massa) (SPRUNG, 1985)

Alimentação	Pb		Zn	
	Intervalo	Média	Intervalo	Média
	ppm			
Sem corretivos nem resíduos	4 - 29	14	32 - 90	52
Com corretivos e/ou resíduos	4 - 109	35	47 - 543	205

Tabela 8. Chumbo (Pb) em clínquer e pó do precipitador eletrostático e material particulado com e sem (em parênteses) uso de resíduos (SPRUNG, 1985)

	16 (Pb) fornos com pré-aquecedores de ciclones			
	Pb incorporado			
	Intervalo	Média	Intervalo	Média
	ppm		% do balanço total	
Clínquer	6,4 – 105,0	19,4 (14,3)	72 – 96	85 (86)
Precipitador eletrostático	0,4 – 31,0	3,3 (1,7)	2 - 22	8 (8)
Material particulado	0,001 – 0,032	0,014 (0,015)	0,0 – 0,2	0,05

Tabela 9. Zn em clínquer, pó do precipitador eletrostático e material particulado com e sem (em parênteses) uso de resíduos (SPRUNG, 1985)

	17 fornos com pré-aquecedores de ciclones			
	Zn incorporado			
	Intervalo	Média	Intervalo	Média
	ppm		% do balanço total	
Clínquer	29,0 - 531,0	113,7 (45,7)	74 – 99	87 (86)
Precipitador eletrostático	1,9 – 13,0	5,0 (4,4)	1 - 19	7 (8)
Material particulado	0,003 – 0.073	0,022 (0,026)	0,0 – 0,2	0,02

Os desvios de valores de chumbo e zinco dependem dos teores nos depósitos e nas proporções do combustível utilizadas. As matérias-primas respondem por mais de 80% da entrada desses dois elementos. O uso de resíduos aumenta em mais do dobro a média de entrada de chumbo e aproximadamente quatro vezes a de zinco. Neste caso específico, o aumento de zinco está ligado à queima de pneus, cujos teores atingem de 1,2% a 2,6% deste elemento.

Das Tabelas 8 e 9 segue que zinco fica incorporado ao clínquer em média de 86%-87% e chumbo, varia de 72% a 96%, com média de 85%. Embora SPRUNG (1985) tenha verificado maior espalhamento nos dados de chumbo do que nos de zinco, foi possível observar que, com o uso de resíduos, as concentrações de entrada de ambos no forno aumentaram, e os teores absolutos desses elementos no clínquer ficaram proporcionalmente mais altos. O grau de incorporação no intervalo de concentrações investigado não varia significativamente em função da entrada dos elementos.

Cerca de 8% de zinco e 8% de chumbo ficam incorporados ao pó do precipitador eletrostático. Apesar da alimentação de chumbo ter sido menor do que a de zinco por

um fator de 4 para 6 (Tabela 7), os valores de material particulado mostraram aproximadamente a mesma magnitude, indicando maior volatilidade de chumbo em relação a zinco.

As Figuras 19 e 20 ilustram balanços de massa para chumbo e zinco de um forno com pré-aquecedor de ciclones em operação com utilização de resíduos.

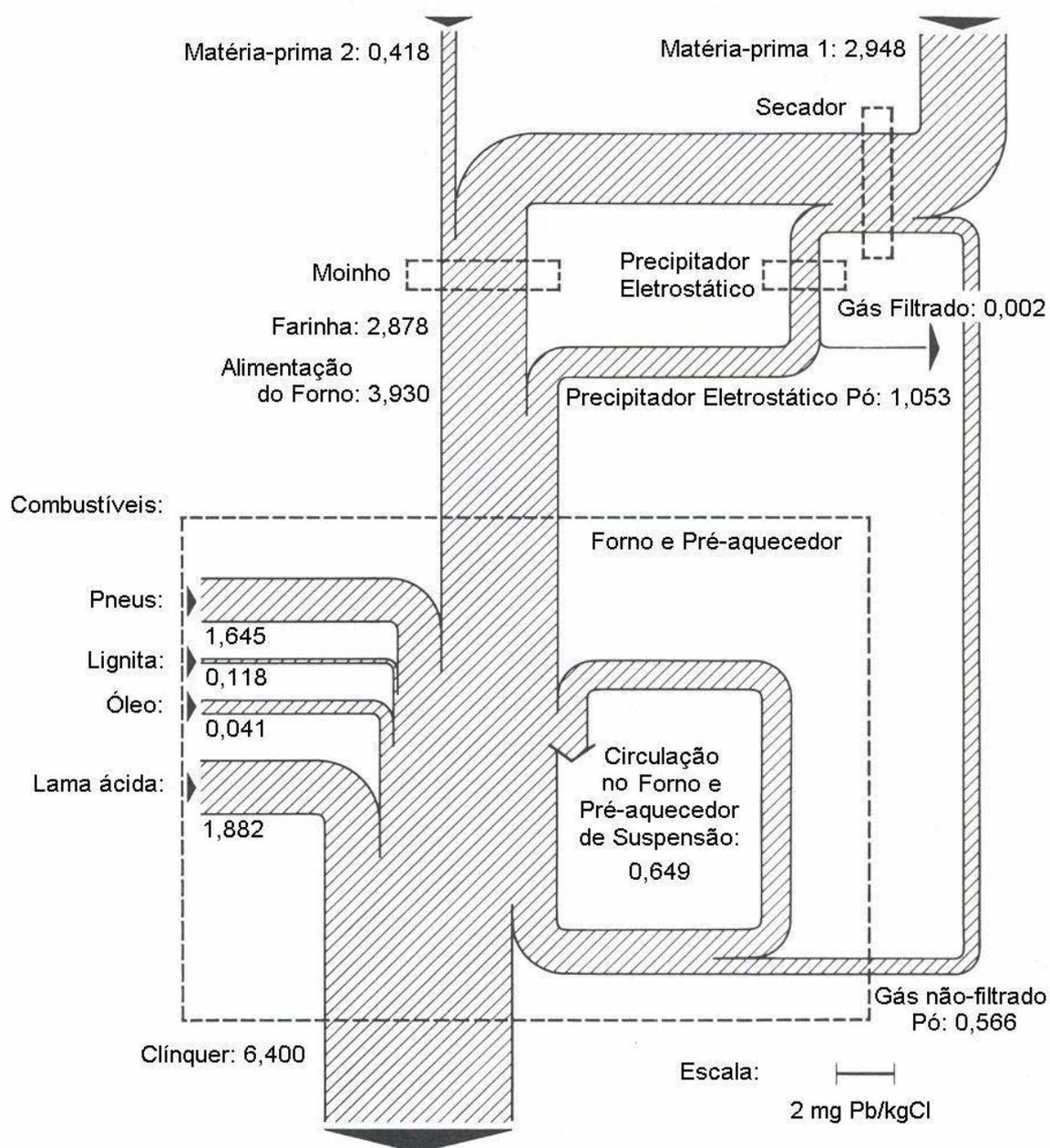


Figura 19. Balanço de massa de chumbo (Pb) em forno com pré-aquecedor de ciclones em operação com introdução de resíduos (SPRUNG, 1985)

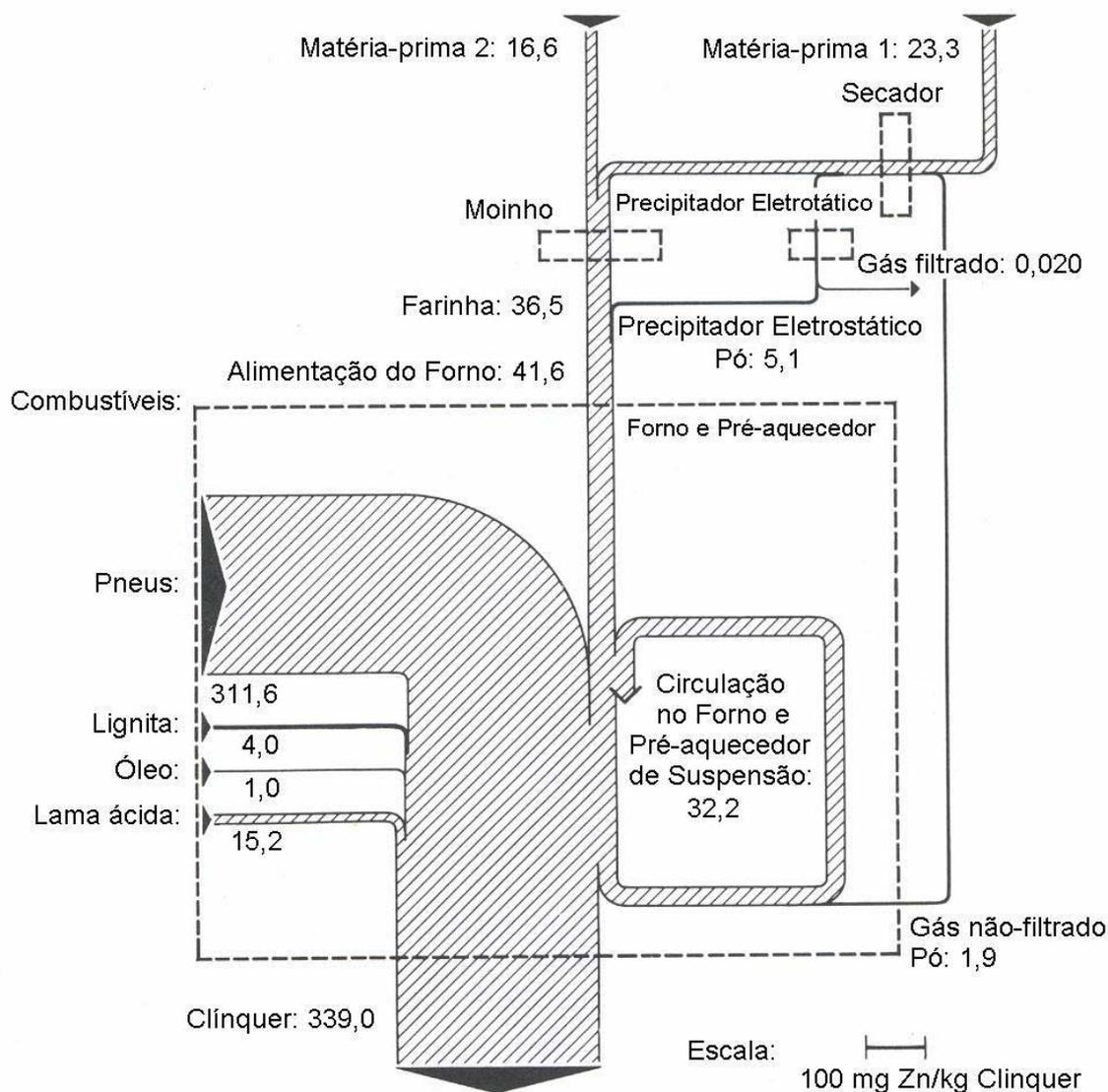


Figura 20. Balanço de massa de zinco (Zn) em forno com pré-aquecedor de ciclones em operação com introdução de resíduos (SPRUNG, 1985)

KIRCHNER (1985) analisou resultados de 14 balanços de massa de cádmio em seis fornos com pré-aquecedor de ciclones. Do total que entra no sistema forno, entre 74% e 88% incorpora-se ao clínquer e 5% a 20%, no pó do precipitador eletrostático. A emissão como material particulado não é mais do que 0,2% do balanço. Daí infere-se que, *em fornos com pré-aquecedor*, cádmio comporta-se como elemento de baixa volatilidade, similar ao que acontece com zinco, com o qual tem afinidades químicas.

KIRCHNER (1985) e SPRUNG (1985) verificaram que a alta volatilidade de cádmio é reduzida pela formação de compostos (óxido de cádmio, fluoreto de cádmio e sulfato de cádmio), no início predominantemente gasosos, que são carregados com o gás e condensam-se na região da entrada do forno. Os produtos de condensação

extremamente finos são retidos na nuvem do material de alimentação nos ciclones do pré-aquecedor. Reciclados dentro do forno, reagem com outras substâncias contidas no combustível, e são, então, na maior parte, descarregados do sistema com o clínquer. A forma como cádmio é incorporado ao clínquer não é, no entanto, conhecida, porém, em função da incorporação, nenhum ciclo apreciável, interno ou externo, chegou a se desenvolver.

O comportamento de tálio também foi investigado por KIRCHNER (1987) e SPRUNG (1985). Compostos de tálio presentes nos materiais de entrada convertem-se em halogênios de tálio altamente voláteis. Esses são transportados com o gás a partes mais frias do pré-aquecedor, onde se condensam sobre o pó do forno e partículas do material de alimentação. Após condensação, tálio é quase que totalmente concentrado nas partículas de pó.

Fornos com pré-aquecedores de ciclones funcionam como barreira efetiva para tálio. Há um acúmulo do elemento nos processos cíclicos dentro do sistema. Em virtude do tempo de operação do forno, medidas operacionais podem ser necessárias para interromper parcial ou completamente esses ciclos. Neste caso, seria suficiente interromper apenas o ciclo externo, através do descarte do pó coletado no precipitador eletrostático.

As Figuras 21 e 22 mostram balanços de massa para cádmio e tálio, respectivamente.

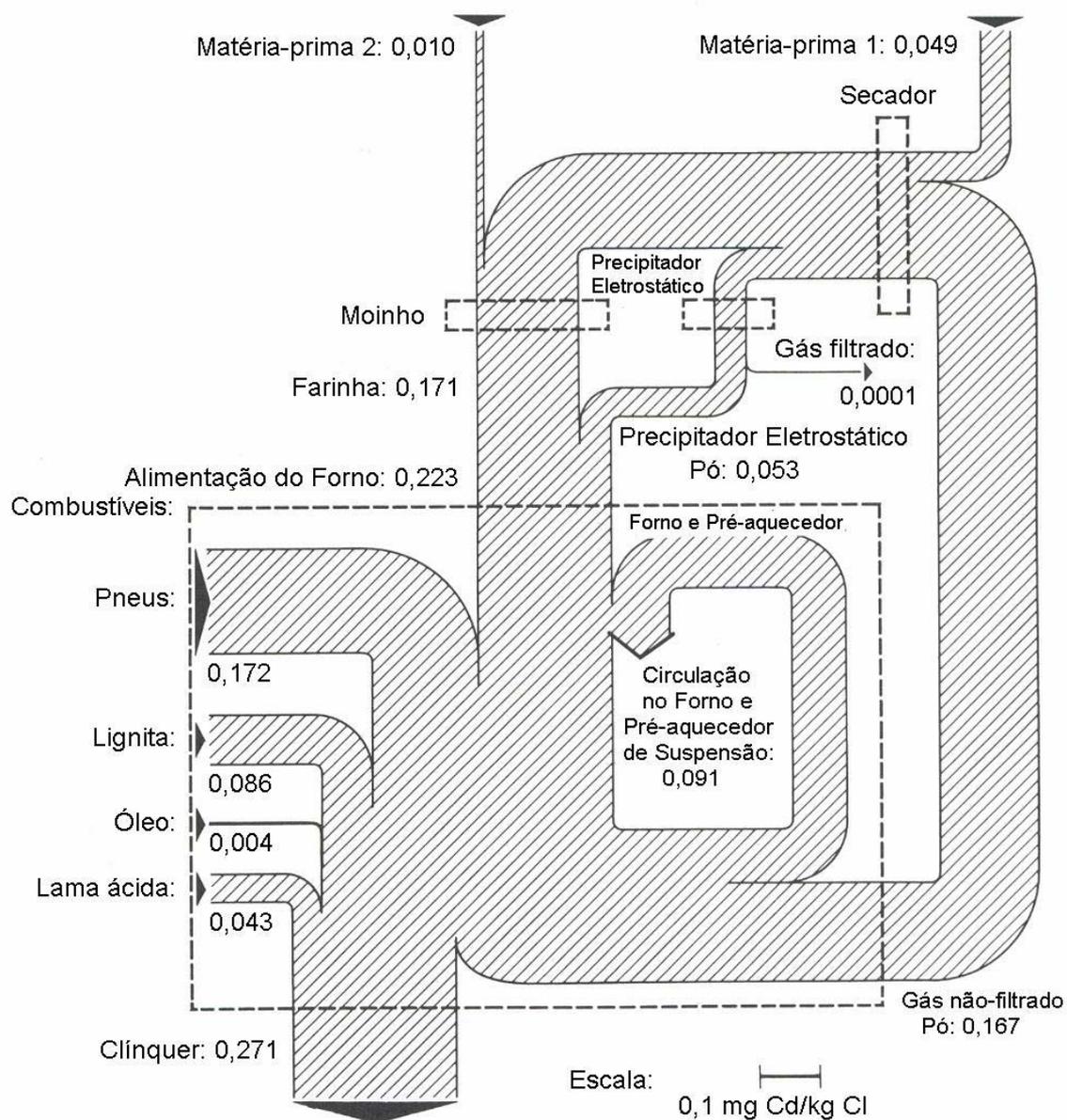


Figura 21. Balanço de massa de cádmio (Cd) em forno com pré-aquecedor de ciclones em operação com introdução de resíduos (SPRUNG, 1985)

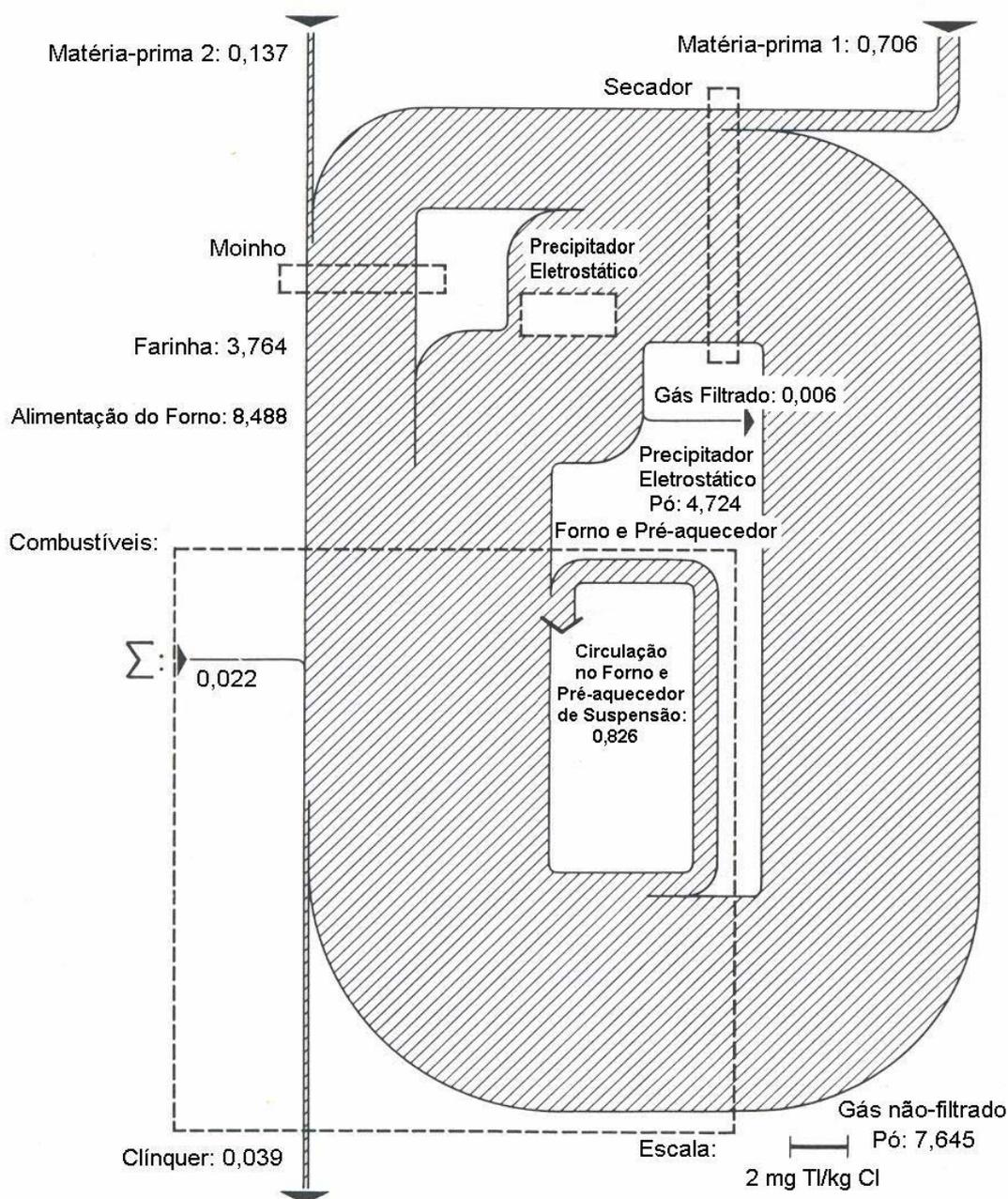


Figura 22. Balanço de massa de tálio (TI) em forno com pré-aquecedor de ciclones em operação com introdução de resíduos (SPRUNG, 1985)

Balanços de massa mostram que, sob as condições do processo de clínquerização, arsênio, berilo, cromo, níquel, vanádio e zinco comportam-se de maneira similar aos elementos maiores principais cálcio, silício, alumínio, ferro e magnésio, apenas apresentando volatilidade relativamente mais alta. Esses metais incorporam-se predominantemente ao clínquer portland e, em menor escala, ao pó circulante no sistema forno. Desta forma, a emissão em material particulado é mínima.

Cloro apresenta volatilidade muito alta, dando origem a processos cíclicos, em que as concentrações tornam-se cada vez maiores com o passar do tempo. Para uma operação eficiente, MOIR e GLASSER (1992) recomendam que, em sistemas com pré-aquecedor de ciclones, a entrada de cloro seja menor que 0,03%, e com pré-calcinador, 0,04%. Maiores concentrações podem ser toleradas se uma proporção dos gases do forno for retirada do sistema, mas isto acarreta maior consumo de combustível. Níveis médios de cloro retidos no clínquer são invariavelmente menores que 0,03%.

A incorporação de elementos traços aos minerais do clínquer portland ocorre através do fenômeno de solução sólida, abordado a seguir, e será tanto maior quanto menor a volatilidade de um determinado elemento.

6. Mineralogia do clínquer portland

Embora seja material sintético, o clínquer portland pode ser visto como um tipo de rocha resultante de um processo metamórfico termal em sistema fechado e ambiente oxidante, agindo sobre um pacote de calcário e argila. O interior do forno, no entanto, não representa um sistema estático. Ao aporte de calor estão associados parâmetros termodinâmicos do processo, como a rotação do cilindro; o fluxo da carga, motivado pela inclinação do forno, em direção à saída para o resfriador; o contato íntimo e turbulento do material com os gases quentes em contracorrente, com transferência de calor e formação de um perfil de temperaturas ao longo do forno, com pressão parcial de CO_2 .

Dentro deste sistema, uma série de reações em estado sólido, na presença de uma fase líquida, originarão o clínquer portland, na forma de nódulos, apresentando estrutura maciça e porosa, textura granoblástica e assembléia mineralógica totalmente modificada, composta principalmente de dois silicatos cálcicos, alita e belita, em matriz cálcio-aluminática, na qual estão presentes dois minerais designados pelas abreviações C_3A e C_4AF .

Embora CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 perfaçam normalmente 96%-97% da composição do conjunto de matérias-primas utilizadas para a produção de clínquer, as rochas aportam uma extensa gama de outros elementos químicos. Sendo assim, alita, belita, C_3A e C_4AF no clínquer portland industrial, de forma similar aos minerais naturais, não são puros, mostrando consideráveis variações na composição, como resultado de substituições nas estruturas cristalinas de íons ou grupos iônicos por outros íons ou grupos iônicos. Este fenômeno é conhecido como *solução sólida*.

Os minerais do clínquer têm a propriedade de se cristalizarem com mais de um tipo de estrutura, mudando de uma forma a outra em função das alterações de temperatura e também da presença de elementos menores e traços. A solução sólida desempenha, neste mecanismo, papel fundamental na estabilização de polimorfos desses minerais à temperatura ambiente.

Formação do clínquer portland

Módulos químicos

A dosagem do calcário, argila e corretivos para a composição da farinha é definida de acordo com a composição química das matérias-primas disponíveis, através de módulos que relacionam os óxidos dos quatro componentes principais, CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃: Fator de Saturação de Cal (FSC), Módulo de Alumina (MA) e Módulo de Sílica (MS), cujas fórmulas encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10. Módulos químicos utilizados na composição da farinha para produção de clínquer portland

MÓDULOS QUÍMICOS	$FSC = \frac{CaO \times 100}{2,8SiO_2 + 1,2Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$
	$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$
	$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$

Valores ótimos para FSC encontram-se no intervalo de 88 a 98, MS varia de 2,0 a 3,0, ficando mais freqüentemente entre 2,4 e 2,7, e MA situa-se, em geral, entre 1,2 e 3,2, variando de maneira geral em intervalo mais restrito, entre 1,4 e 1,6 (KIHARA et al., 1983).

Os módulos químicos controlam a proporção dos minerais principais do clínquer, parâmetro fundamental para o desenvolvimento das propriedades do cimento. No entanto, componentes secundários presentes em concentrações mais baixas, como magnésio, sódio, potássio e enxofre e, em concentrações ainda menores, titânio, estrôncio, fósforo e manganês, que respondem por 3%-4% da composição, têm influência significativa no processo de manufatura do clínquer e nas propriedades do cimento. Esses elementos podem reduzir a temperatura de formação do líquido inicial, diminuir ou aumentar a viscosidade e alterar a tensão superficial do líquido, e desta forma estabilizar formas polimórficas, afetar a reatividade entre os sólidos, a nodulização, e a relação densidade/porosidade do clínquer (MOIR e GLASSER, 1992).

Reações de clinquerização

No processo de clinquerização, os constituintes principais da farinha formam as fases minerais complexas existentes no clínquer, alita ou silicato tricálcico (Ca_3SiO_5 ou $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), belita ou silicato dicálcico (Ca_2SiO_4 ou $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ou $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), e aluminoferrito tetracálcico ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ ou $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). A esses minerais são atribuídas as respectivas abreviações C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF , respectivamente, sendo C = Ca, S = Si, A = Al e F = Fe. As abreviações representam, em tese, os compostos em sua fórmula pura.

As temperaturas disponíveis no processo não são suficientemente altas para levar todo o material ao estado líquido; as reações, portanto, ocorrem entre sólidos e líquidos, e mesmo entre sólidos adjacentes. A velocidade das reações é fortemente influenciada pelas mudanças de estado dos sólidos ao longo do perfil de temperaturas e pelas condições de estabilidade dos retículos cristalinos (BOGUE, 1947).

As principais reações envolvidas na clinquerização se desenvolvem no sistema forno aproximadamente segundo os seguintes intervalos de temperatura (WOLTER, 1985):

⇒ até 700°C:

- desidroxilação dos argilominerais, associada a modificações e transformações estruturais e aumento da atividade de superfície;
- transformação de quartzo α em quartzo β .

⇒ 700 - 900°C:

- calcinação do carbonato (CaCO_3);
- reação parcial do CaO liberado com alumina e óxido de ferro formando aluminatos e ferroaluminatos cálcicos ($\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ e C_{12}A_7), e com a parte ativa da sílica formando belita (C_2S);
- conversão de quartzo β em cristobalita.

⇒ 900 - 1200°C:

- combinação da sílica remanescente com CaO para formação de belita;
- conversão dos aluminatos e ferroaluminatos em C_3A e C_4AF .

⇒ 1250 - 1350°C:

- fusão dos aluminatos e ferroaluminatos cálcicos;

- início da cristalização de alita (C_3S) a partir de belita (C_2S) e CaO não-combinado (cal livre).

⇒ Acima de $1350^{\circ}C$:

- Recristalização e desenvolvimento dos cristais de alita (C_3S) e belita (C_2S) na presença de fase líquida.

Os módulos químicos estão diretamente correlacionados às reações de clínquerização (KIHARA et al., 1983). FSC indica a proporção C_3S/C_2S potencial do clínquer. MS controla a quantidade de fase líquida e permite avaliar a proporção de silicatos cálcicos ($C_3S + C_2S$) em relação aos aluminatos e ferroaluminatos cálcicos ($C_3A + C_4AF$) que compõem a fase intersticial. MA controla a composição e viscosidade da fase líquida, com grande influência na temperatura de clínquerização e no processo de granulação do clínquer, retratando a proporção C_3A/C_4AF .

A Figura 23 ilustra o desenvolvimento das reações de clínquerização no forno rotativo, e as Figuras 24 e 25 mostram as variações no perfil decorrentes da introdução no sistema de um pré-aquecedor de ciclones e de um pré-calcinador, respectivamente (WOLTER, 1985).

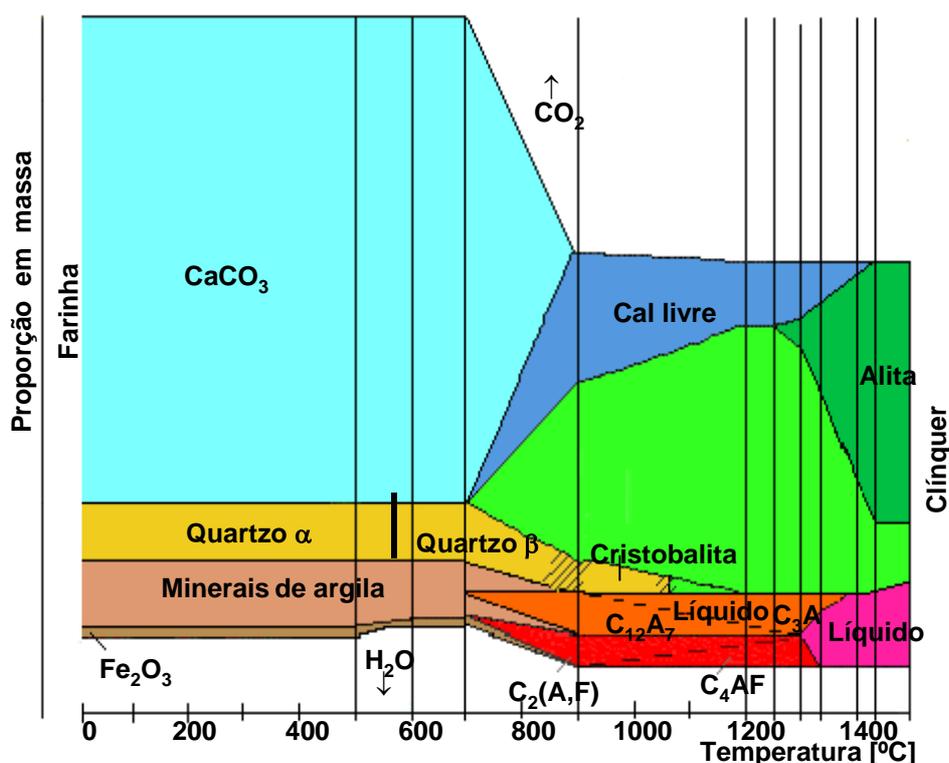


Figura 23. Reações de fase em farinha industrial para produção de cimento em função da temperatura (WOLTER, 1985)

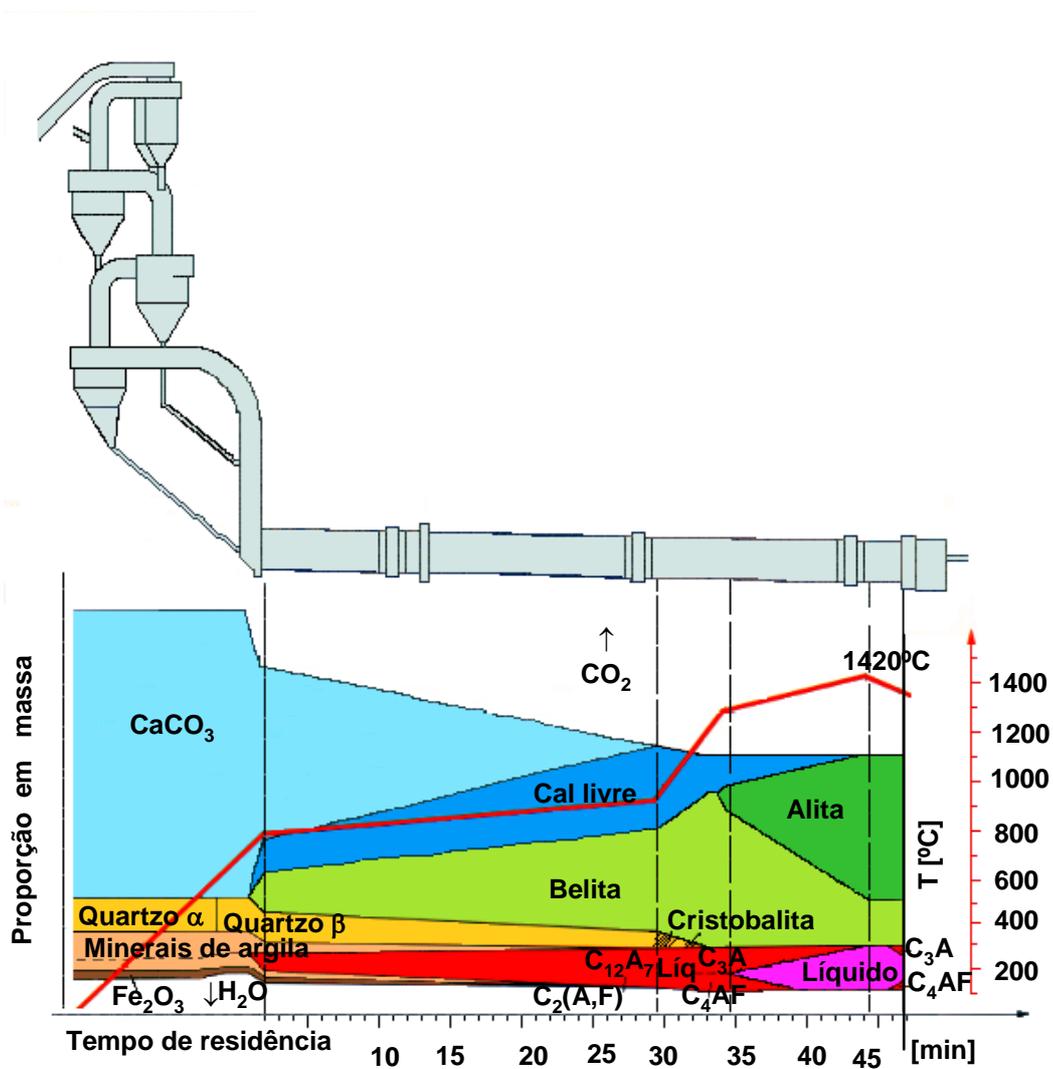


Figura 24. Reações de fase em sistema forno com pré-aquecedor (WOLTER, 1985)

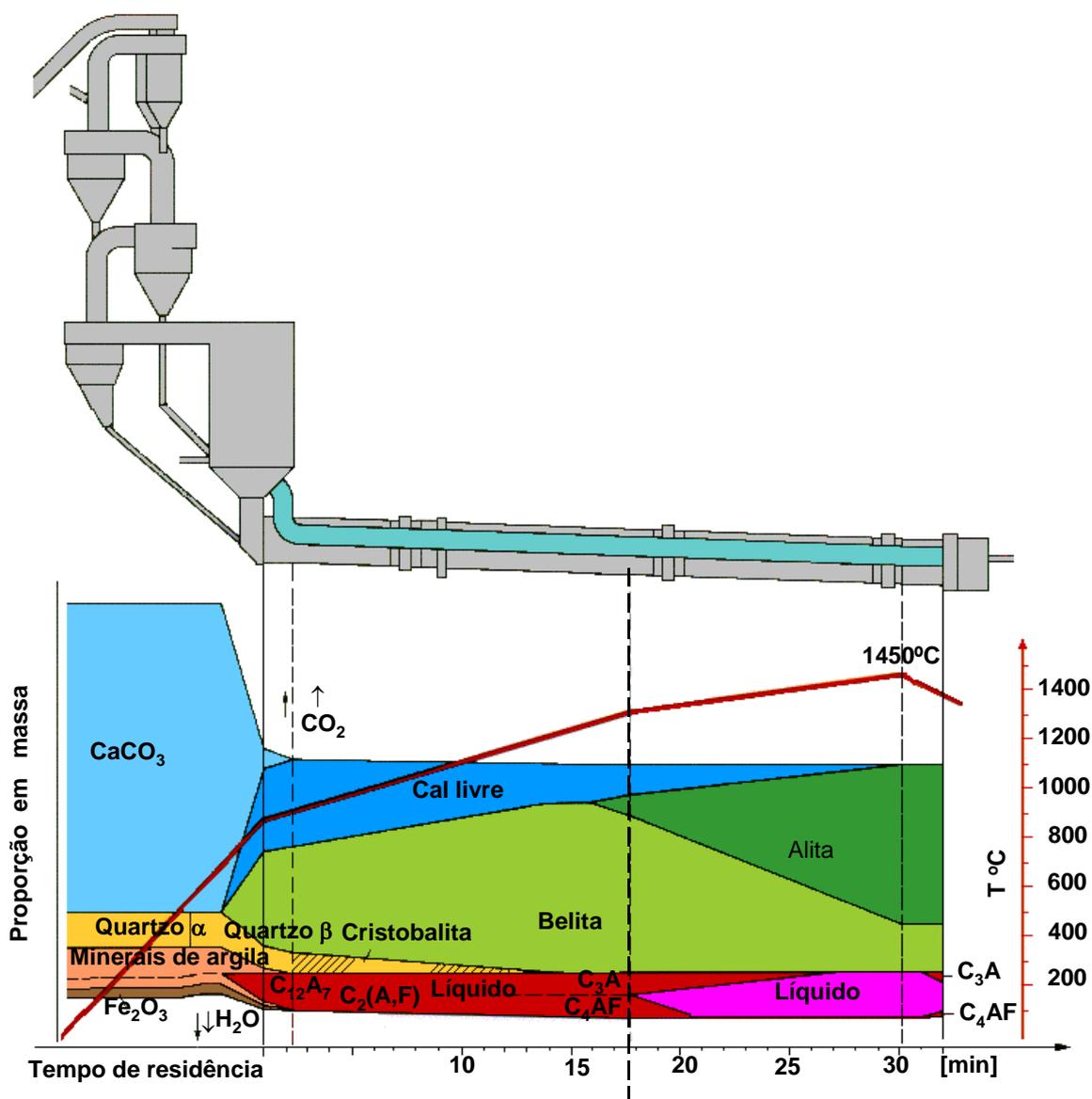


Figura 25. Reações de fase em sistema forno com pré-aquecedor e pré-calcinador (WOLTER, 1985)

A Tabela 11 apresenta a concentração aproximada de elementos maiores e menores (em óxidos) e de alguns elementos traços (ppm) no clínquer portland. Os teores de elementos traços são função das características e composição das matérias-primas e dos tipos de combustível utilizados, como, por exemplo, óleo, carvão mineral, coque de petróleo e resíduos industriais.

Tabela 11. Composição química aproximada do clínquer portland

Óxidos de elementos maiores e menores (%) (DUDA, 1985)		Elementos traços (ppm) (GHOSH e YADAV, 1996)		Óxidos de elementos traços (ppm) (BATTY, 1995)	
CaO	58-67%	Cl	30-80		
SiO ₂	16-26%	Zn	280-590		
Al ₂ O ₃	4-8%	Cr	24-100	Cr ₂ O ₃	103
Fe ₂ O ₃	2-5%	F	310-440		
MgO	1-5%	Cd	1-28	CdO	0,5
Mn ₂ O ₃	0-3%	As	17-25	As ₂ O ₃	56
TiO ₂	0-0,5%	V	24-33	V ₂ O ₅	100
K ₂ O+Na ₂ O	0-1%	Pb	81-174	PbO	16
SO ₃	0,1-2,5%	Cu	70-180	CuO	55
P ₂ O ₅	0-1,5%	Hg	119-148		
Perda ao fogo	0,5-3%	Sb	24-36		
				Tl ₂ O	0,3
				SrO, BaO	900

Solução sólida

A capacidade dos compostos de clínquer de distribuir em seus retículos cristalinos as várias e inúmeras impurezas provenientes das matérias-primas, está relacionada ao isomorfismo dos minerais (BOIKOVA, 1986). Grupos de minerais isomórficos ou isoestruturais são aqueles cujos centros dos átomos constituintes ocupam posições geometricamente similares, independente do tamanho dos átomos ou das dimensões absolutas da estrutura. Os minerais estão relacionados um ao outro pela estrutura análoga, geralmente tendo um ânion comum e freqüentemente apresentando extensa substituição iônica.

Cálcio, silício, alumínio e ferro são os principais elementos estruturais dos minerais de clínquer, assim como os dos minerais naturais formadores de rochas mais comuns. Esses elementos são, comparativamente a outros elementos da tabela periódica, os que apresentam maior facilidade de realizar substituições isomórficas, o que se explica pelas propriedades químicas similares a de outros átomos. A família de elementos isomorfos com cálcio (elementos de transição) é a mais numerosa, seguida daquelas com alumínio, ferro e silício.

Essas substituições isomórficas ocorrem através do fenômeno de solução sólida, em que uma ou várias posições atômicas específicas de uma estrutura mineral são ocupadas em proporções variadas por dois ou mais elementos ou grupos de elementos químicos diferentes. Os principais fatores que determinam a quantidade de solução

sólida em uma estrutura cristalina (KLEIN e HURLBUT JR., 1999) são os tamanhos e cargas dos íons envolvidos na substituição, e a temperatura na qual se dá a substituição.

A proporção de substituição é tanto maior quanto menor a diferença de tamanho entre os íons. Diferença menor do que cerca de 15% possibilita ampla taxa de substituição. Entre 15% e 30%, a substituição é limitada, e se for maior que 30%, rara. Em relação às cargas, se são as mesmas, como em Mg^{2+} e Fe^{2+} , a estrutura permanece eletricamente neutra. Se as cargas não são as mesmas, como no caso de Al^{3+} substituindo Si^{4+} , outras substituições iônicas adicionais devem ocorrer para manter neutralidade eletrostática geral.

Há, em geral, maior tolerância para substituições iônicas a temperaturas mais elevadas, as vibrações térmicas da estrutura geral são mais intensas e os tamanhos das posições atômicas disponíveis, maiores. Em uma dada estrutura, deve haver maior variabilidade na composição a temperaturas mais altas do que a temperaturas mais baixas.

As soluções sólidas podem ser de substituição, intersticial ou de omissão (KLEIN e HURLBUT JR., 1999):

- ⇒ Substituições catiônicas ou aniônicas simples do tipo $A^+X^- \leftrightarrow B^+Y^-$ (por exemplo, K^+ por Rb^+ e Cl^- por Br^- em KCl), ou em par, representadas por $2A^{2+} \leftrightarrow 1B^{3+} + 1C^+$, com cargas totais iguais dos dois lados, a estrutura permanecendo neutra (por exemplo, a série dos feldspatos plagioclásios $Na^{1+}Si^{4+} \leftrightarrow Ca^{2+}Al^{3+}$).
- ⇒ Intersticial, ocupando interstícios ou vazios entre átomos, ou íons ou grupos iônicos de uma estrutura cristalina (por exemplo, berilo $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, em que $Si^{4+} \leftrightarrow Be^{2+} + 2R^+$ e $Si^{4+} \leftrightarrow Al^{3+} + R^+$, em que R representa K^+ , Rb^+ ou Cs^+).
- ⇒ De omissão, quando um cátion de carga mais alta substitui dois ou mais outros cátions para balanço de carga, a substituição pode ocorrer somente em uma posição atômica, deixando outras posições vazias ou omitidas (por exemplo, substituição de K^+ por Pb^{2+} em microclínio $KAlSi_3O_8$, $K^+ + K^+ \leftrightarrow Pb^{2+} + \square$, criando vacância no retículo \square).

Um íon estranho introduzido no retículo cristalino de um mineral puro substituindo um átomo ou entrando em vacâncias nas celas do retículo, cria uma distorção local, cuja

intensidade depende da natureza e proporção dos íons substitutos. A energia do retículo é modificada e, assim, ou estabiliza um dos polimorfos a temperatura ambiente ou origina uma nova estrutura. Entre os minerais de clínquer, a belita e o aluminato tricálcico são os que mais sofrem distorções da estrutura devido à presença de elementos menores e traços (REGOURD e GUINIER, 1976).

O retículo cristalino de cada um dos minerais do clínquer apresenta capacidade limitada de incorporação de elementos traços devido às peculiaridades de sua estrutura atômica. A maior quantidade de elementos traços é concentrada em C_3A e C_4AF , sendo C_2S e especialmente C_3S menos capazes de incorporar impurezas.

A Tabela 12 apresenta a composição de alita, belita, C_3A e C_4AF de um clínquer portland comum com 1,65% MgO, 3,1% Fe_2O_3 e $SO_3/(K_2O + Na_2O) < 1,0$.

Tabela 12. Composições típicas (recalculadas a 100%) de fases minerais em clínquer portland (TAYLOR, 1998)

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Alita *	0,1	1,1	1,0	25,2	0,1	0,1	0,1	71,6	0,0	0,0	0,7
Belita *	0,1	0,5	2,1	31,5	0,1	0,2	0,9	63,5	0,2	0,0	0,9
C_3A cúbico *	1,0	1,4	31,3	3,7	0,0	0,0	0,7	56,6	0,2	0,0	5,1
C_4AF *	0,1	3,0	21,9	3,6	0,0	0,0	0,2	47,5	1,6	0,7	21,4
C_3A ortorrômbico **	0,6	1,2	28,9	4,3	0,0	0,0	4,0	53,9	0,5	0,0	6,6

* Valores típicos para um clínquer portland comum com 1,65% MgO, 3,1% Fe_2O_3 e $SO_3/(K_2O + Na_2O) < 1,0$. Para clínqueres fora destas condições, as composições das fases podem diferir das da tabela.

** Forma ortorrômbica presente em clínqueres ricos em álcalis. A relação Na/K varia com a do clínquer.

A Tabela 13 apresenta as relações atômicas correspondentes à composição da Tabela 12, alocando os átomos às possíveis posições que ocupam na estrutura cristalina.

Tabela 13. Relações atômicas para as fases do clínquer portland, calculadas a partir das composições da Tabela 12 (TAYLOR, 1998)

	K	Na	Ca	Mg	Mn	Ti	Fe	Al	Si	P	S	O
Alita *	<1	1	291	6			2	4	96	<1	<1	500
	300			100								
Belita *	3	1	194	2			2	7	90		1	393
	200			100								
C ₃ A cúbico *	4	9	273	9		1	17	166	17			600
	296			200								
C ₄ AF *	1	1	198	17	2	5	62	100	14			500
	200			200								
C ₃ A ortorrômbico **	23	5	265	8		2	23	157	20			600
	303			200								

* Valores típicos para um clínquer portland comum com 1,65% MgO, 3,1% Fe₂O₃ e SO₃/(K₂O + Na₂O) <1,0. Para clínqueres fora destas condições, as composições das fases podem diferir das da tabela.

** Forma ortorrômbica presente em clínqueres ricos em álcalis. A relação Na/K varia com a do clínquer.

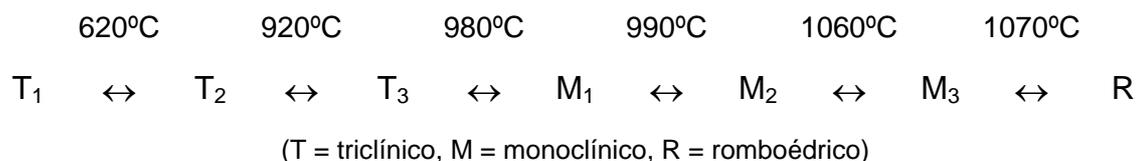
Influência da solução sólida na mineralogia do clínquer portland

Alita

Alita (Ca₃Si₂O₅) é o mineral mais abundante no clínquer, perfazendo de 40% a 70%. Representa uma série de solução sólida do silicato tricálcico impuro.

Com o aumento de temperatura no forno, a alita passa por transições cristal químicas reversíveis dos sistemas cristalinos monoclinico, triclinico e romboédrico. As transformações são do tipo deslocativo. Um deslocamento muito pequeno dos átomos é suficiente para transformar um polimorfo em outro sem quebrar as ligações das coordenações primárias (GUINIER e REGOURD, 1968).

São sete os polimorfos de alita conhecidos:



As estruturas são todas similares no que se refere à posição dos íons Ca^{2+} e O^{2-} e dos átomos de Si, mas difere na orientação dos tetraedros SiO_4^{4-} , que apresentam graus variados de desordem (Figura 26).

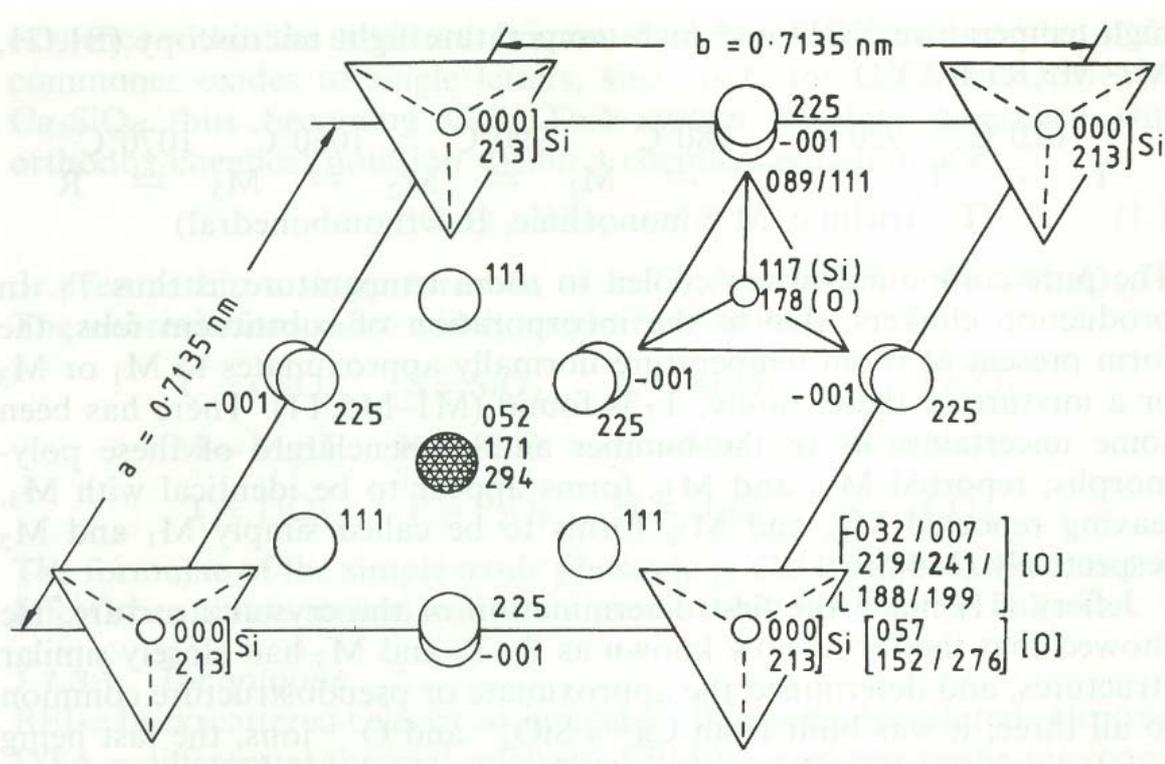


Figura 26. Estrutura cristalina do polimorfo romboédrico de alita (TAYLOR, 1998), mostrando átomos de Ca (círculos abertos grandes), átomos de Si (círculos abertos pequenos), íons de óxido (círculo preenchido) e tetraedro de oxigênio (triângulos). Alturas dos átomos são em milésimos da altura da célula ($c=2,5586\text{nm}$), linhas tracejadas indicam alternativas estatísticas.

As diferenças entre os polimorfos estão relacionadas à coordenação dos íons Ca^{2+} e átomos de O dos tetraedros SiO_4^{4-} . Para cada polimorfo há várias posições cristalográficas distintas de Ca, com coordenações diferentes, influenciadas pela desordem nos tetraedros circunvizinhos. Isso torna a definição dos números de coordenação de Ca um tanto arbitrária em função do comprimento das ligações (TAYLOR, 1998). No entanto, valores médios são 5,66 no polimorfo R, 6,15 em M_3 e 6,21 em T_1 .

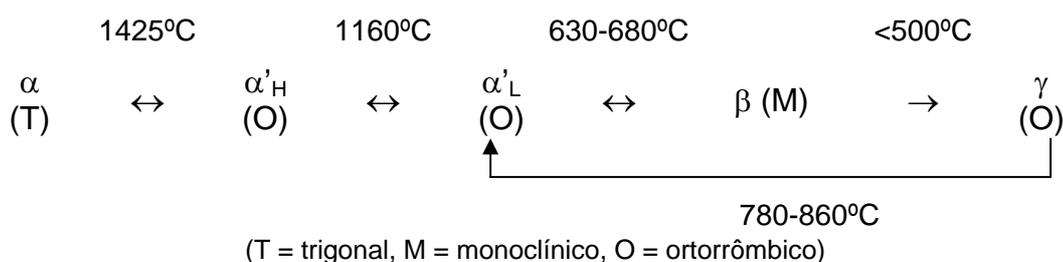
O C_3S puro contém 73,7% CaO e 26,3% SiO_2 . Em clínqueres industriais alitas admitem na estrutura entre 3% e 4% de óxidos em substituição (GHOSH, 1983), sendo as substituições mais significativas as de Ca^{2+} por Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Fe^{3+} , e de Si^{4+} por Al^{3+} , P^{5+} e S^{6+} . Desses, os elementos mais importantes são Mg^{2+} , Al^{3+} , e Fe^{3+} .

HAHN et al. (1969, *in* TAYLOR, 1998) concluíram que Ca^{2+} pode ser parcialmente substituído por Mg^{2+} e que ambos Ca^{2+} e Si^{4+} podem ser substituídos por Al^{3+} e Fe^{3+} em C_3S . O teor máximo de MgO é 2,0% a 1550°C , caindo para 1,5% a 1420°C . Os limites de Al_2O_3 e Fe_2O_3 são 1,0% e 1,1%, respectivamente, porém Al^{3+} e Fe^{3+} competem por espaço, e o limite para um diminui na presença do outro. A incorporação em quantidade suficiente de Mg^{2+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} estabiliza os polimorfos de maior temperatura durante o resfriamento do clínquer.

Alita cristaliza-se a cerca de 1450°C como o polimorfo romboédrico, porém com o resfriamento inverte para formas de temperaturas mais baixas. Cristais pequenos, ricos em substituições, são formados a temperaturas mais altas, e ao resfriarem, invertem para M_3 . Cristais formados a temperaturas mais baixas são maiores e mais pobres em substituições, e podem sofrer transição parcial ou completa a M_1 ou, raramente, a T_2 (MAKI e CHROMÝ, 1978; MAKI e KATO, 1982; MAKI e GOTO, 1982). Resfriamento lento também favorece a transformação de M_3 para M_1 de alita particularmente pobre em substituições (MAKI, 1986).

Belita

Belita (Ca_2SiO_4) é uma série de solução sólida do silicato dicálcico impuro, geralmente denominada C_2S . Apresenta cinco polimorfos (REGOURD e GUINIER, 1976):



Os arranjos de íons Ca^{2+} e SiO_4^{4-} são bastante similares nos polimorfos $\alpha, \alpha'_H, \alpha'_L$ e β , mas diferente em γ . Assim como em alita, os polimorfos de mais alta temperatura normalmente não conseguem ser preservados em temperatura ambiente a menos que estabilizados por íons em substituição.

A perda progressiva de simetria do polimorfo α , através de mudanças nas orientações do tetraedro SiO_4^{4-} e pequenos movimentos dos íons Ca^{2+} , dá origem às estruturas α'_H, α'_L e β (Figura 27).

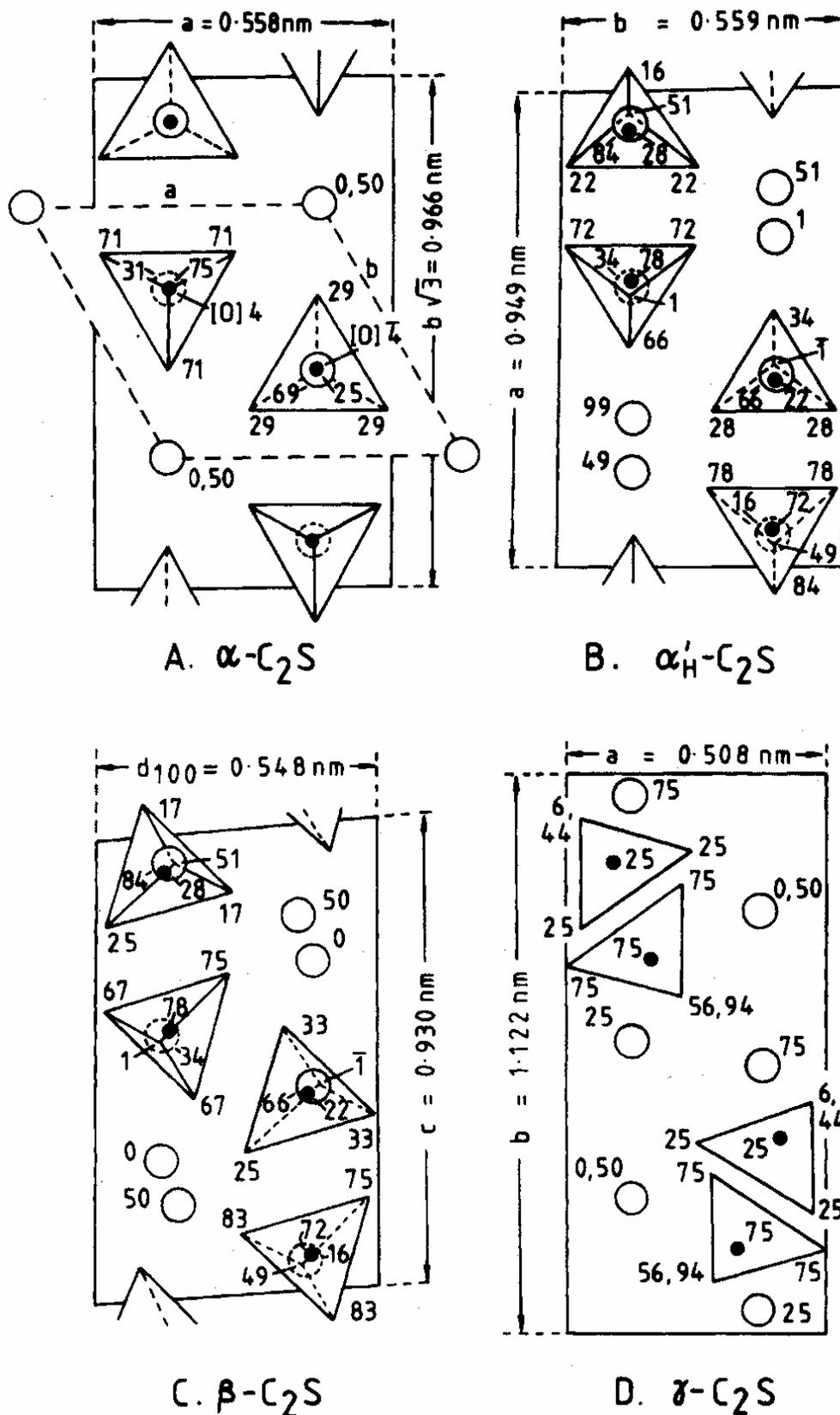


Figura 27. Estrutura cristalina de polimorfos de belita (TAYLOR, 1998). Círculos grandes, abertos representam átomos de Ca, círculos pequenos, fechados, átomos de Si, e triângulos, tetraedros de oxigênio. Alturas dos átomos são dadas em centésimos da altura da célula (0,68 – 0,71nm).

Assim como acontece com alita, a quantidade de substituições necessárias para estabilizar os polimorfos de belita de mais alta temperatura em temperatura ambiente diminui ao longo da seqüência de α para β . Pela mesma razão, os polimorfos de belita diferem na coordenação do íon cálcio; em β , alguns dos íons Ca^{2+} têm 7 átomos de oxigênio, e outros, 8 (JOST et al., 1977, *in* TAYLOR, 1998).

A estrutura cristalina de γ é similar à da olivina, $(\text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{SiO}_4)$ (UCHIKAWA et al., 1984). A cela unitária e os arranjos de íons Ca^{2+} e SiO_4^{4-} guardam similaridades com os outros polimorfos, há uma orientação definida relativa ao material primário, mas as diferenças são grandes (Figura 27). Por causa da grande mudança de volume, belita γ fragmenta-se e pulveriza-se (BARBIER e HIDE, 1985, *in* TAYLOR, 1998).

As transformações polimórficas em belita têm sido relacionadas a taxas de resfriamento (FUKUDA et al., 1997). À temperatura de sinterização do clínquer superior a 1420°C , α é gerado; se a temperatura for inferior a 1420°C , forma-se α' . Durante o resfriamento do clínquer, a aproximadamente 670°C , o polimorfo α se transforma em β metaestável. O resfriamento rápido e as substituições iônicas presentes na belita de clínqueres industriais impedem a inversão para o polimorfo γ hidraulicamente inativo, que poderia ocorrer a um resfriamento lento (KIHARA e UCHIKAWA, 1986).

Em clínqueres industriais, belita está presente predominante ou completamente com a estrutura do polimorfo β (GUINIER e REGOURD, 1968). Belitas típicas contêm 4% a 6% de óxidos em substituição, sendo os principais Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Entre os elementos encontram-se Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Cr^{4+} , Mn^{3+} , P^{5+} e S^{6+} (GHOSH, 1983). Em clínqueres com altos teores de SO_3 , a belita tende a conter alto teor deste elemento; provavelmente através de substituição em par $3\text{Si}^{4+} \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+} + \text{S}^{6+}$ (BONAFOUS et al., 1995, *in* TAYLOR, 1998).

C₃A

O aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) cristaliza-se no sistema cúbico e não exhibe polimorfismo. A estrutura cristalina é constituída de íons Ca^{2+} e anéis de seis tetraedros AlO_4 , de fórmula $\text{Al}_6\text{O}_{18}^{18-}$ (MONDAL e JEFFERY, 1975, *in* TAYLOR, 1998). Esses anéis estão plissados de forma que os átomos de alumínio se posicionam próximos a seis dos cantos de um cubo (Figura 28). A coordenação daqueles próximos aos cantos é octaédrica, enquanto a dos localizados no centro é irregular, com 5 ou 6 oxigênios.

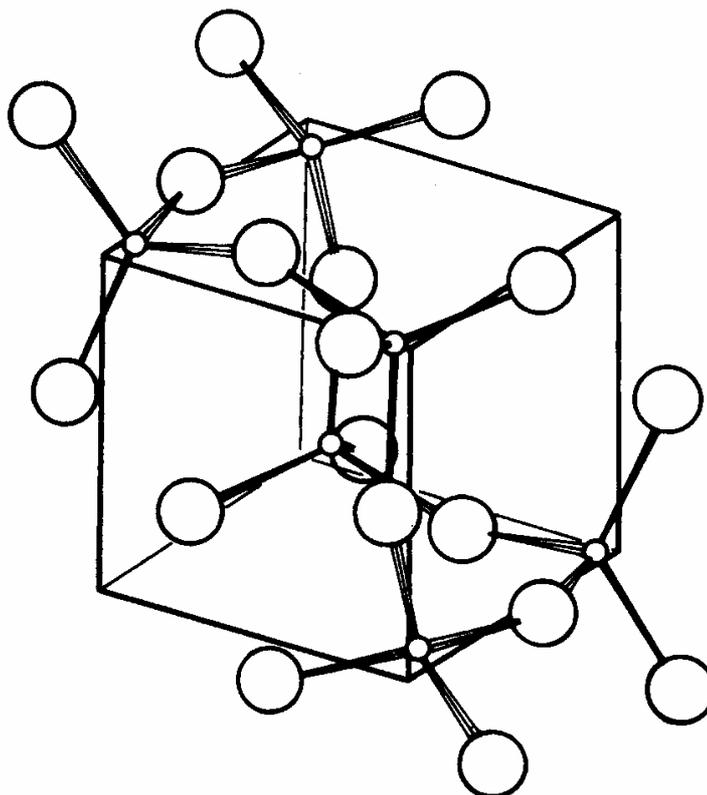


Figura 28. Anel de Al_6O_{18} na estrutura do C_3A (TAYLOR, 1998), mostrando as situações dos átomos de Al próximos aos cantos de um cubo.

C_3A puro contém 62,3% CaO e 37,7% Al_2O_3 . Proporções consideráveis de substituições de ambos cálcio e alumínio podem ocorrer com Fe^{3+} , Mg^{2+} , Si^{4+} , Na^+ e K^+ .

O C_3A incorpora Na^+ em substituição a Ca^{2+} , com inclusão de um segundo íon Na^+ em uma vacância, originando solução sólida de fórmula geral $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{3-x}\text{Al}_2\text{O}_6$ (REGOURD e GUINIER, 1976). A substituição ocorre sem mudança na estrutura cúbica até um limite de aproximadamente 1% de equivalente alcalino ($\text{Na}_2\text{O}+0,66 \text{K}_2\text{O}$). Maiores graus de substituição (2 a 4%) levam a mudanças na simetria para uma forma ortorrômbica (O_1), cristalizando álcali-aluminato (REGOURD e GUINIER, 1976). Na ausência de outros elementos, o limite máximo de substituição por Na_2O é de 5,7%. Em clínqueres industriais, a forma cúbica e a ortorrômbica podem ocorrer juntas ou separadas.

LEE et al. (1982) encontraram limites de substituição, sob condições de equilíbrio, de cerca de 2% para SiO_2 e de 3%-4% para Fe_2O_3 , os quais podem ser mais altos em não-equilíbrio. Na presença de Si^{4+} , poucos cátions grandes são necessários para manter o balanço de cargas, restringindo assim a solução sólida da estrutura ortorrômbica para menores teores de Na_2O .

O total de óxidos em substituições em C_3A alcança 13% para a forma cúbica e até 20% para a ortorrômbica (GHOSH, 1983).

C_4AF

A fase ferrítica do clínquer é uma solução sólida no sistema ortorrômbico, de $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$, em que $0 < x < 0,7$. A composição de C_4AF é apenas um ponto da série, com $x=0,5$ (AGGARWAL et al., 1972). Em muitos clínqueres, C_4AF encontra-se intimamente misturado a C_3A , podendo mesmo haver intercrescimento devido à similaridade nos parâmetros de cela dos dois minerais (MAKI, 1974).

A estrutura de C_4AF é uma modificação da estrutura do mineral perovskita ($CaTiO_3$), substituindo Ti por Al e Fe, transformando metade dos octaedros em tetraedros (TAYLOR, 1998). A composição empírica de C_4AF seria $Ca_2M_2T_2O_5$, em que M e T representam cátions tetraédricos e octaédricos, respectivamente. Cada íon Ca^{2+} em C_4AF tem sete íons de oxigênio vizinhos, e os átomos de alumínio e de ferro estão distribuídos entre as coordenações octaédricas e tetraédricas (Figura 29).

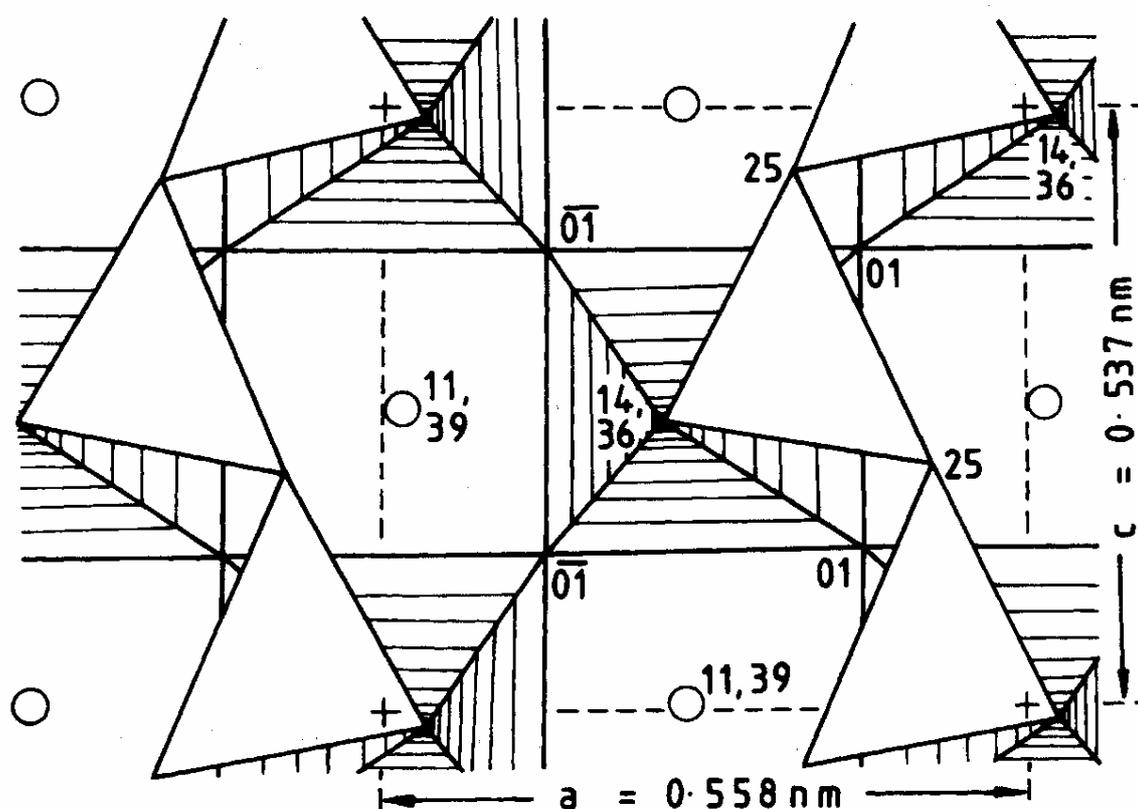


Figura 29. Estrutura cristalina de C_4AF (TAYLOR, 1998), mostrando átomos de Ca (círculos abertos), tetraedros de $(Al, Fe)O_4$ (triângulos) e octaedros de $(Fe, Al)O_6$ (quadros hachurados). Alturas dos átomos são dadas em centésimos da altura da cela ($b=1,452\text{nm}$).

Em clínqueres industriais há pouca ou nenhuma substituição de Ca^{2+} em C_4AF , as substituições estão contidas essencialmente nas coordenações octaédricas e tetraédricas (TAYLOR, 1998). A composição típica difere acentuadamente daquela do C_4AF puro (46,1% CaO , 21,0% Al_2O_3 , 32,9% Fe_2O_3). Contém aproximadamente 10% de óxidos em substituição e é muito mais pobre em Fe_2O_3 . Aproxima-se de $\text{Ca}_2\text{AlFe}_{0,6}\text{Mg}_{0,2}\text{Si}_{0,15}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_5$, derivada de C_4AF por substituição de parte do Fe^{3+} por Mg^{2+} e em quantidade igual por Si^{4+} e Ti^{4+} .

Componentes secundários do clínquer portland

Periclásio (MgO)

MgO entra em solução sólida nos quatro minerais principais de clínquer. O comportamento de MgO é função da temperatura de queima e velocidade de resfriamento (LONG, 1983, *in* TAYLOR, 1998).

O periclásio é formado no clínquer a partir de calcários magnesianos, geralmente quando os teores de MgO ultrapassam 2%, cristalizando-se no sistema cristalino cúbico. Pode também se formar em decorrência da presença de grãos grossos de calcário dolomítico na farinha ou devido à incorporação de refratários cromo-magnesianos no clínquer portland.

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 C_3A e C_4AF 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.

Cal livre

Formada a partir da calcinação dos carbonatos cálcicos, cal livre normalmente deveria reagir completamente com belita para formar alita, porém sua ocorrência na forma de cristais arredondados, de sistema cúbico, é normal no clínquer, servindo de parâmetro para controle das condições de fabricação.

As principais causas da ocorrência de cal livre primária podem ser a queima insuficiente, por um tempo curto ou temperatura baixa de clínquerização; homogeneização insatisfatória das matérias-primas; moagem inadequada do calcário e a um fator de saturação alto da farinha (BATTAGIN, 1983).

Pode ocorrer geração de cal livre secundária no clínquer portland como resultado da decomposição de alita, que pode ocorrer sob condições lentas do resfriamento, ou ainda, em decorrência da desestabilização provocada pela substituição em solução sólida de determinados elementos menores ou traços.

Sulfatos alcalinos

Sulfatos alcalinos sódicos e potássicos ocorrem em várias formas de cristais dos sistemas hexagonal e ortorrômbico, sendo os principais descritos na literatura (CAMPBELL, 1999) arcanita (K_2SO_4), que pode acomodar Na_2SO_4 e $CaSO_4$ em solução sólida, aphotitalita ($Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$). Clínqueres relativamente ricos em K_2O e SO_3 podem conter cálcio langbeinita ($2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$), e aqueles ricos em SO_3 (acima de 2%), anidrita ($CaSO_4$). O enxofre para a formação desses minerais deriva das matérias-primas, mas as maiores fontes são sobretudo os combustíveis.

Por serem fases tardias, sulfatos alcalinos geralmente ocorrem preenchendo vazios ou microfissuras na alita, recobrando a superfície dos cristais silicáticos ou a borda dos poros do clínquer.

7. Influência dos elementos traços no processo e desempenho do cimento

Calcário, argila e corretivos, como minério de ferro e bauxita, e combustíveis como óleos, carvão e coque de petróleo, contêm uma gama extensa de elementos em níveis traços, às vezes em teores consideráveis, inclusive percentuais (Tabelas 4 e 5).

Os componentes menores podem desempenhar papel importante no desenvolvimento das reações de formação do clínquer portland e nas propriedades do cimento. GLASSER (1988) lista cinco razões porque o comportamento dos elementos menores e traços tem se tornado foco de investigações:

- ⇒ influenciam a reatividade do clínquer e condicionam as principais reações de clínquerização. Onde as influências são favoráveis, é desejável torná-las mais eficientes, onde não são favoráveis, é preciso detectá-las de forma que o componente seja eliminado ou reduzido da composição.
- ⇒ tendem a se concentrar em certas partes do processo. Essas concentrações podem trazer conseqüências boas ou ruins com relação à constituição e propriedades do clínquer.
- ⇒ influenciam as propriedades do cimento durante estocagem e a hidratação inicial com água.
- ⇒ podem influenciar a durabilidade do concreto; por exemplo, a corrosão da armadura do concreto é suscetível ao teor de cloro, e alguns agregados podem desenvolver reações expansivas com o teor de álcalis do clínquer.
- ⇒ podem estar presentes em altas concentrações em resíduos industriais utilizados como matérias-primas ou combustíveis no processo.

De todos os componentes do clínquer, alita é o mineral que tem maior influência no desenvolvimento das resistências mecânicas dos cimentos até a idade de 28 dias. A partir desta idade, a belita passa a exercer maior contribuição. Durante as primeiras semanas, o desempenho da alita depende do conteúdo de C_3A no clínquer, uma vez que C_3A reage rapidamente com água, definindo a trabalhabilidade da pasta e conferindo a resistência inicial do cimento às solicitações mecânicas. O aumento da reatividade do C_3A , no entanto, aumenta a demanda de água no cimento, e provoca

perda acelerada da plasticidade do concreto. C_4AF , por sua vez, embora exista alguma controvérsia sobre seu desempenho, apresenta propriedade hidráulica baixa e tem pouca participação no desempenho mecânico; sua contribuição principal é conferir ao cimento resistência à corrosão química.

Ao entrar em solução sólida nos minerais do clínquer, os elementos menores e traços podem influenciar a atividade hidráulica do cimento segundo três processos principais (MOIR e GLASSER, 1992):

- ⇒ introdução de defeitos ou tensões no retículo cristalino da alita, belita, C_3A e C_4AF ;
- ⇒ estabilização à temperatura ambiente de polimorfos de alta temperatura mais reativos;
- ⇒ desenvolvimento de reações durante o processo de hidratação (por exemplo, recobrimento de partículas de cimento por sais básicos insolúveis).

Entre os elementos, tálio, cádmio e mercúrio, por serem altamente voláteis, concentrando-se nos ciclos internos e externos do forno (SPRUNG et al. 1984; KIRCHNER, 1985), sofrem restrições estritas quanto à sua entrada no sistema. Selênio, telúrio e prata são relativamente voláteis, porém, como sua concentração é extremamente baixa na alimentação do forno, é improvável que tenham qualquer efeito significativo no processo de clínquerização ou nas propriedades do cimento (BHATTY, 1995). Berilo, embora forme óxidos pouco voláteis, os baixos teores em que ocorre no clínquer não permitem medir seus efeitos (SPRUNG et al., 1984). Arsênio e antimônio, sob condições oxidantes, oxidam-se e formam uma série de arsenatos e antimonatos de baixa volatilidade a altas temperaturas, incorporando-se ao clínquer (WEISWEILER et al., 1989). Com relação a estanho, pouco se sabe sobre seu papel no processo de manufatura, embora se presuma que sua presença em teores traços no clínquer não afete as propriedades do cimento (BHATTY, 1995).

Já a presença de outros elementos menores e traços no forno traz conseqüências diretas à cinética das reações, à viscosidade da fase líquida, à cristalização dos constituintes do clínquer, à estabilidade e composição das fases cristalinas e ao desenvolvimento de macro e microestruturas (BUTT e TIMASHEV, 1974).

Essas conseqüências são tanto mais fortes quanto mais altas forem as temperaturas no forno. Na região de baixa temperatura, a difusão de íons entre os componentes da

matéria-prima alterados depende sobretudo da estrutura cristalina. A temperaturas maiores, essa dependência é menor, os minerais estáveis e metaestáveis (CaO, C₂S e outras fases intermediárias) formados nas reações de estado sólido sofrem dissociação, dissolução e recristalização, com forte difusão iônica, dando origem a novas fases cristalinas.

Entre os componentes traços, são os elementos de transição os objetos mais freqüentes de estudo, em função da configuração eletrônica particular que lhes confere um comportamento distinto dos outros elementos, como a possibilidade de existir como óxidos em vários estados de oxidação, e a formação de íons de carga elevada, podendo afetar os mecanismos de substituição (HORNAIN, 1971). Os elementos de transição exercem um efeito marcante no processo de sinterização, na estrutura cristalina e textura dos minerais do clínquer, e nas reações de hidratação (KAKALI et al., 1998).

Os metais de transição têm a habilidade de modificar as propriedades da fase líquida, relacionada à eletronegatividade dos íons (TIMASHEV, 1980). A viscosidade e tensão superficial diminuem à medida que o estado de oxidação dos elementos aumenta, na ordem Cd²⁺>Zn>Ni>Cu>Co>Fe>Mn>Ti>Cr>V>W>Mo⁶⁺, correspondendo também a um enfraquecimento do caráter ácido dos elementos e fortalecimento da ligação metal-oxigênio. Quanto maior a energia da ligação metal-oxigênio, ou maior o potencial iônico do íon, maior é a redução na viscosidade do líquido. As correlações entre esses parâmetros estão representadas na Figura 30.

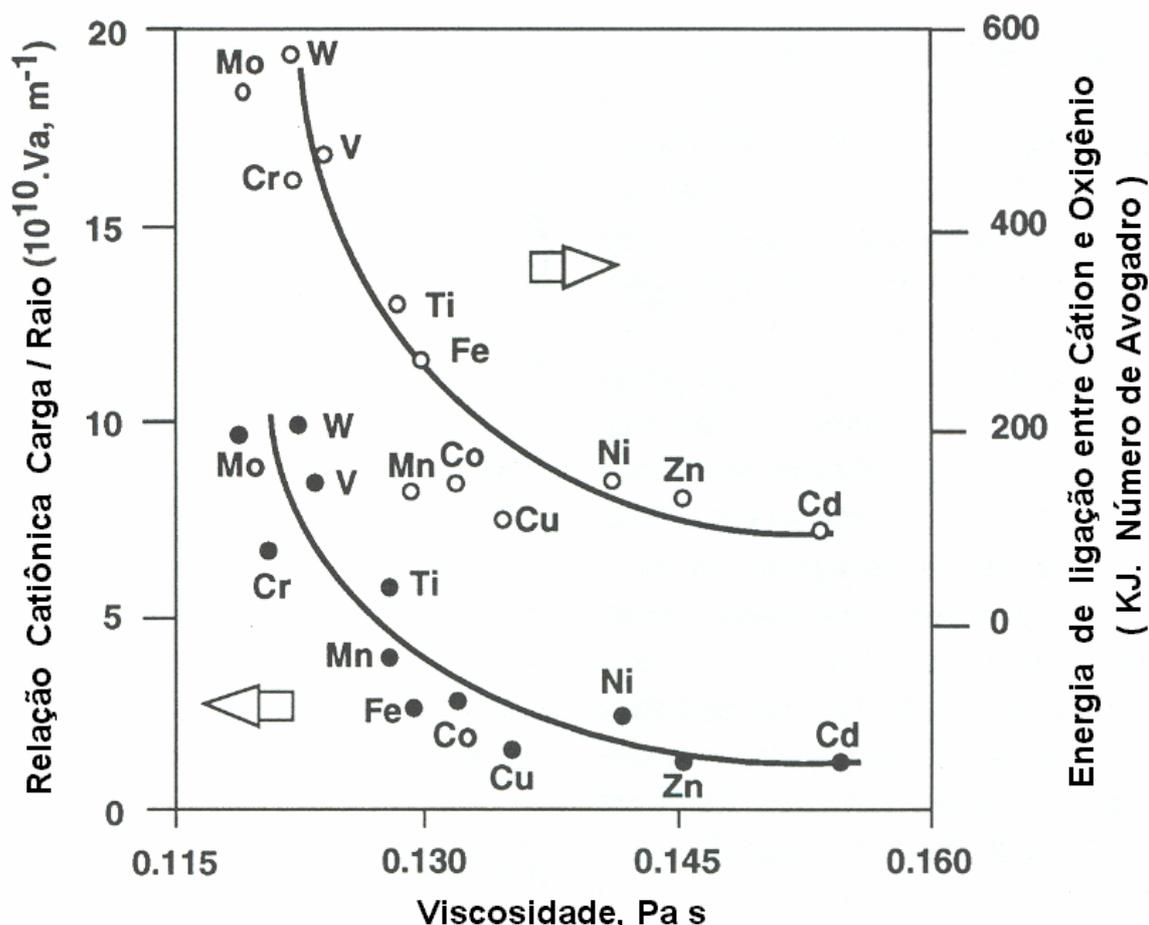


Figura 30. Viscosidade do líquido contra relação catiônica carga/raio (seta \Leftarrow) e contra a energia de ligação entre cátion e oxigênio (seta \Rightarrow) (TIMASHEV, 1980)

O comportamento dos elementos de transição titânio, vanádio, cromo, manganês, cobalto, níquel, cobre e zinco foi investigado em detalhe por HORNAIN (1971) em clínqueres sintéticos, através da adição de 0,5% dos óxidos TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Mn_3O_4 , Co_3O_4 , NiO , CuO e ZnO a uma farinha de produtos puros. Descobriu que V e Cr favorecem o crescimento dos cristais de alita, sendo os elementos mais ativos do conjunto, em função das valências múltiplas, dimensões pequenas, cargas elevadas e eletronegatividade. À exceção desses dois elementos, que entram preferencialmente na estrutura da belita, Ti, Mn, Co, Ni, Cu e Zn encontram-se essencialmente em C_4AF , embora alita os contenha também em proporções consideráveis (Figura 31). A preferência por C_4AF provavelmente está relacionada às analogias desses elementos com Fe. Observou-se que Ni, Zn, Cu apresentam grande dificuldade de entrar nos retículos de belita, e V, Cr e Mn, em C_3A .

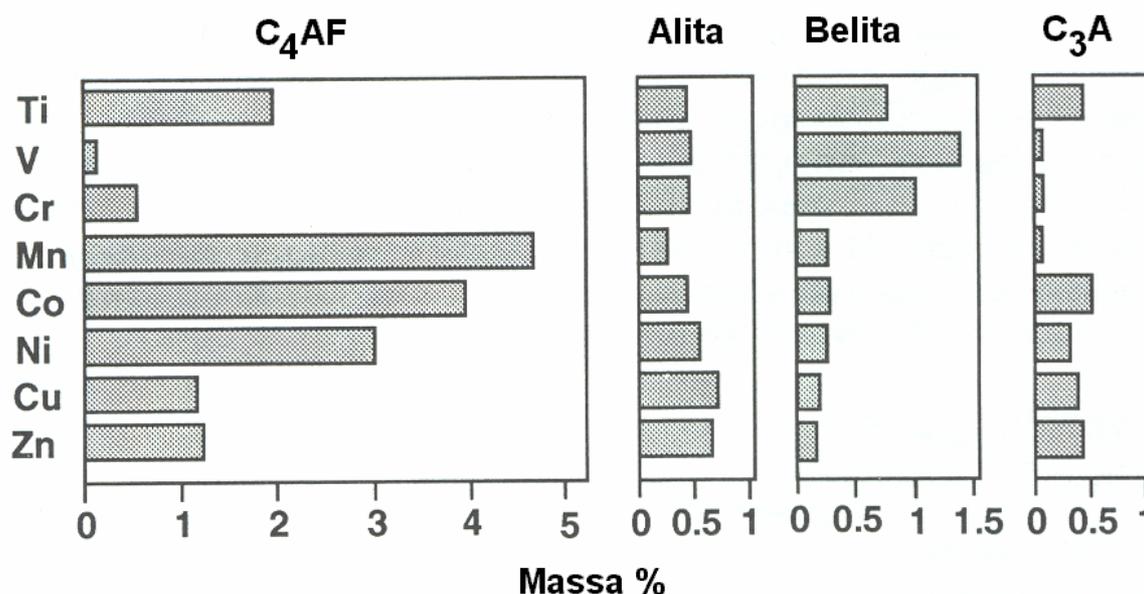


Figura 31. Distribuição comparativa de metais de transição nos principais minerais de clínquer (HORNAIN, 1971)

BUTT e TIMASHEV (1974), por outro lado, analisaram 200 cristais de belita de uma ampla amostragem de clínqueres industriais e verificaram teores de constituintes menores em solução sólida variando de 0 a 14% e a razão Ca/Si variando de 2 a 12% do valor estequiométrico de C₂S puro (2,85). Já em alita, TEOREANU e ENCULESEU (1973) encontraram limites aproximativos de solubilidade de Fe₂O₃ de 1%-1,5%, de MnO₂, 1%-2%, de Cr₂O₃, 1,5%-2% e Co₂O₃, 0,5%.

O papel desempenhado pelos elementos sobre as resistências mecânicas do cimento depende de dois fatores (HORNAIN, 1971), um estrutural e um físico-químico. Do ponto de vista estrutural, a introdução de íons estranhos em um retículo cristalino provoca o aparecimento de defeitos (deformações, lacunas, deslocamentos) que têm o efeito de modificar o estado energético do cristal, tornando-se termodinamicamente menos estável, aumentando sua reatividade. Entre os metais de transição HORNAIN (1971) verificou que cromo e vanádio e, em menor escala, cobalto, foram os únicos que promoveram aumento na atividade hidráulica do clínquer. IMLACH (1975), no entanto, utilizou 0,11%-1,32% Cr₂O₃ na farinha como fundente, e o cimento resultante exibiu resistências maiores a 1 dia, mas menores a 28 dias.

O efeito da entrada de alguns elementos particularmente na alita pode ser o contrário, como foi verificado por HORNAIN (1971) com titânio, que apresentou as resistências mais baixas, e também com cobre e zinco. No caso específico desses dois elementos, os clínqueres em que alita apresentava substituição de Ca apenas por Al e Fe

mostraram maiores resistências que aqueles em que Ca foi substituído também por Cu e Zn. As características de valência e raio iônico de Cu e Zn são mais próximas de Ca do que as de Al e Fe, correspondendo a uma energia mais fraca e, portanto, à cristalização de uma forma mais estável.

Outros estudos (KAKALI e PARISSAKIS, 1995; KAKALI et al., 1996) verificaram propriedades mineralizadoras de cobre e zinco, quando adicionados à farinha.

MARINHO e GLASSER (1984) confirmaram a solubilidade preferencial de titânio em C_4AF , acompanhada por uma série de mudanças complexas com respeito à simetria e desordem da estrutura. Titânio promove a solubilidade de magnésio em C_4AF com substituição em par $Ti^{4+} + Mg^{2+} = 2(Al^{3+}, Fe^{3+})$, em que Mg ocupa preferencialmente posições tetraédricas e Ti, octaédricas (PALOMO e GLASSER, 1989). KNÖFEL (1977) observou redução acentuada de alita com acréscimo proporcional de belita, em decorrência do aumento de TiO_2 na farinha. A adição de cerca de 1% TiO_2 na farinha reduz a temperatura do fundido de 50 a $100^\circ C$, provavelmente devido a uma relação favorável entre a eletronegatividade do elemento e a viscosidade do líquido (TIMASHEV, 1980), como mostrado na Figura 30.

A forma polimórfica β de belita parece se estabilizar com teores acima de aproximadamente 0,5% Cr_2O_3 (HORNAIN, 1971; TEOREANU et al. 1980) e também com introdução de V_2O_5 , através da substituição de SiO_4^{4-} por VO_4^{3-} (XINJI et al., 1986, *in* BHATTY, 1995).

Cromo, cobre e manganês são muito suscetíveis à atmosfera do forno, podendo existir em diferentes estados de oxidação no clínquer. No caso do cromo, altos níveis de oxigênio tendem a formar cromatos de Cr^{6+} solúveis em água, e condições redutoras favorecem a formação de compostos de Cr^{3+} menos solúveis (BHATTY, 1995). Em relação ao cobre, em condições oxidantes, pequena quantidade de CuO acelera a formação e estabiliza alita, enquanto em condições redutoras, Cu_2O inibe a formação tanto de alita quanto de belita (MILLER, 1976).

PUERTAS et al. (1988) estudaram a influência da atmosfera do forno nas soluções sólidas de manganês em alita e belita. Os limites de substituição para Mn em alita foram 0,72% e 2,54%, em condições oxidantes e redutoras, respectivamente. Para belita, os limites correspondentes foram 1,53% e 2,34%. Em atmosfera oxidante, Mn^{4+}

deve substituir principalmente Si. Em condições redutoras, ocorre substituição isomórfica de Ca^{2+} por Mn^{2+} .

A formação de alita aumenta com adição de manganês, sendo o máximo atingido com 0,5% MnO_2 e 1% Mn_2O_3 (KNÖFEL et al., 1983). MILLER (1976) demonstrou que em baixas concentrações (<0,7%), Mn estabiliza alita monoclinica, o mesmo efeito encontrado por ENCULESEU (1974) com substituição de CaO por até 4% de NiO, e por (MILLER, 1976), com CuO. Esta modificação da alita aparentemente promove as resistências à compressão iniciais e tardias.

BOIKOVA (1986) descobriu em preparações sintéticas que, com teor crescente de ZnO, a simetria da alita mudava de triclinica a monoclinica até romboédrica; o número de defeitos na cela e a reatividade hidráulica alcançaram um máximo nos pontos de transição de um polimorfo estabilizado para outro.

ODLER e SCHMIDT (1980) descobriram que até aproximadamente 0,5% de zinco pode ser acomodado no clínquer com pouca influência nas propriedades do cimento. Acima de 1% ZnO a hidratação é retardada, e as resistências iniciais reduzidas (ODLER e ADBUL-MAULA, 1980 a, b; KNÖFEL, 1978). MILLER (1976) admite que as resistências finais (28 dias e demais) são aumentadas.

Em relação ao retardamento da hidratação do cimento, ARLIGUIE et al. (1982, 1985, 1990) demonstraram que este fenômeno se deve à formação de hidróxido de zinco e sua conversão a uma forma cristalina ao redor dos grãos anidros. MILLER (1976) registrou a formação de um composto intermediário complexo de zincato hidratado de cálcio ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que inibe a hidratação de alita.

Estrôncio e bário são elementos do Grupo II da tabela periódica, e de maneira similar aos elementos de transição, também podem influenciar o processo de clínquerização e as propriedades do cimento.

Concentrações excessivas de bário e estrôncio na farinha podem também tornar o clínquer mais suscetível à expansão da cal livre durante a hidratação (BHATTY, 1995). Ao entrarem em solução sólida, BaO e SrO deslocam CaO dos componentes e promovem a formação de cal livre expansiva.

Bário substitui Ca em todas as fases do clínquer, exceto no C_4AF . Experimentos de TIMASHEV et al. (1974) com farinhas com maiores teores de bário revelaram uma diminuição na temperatura de clínquerização de 1450 para 1400°C, aumento na taxa

de produção de clínquer de 8,2 para 9 toneladas/hora, e também uma melhora na composição mineralógica do clínquer resultante.

BUTT e TIMASHEV (1968) verificaram que as resistências desenvolvidas por alitas dopadas com Sr eram significativamente menores do que alitas normais, o que foi atribuído aos menores tamanhos dos vazios no retículo cristalino de alitas com incorporação de Sr. Já de acordo com vários trabalhos (KURDOWSKI, 1974; BUTT et al., 1968; KURDOWSKI et al., 1968; KRUVCHENKO, 1970; PEUKERT, 1974 *in* BHATTY, 1995), bário parece ser um ativador efetivo da hidraulicidade e resistência. A resistência obtida de clínqueres com incorporação de bário é 10 a 20% maior do que de clínqueres normais em todas as idades testadas sob as mesmas condições.

Chumbo (Grupo IV na Tabela Periódica) apresentou fixação insignificante nas quatro fases cristalinas em clínquer portland experimental dopado com $PbCl_2$ em estudos desenvolvidos por MURAT e SORRENTINO (1996) Esses autores associam a discrepância dos resultados com os de KIRCHNER (1986) e SPRUNG (1985), que afirmam que o clínquer é capaz de absorver quase todo o chumbo, com média de 85% de incorporação, à diferença nos compostos de Pb adicionados para efeito de dopagem e à recirculação dos gases e pó no sistema forno, condição impossível de realizar em mufla.

Chumbo não parece ter efeito adverso sobre as propriedades do cimento se presente em teores abaixo de 70ppm (SPRUNG e RECHENBERG, 1978). Em seus experimentos com cimento comum, MURAT e SORRENTINO (1996) não encontraram efeitos sobre a hidratação do cimento ou resistências mecânicas. Já UCHIKAWA (1997) reporta um retardamento da pega e redução da resistência inicial com teores entre 81ppm-174ppm.

A incorporação dos elementos traços no clínquer e seus efeitos sobre o desempenho do cimento relatadas na literatura são referências importantes para a utilização de resíduos industriais como substitutos de matérias-primas na farinha e principalmente de combustíveis fósseis. Os trabalhos experimentais envolvem teores muito mais altos de determinados elementos traços do que os resíduos de maneira geral concentram. Os resultados fornecem parâmetros da capacidade do processo e do produto de assimilarem a introdução de uma carga extra de componentes menores, sem prejuízo da estabilidade da operação e da qualidade do clínquer e cimento portland.

8. Caso Industrial

A forma como os procedimentos para o co-processamento foram elaborados nos estados de Minas Gerais, Paraná, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul e São Paulo teve importante aspecto político ao agregar em grupos de trabalho representantes de agências ambientais e da indústria de cimento. No caso do Estado de São Paulo, a Comissão de Co-processamento foi instituída no âmbito da Câmara Ambiental da Indústria de Produtos Minerais Não-Metálicos, como parte da iniciativa da Secretaria do Meio Ambiente, através da CETESB, de criar câmaras ambientais para lidar com o gerenciamento de resíduos dentro dos diferentes setores industriais do Estado.

Os trabalhos da Comissão de Co-processamento foram desenvolvidos durante aproximadamente um ano, de outubro de 1996 a agosto de 1997, ao longo do qual se manteve intercâmbio técnico ativo entre as partes, sobre a produção de clínquer e aspectos ambientais relacionados (BRASIL. São Paulo, 1998).

As diretrizes para o co-processamento no Estado de São Paulo foram delineadas pela CETESB a partir da interpretação dos regulamentos prolixos da agência ambiental americana (MARQUES, 1993), denominados *Resource Conservation and Recovery Act*, de 1976, que dispõem sobre emissões atmosféricas, segurança do trabalhador, armazenamento e transporte de resíduos para os produtores de cimento, e o *Boylor and Industrial Furnaces (BIF) Rule*, de 1991, que aplica requisitos adicionais específicos à queima de resíduos em fornos de cimento assim como em caldeiras e fornos industriais.

Os fornos de clínquer são licenciados para produzir cimento. As agências ambientais entendem que, no momento em que se candidatam ao co-processamento de resíduos, pretendem assumir uma atividade adicional. Os fornos têm que atender ao limite de emissão de material particulado de $70\text{mg}/\text{Nm}^3$ de farinha seca alimentada e passar por um teste de referência (*branco*) e um teste de queima.

O teste branco, realizado durante operação normal do forno, com combustível e matérias-primas convencionais, fornece os dados operacionais e de emissões para comparação com os do teste de queima.

Cumprido este item, realiza-se o teste de queima, no qual o combustível ou matéria-prima é parcialmente substituído por resíduo, em condições extremas previstas na licença que a fábrica deseja possuir, para a avaliação da Eficiência de Destruição e Remoção (EDR), que deve ser de, no mínimo, 99,99%.

O interessado informa os compostos que pretende queimar no forno à agência ambiental, a qual faz uma análise de suas características físico-químicas e elege um composto para desempenhar o papel de “traçador”, o Principal Composto Orgânico Perigoso (PCOP). Para configurar condições extremas, o parâmetro para a seleção normalmente é a dificuldade de destruição em queima. Este procedimento baseia-se na premissa de que, ao atingir determinada eficiência com este traçador, a queima atingirá eficiência igual ou maior com todos os outros compostos cujo processamento tenha sido permitido. A seleção do PCOP é feita de maneira a comprovar este desempenho.

O PCOP é então quantificado na entrada e na saída do processo. O confronto dos resultados fornece a EDR do resíduo na queima, as conseqüências da injeção do resíduo sobre as emissões gasosas (SO_x , NO_x , CO, O_2 , total de hidrocarbonetos), de metais pesados e de material particulado. Conseqüentemente, tem-se a eficácia da combustão e dos filtros com relação aos padrões ambientais pré-estabelecidos.

Para garantir que as emissões fiquem abaixo dos limites impostos pela legislação ambiental e que não haja prejuízo à qualidade do cimento, os seguintes parâmetros são cuidadosamente definidos:

- ⇒ Taxa máxima de alimentação de resíduos;
- ⇒ Taxa máxima de alimentação de metais, provenientes tanto das matérias-primas naturais quanto dos combustíveis e resíduos;
- ⇒ Taxa máxima de alimentação de cloro, proveniente tanto das matérias-primas quando dos combustíveis e resíduos e
- ⇒ Concentração máxima de monóxido de carbono, hidrocarbonetos, material particulado, ácido clorídrico, cloro, enxofre e metais no efluente gasoso.

No co-processamento, a ponte entre geradores de resíduos e fábrica de cimento é, de maneira geral, feita por empresas de gerenciamento de resíduos, as quais possuem licença ambiental para operações de manuseio, pré-tratamento e transporte do resíduo,

e se responsabilizam pelo fornecimento, instalações de recebimento e armazenagem e injeção do resíduo no forno.

As características e propriedades dos resíduos são sempre analisadas, incluindo poder calorífico superior e inferior⁽ⁱ⁾, umidade, viscosidade, ponto de fulgor, teor de cinzas, materiais voláteis, teores de metais pesados e de enxofre, teor de sólidos em suspensão. As análises são de suma importância para garantir as características físico-químicas do processo e verificar o atendimento às especificações estabelecidas pela licença de queima da fábrica.

Com base nas análises, os resíduos podem ser rejeitados ou bem fornecidos em seu estado natural, ou passar por um pré-tratamento físico-químico, como, por exemplo, destilação, fracionamento, filtração, trituração, moagem, maceração. Neste caso, são geralmente misturados a outros resíduos de diversas procedências para formar o que se convencionou chamar pelo termo em inglês *blend*. A plataforma de pré-tratamento de resíduos é, por esta razão, também chamada de unidade de *blending*.

As diferentes correntes de resíduos são rigorosamente caracterizadas e pré-selecionadas. O produtor do *blend* mantém controle analítico de todas as remessas de resíduos para checar sua adequação às especificações antes de ser utilizados no processo.

Para serem co-processados, os resíduos, individualmente ou como *blend*, devem ter o abastecimento regular garantido, medida que evita a destruição de passivos ambientais em testes de queima e a invalidação dos parâmetros da licença. O *blend*, neste caso, supera de forma técnica e ambientalmente adequada os problemas associados à

ⁱ À quantidade de calor liberada por unidade de massa do combustível, numa combustão completa, dá-se o nome de poder calorífico. O poder calorífico superior (PCS) admite disponível o calor de condensação do vapor d'água dos gases de combustão. Em caso contrário, mais próximo da realidade cotidiana, já que é evitada a condensação do vapor nas chaminés, considera-se o poder calorífico inferior (PCI). Combustíveis do mesmo tipo podem diferir no valor do poder calorífico em função da procedência, e conseqüentemente, de diferenças de composição. Aproximadamente: $PCI = PCS - (9H + U) \cdot 6$, em que H é a porcentagem, em massa, de hidrogênio no combustível e U é a porcentagem, em massa, de água no combustível (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS, 1980).

destinação de pequenas quantidades de resíduos geradas, além de resolver o problema da heterogeneidade dos resíduos.

Embora para efeitos da norma NBR 10004 (ABNT, 1987), *resíduos sólidos* sejam entendidos como resíduos nos estados sólido e “semi-sólido”, compreendendo aí líquido e pastoso, o estado da matéria tem implicações enormes no manuseio, tratamento, transporte e armazenagem, bem como na forma e local de injeção no forno e no perfil da chama durante a combustão.

O procedimento que resultou da interação entre a agência ambiental e indústria de cimento no Estado de São Paulo baseou-se em grande escala nos resultados do processo de licenciamento da Companhia de Cimento Ribeirão Grande, do Grupo Tupi, para substituição a uma taxa de 15% do combustível fóssil (óleo combustível) por um *blend* de resíduos industriais, para injeção no queimador do Forno 1, com critério de reaproveitamento de energia.

A implementação do projeto de co-processamento na fábrica teve como premissas, de um lado, ambientais, de garantir a preservação tanto da saúde da comunidade quanto do meio ambiente e implementar e manter normas rígidas de segurança, e, de outro, essencialmente técnicas e comerciais, voltadas para sua atividade-fim, de garantir a manutenção da qualidade do clínquer portland.

A Companhia de Cimento Ribeirão Grande (Foto 3), em operação desde o mês de abril de 1977, distribui-se em área de 404.000m², localizada no município de Ribeirão Grande, sudeste do Estado de São Paulo, a 260km da capital. Possui tecnologia de marca Prerov (PSP), cujo sistema é composto de dois fornos com torres de pré-aquecimento tipo intercambiador, e resfriador de satélites. A produção diária é de 3000 toneladas de clínquer (BARBOSA e SANTOS, 1999) e rendimento térmico de 910kcal/kg de clínquer (C.GRECO, 2000).

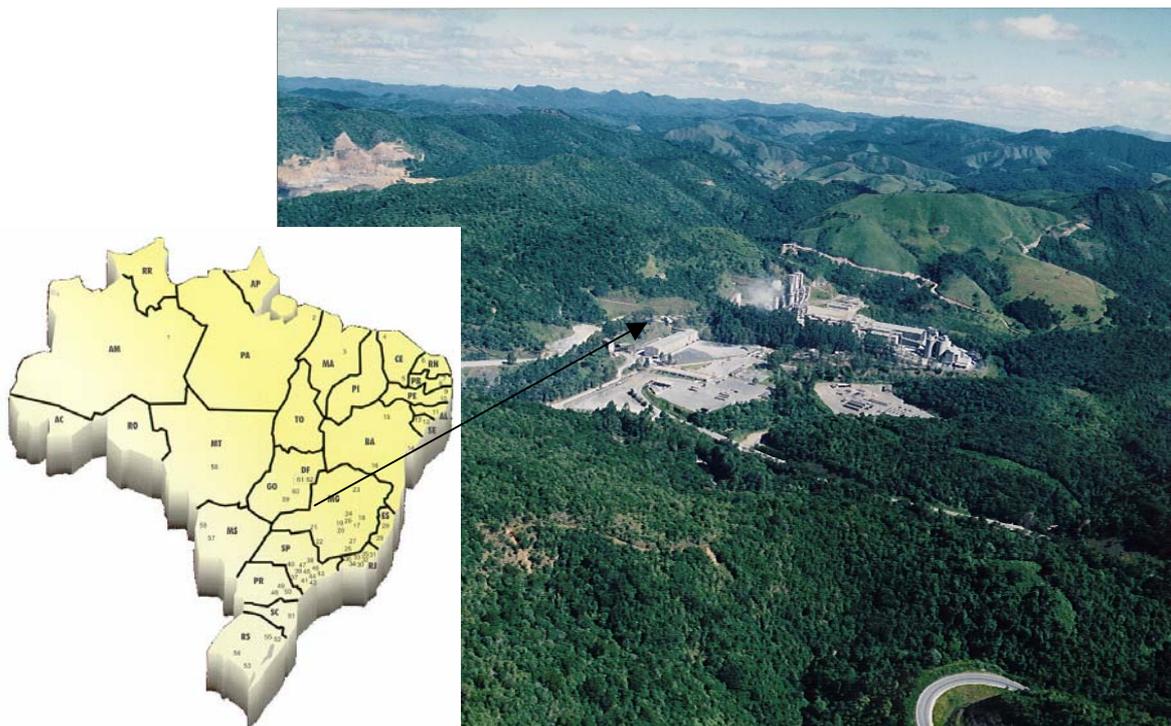


Foto 3. Localização da Companhia de Cimento Ribeirão Grande (SP).

A Companhia de Cimento Ribeirão Grande vislumbrou a utilização de resíduos como possibilidade de reduzir custos operacionais, diminuindo gastos com combustível fóssil. Dezoito meses se passaram da idéia inicial, em outubro de 1993, à definição dos parâmetros do co-processamento. Em 1995, efetivou parceria com uma empresa de coleta e pré-tratamento de resíduos industriais para fornecimento do *blend*, e contratou outra empresa para desenvolver e adequar os queimadores para queima simultânea do óleo combustível e o *blend*.

O *blend* de resíduos sólidos e líquidos é processado a partir de, entre outros resíduos, borras de tinta, resinas, graxas, solventes, óleos residuais, óleos contaminados com solventes e resinas, e resíduos da lavagem de tanques de produtos de petróleo. O *blend* não se caracteriza como combustível estável, variando em poder calorífico, composição, viscosidade, além de possuir partículas sólidas em suspensão, tornando necessários ajustes de processo. No entanto, contempla as características gerais constantes da Tabela 14 (BARBOSA e SANTOS, 1999; C.GRECO, 2000).

Tabela 14. Características do *blend* de resíduos utilizado na Companhia de Cimento Ribeirão Grande (BARBOSA e SANTOS, 1999; C.GRECO, 2000)

Parâmetros	Características
Teor de água	Aproximadamente 35%
Teor de sólidos em suspensão	<25%
Dimensão máxima das partículas sólidas	Não deformáveis: 3mm Deformáveis: 8mm
Poder calorífico inferior	Mínimo: 5000kcal/kg Médio: 8500kcal/kg Máximo: 10.000kcal/kg
Viscosidade cinemática máxima	300cSt
Ponto de fulgor	<80°C

O *blend* é transportado por caminhões-tanque até a fábrica e descarregado em área confinada na unidade de recepção (Foto 4), localizada ao lado do túnel do queimador do Forno 1. A unidade, construída sobre piso impermeabilizado, com muros de contenção e tanques suspensos, é composta de rampas de descarga, bombas com moinhos de linha, dois tanques com capacidade unitária de 100m³, munidos de homogeneizadores, e equipamentos de medição e controle. No circuito de bombeamento do *blend* para os queimadores existem tomadas de amostra para análise e testemunho do resíduo queimado.



Foto 4. Unidade de recepção, armazenagem e injeção de *blend*

Os fornos da Companhia de Cimento Ribeirão Grande originalmente utilizavam como combustível o óleo BPF (“baixo ponto de fluidez”), tendo sido substituído na década de 80 por carvão e posteriormente por óleos ultraviscosos (BARBOSA e SANTOS, 1999). Embora tivessem sido projetados para queimar também carvão pulverizado, os queimadores estavam operando apenas com óleo, de forma que a substituição energética foi feita em relação ao consumo de óleo ultraviscoso tipo 9A, de 6100kg/h para 100% de carga, com injeção do *blend* através do mesmo maçarico do combustível

fóssil (C.GRECO, 2000). O novo queimador oferece possibilidade de queimar entre 870 e 4640kg/h de *blend* - permitindo substituição energética de 15% a 40%.

Uma lança para nebulização e queima concêntrica e simultânea do óleo combustível ultraviscoso e *blend* foi projetada, garantindo flexibilidade de operação e mantendo a forma da chama nas mais diferentes condições de funcionamento do forno (C.GRECO, 2000). No anel intermediário do queimador é injetado vapor com pressão de 1,5kgf/cm² e no anel externo, óleo tipo 9A na temperatura de 170°C. Nas tubulações encontram-se instalados sistemas de manobra, medição de vazão e um ponto de coleta de amostra diária para análise e testemunho.

A Figura 32 mostra a concepção da lança projetada – três tubos concêntricos de aço carbono que formam três canais para escoamento dos fluidos usados no queimador – e do bico para nebulização dos combustíveis (C.GRECO, 2000).

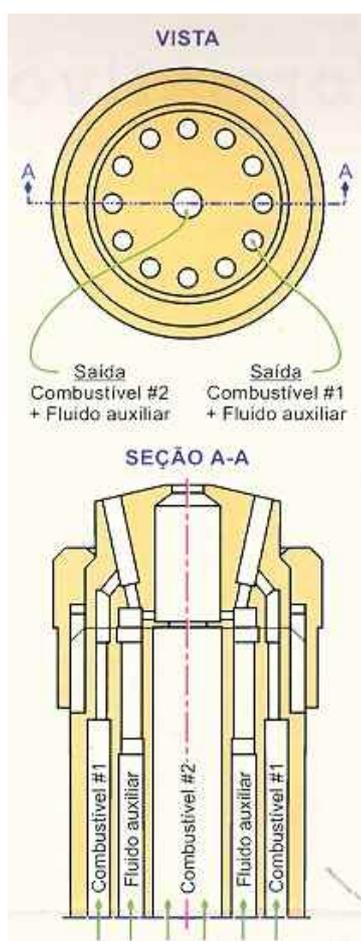


Figura 32. Lança e bico para nebulização dos combustíveis do queimador do Forno 1 da Companhia de Cimento Ribeirão Grande (C.GRECO, 2000)

Uma vez definidas as bases do co-processamento, foram implementadas reestruturação da torre de condicionamento dos gases, desmontagem e revisão

completa do precipitador eletrostático, instalação de novo controle das câmaras do precipitador eletrostático e introdução de sistema de monitoramento contínuo de emissões na chaminé de saída do filtro eletrostático.

O sistema de monitoramento contínuo é composto de um opacímetro e analisadores de CO, O₂, NO_x e Total de Hidrocarbonetos (THC), integrado a um sistema de processamento de dados que atua diretamente no bloqueio da válvula de injeção de resíduo e tem como características sinais de saída para indicação e registro, limpeza e calibração automáticas e autodiagnóstico de defeitos. Foi também implementado um programa de medições periódicas com duração de duas horas, de teores de metais pesados e particulados bem como eficiência de destruição e remoção (BARBOSA e SANTOS, 1999; C.GRECO, 2000).

Após avaliação e aprovação pela CETESB dos resultados dos testes realizados, em novembro de 1996 emitiu-se a licença de funcionamento do co-processamento para substituição de 15% do óleo combustível pelo *blend*, com injeção através do maçarico do óleo tipo 9A no Forno 1.

Dentro do mesmo conceito de reaproveitamento energético com a queima de resíduos, a Companhia de Cimento Ribeirão Grande submeteu plano de teste de queima para ampliação da substituição para 30% no mesmo forno (ABCP, 1998). Em 2000, a fábrica obteve licença de instalação com a nova taxa de substituição (RIBEIRÃO GRANDE..., 2000). Em 2001, realizou os testes de queima e aguardava análise dos resultados pela agência ambiental para obtenção da licença de funcionamento.

A Figura 33 apresenta a evolução da substituição energética através do co-processamento de resíduos na Companhia de Cimento Ribeirão Grande (NOVO..., 2000).

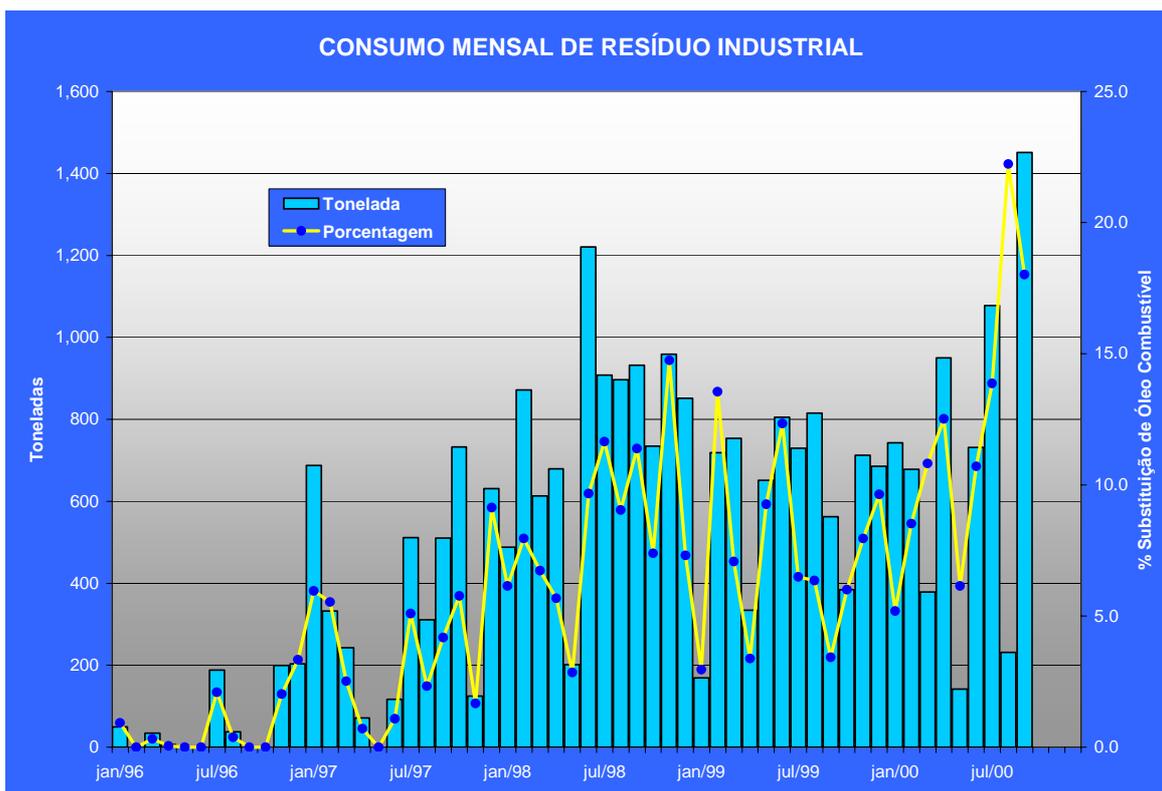


Figura 33. Evolução da substituição energética através do co-processamento na Companhia de Cimento Ribeirão Grande (NOVO..., 2000)

No período de dezembro de 1997 a agosto de 1998 (BARBOSA e SANTOS, 1999), a Companhia de Cimento Ribeirão Grande co-processou 18.600 toneladas de *blend*. Em setembro de 2000 (NOVO..., 2000), a fábrica registrou o maior volume de substituição energética, 1450 toneladas, e também o maior percentual de substituição, 18%, desde o início da atividade de co-processamento em 1996.

O projeto do co-processamento deve ser desenvolvido caso-a-caso, considerando características da linha de produção, das matérias-primas e do produto, meio ambiente local e legislação ambiental, para definir o tipo de resíduo e taxa de substituição, e os ajustes necessários do processo para a queima no forno rotativo.

9. Clínqueres industriais

As amostras estudadas no presente trabalho compreenderam ao todo 50 clínqueres portland industriais correspondentes a uma coleta sistemática ao longo de três anos, no período de dezembro de 1997 a dezembro de 2000. Além dessas amostras, foram analisadas duas farinhas e dois pós do eletrofiltro para interpretação de duas situações distintas, operação convencional e operação com substituição de 30% do combustível por *blend*.

Esta pesquisa tem como objetivo tomar um caso prático de co-processamento, o da Companhia de Cimento Ribeirão Grande, e comprovar, através de uma abordagem geológica, a qualidade ambiental dos clínqueres produzidos com a introdução no sistema forno de um *blend* de resíduos em substituição ao óleo combustível, em proporções que podiam atingir até 30%.

Na medida que o *blend* mistura correntes diferentes de resíduos, atendendo a limites máximos de componentes de preocupação ambiental, é fundamental garantir que seu uso não representa agressão ambiental indireta através do clínquer e conseqüentemente, do cimento.

Ensaio químicos de elementos maiores, menores e traços, análises microscópicas e testes de lixiviação foram sendo realizados para montar um arcabouço de dados que, uma vez integrados, possibilitassem conceituar a *qualidade ambiental* de clínqueres co-processados e respectivos cimentos.

A iniciativa de desenvolver esta pesquisa antecipou a premissa que acabou por ser incluída no artigo 5 do Capítulo I da Resolução CONAMA 264/1999 (BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, 1999):

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

Da forma como se encontra, a diretriz a seguir é uma incógnita. Para tanto, através das ferramentas analíticas utilizadas, pretende-se embasar tecnicamente a interpretação da norma, de forma a oferecer uma metodologia de controle que garanta a segurança ambiental do produto resultante desta atividade integrada.

Química

O clínquer portland é tomado como uma rocha homogênea, de composição química de elementos maiores relativamente constante, variando os teores dentro de intervalos estreitos, e de assembléia mineralógica bem definida, composta dos quatro minerais principais, alita, belita, C_3A e C_4AF , e dois secundários, periclásio e cal livre. As várias amostras desta “rocha” são vistas como fazendo parte de um mesmo corpo – originado das mesmas matérias-primas e combustível –, que sofreu enriquecimento parcial em elementos traços com a entrada no sistema de um novo componente, o *blend*.

Blend

A preparação do *blend* a partir de diferentes resíduos tem a vantagem de poder compor um combustível alternativo com propriedades mais homogêneas, propiciando combustão mais estável no forno rotativo.

A Tabela 15 apresenta as características médias de 339 amostras de *blend* utilizadas na Companhia de Cimento Ribeirão Grande no período de dezembro de 1997 a agosto de 1998.

Tabela 15. Características médias do blend entre dezembro 1997 e agosto de 1998 (BARBOSA e SANTOS, 1999)

Características	Unidade	Blend (média de 339 análises)
Substituição	%	9,2
PCI	kcal/kg	6434
Cl	%	0,76
S	%	0,45
Água	%	23,23
PH		7,21
Inorgânicos classe I	g/h	Não detectado *
Inorgânicos classe II	g/h	102,61
Inorgânicos classe III	g/h	2877,36

*Limite de detecção do método analítico não especificado

As especificações dos limites máximos de concentração dos componentes(ppm) e a taxa de alimentação (g/h) do *blend* foram estabelecidas em função dos resultados dos testes de queima e constam da Tabela 16.

Tabela 16. Limites máximos de componentes para o *blend* na Companhia de Cimento Ribeirão Grande (ABCP, 1998)

Componentes		Quantidade (ppm)	Taxa de alimentação (g/h)
Inorgânicos Classe I	Cádmio	0,35	<1,0
	Mercúrio	0,35	<1,0
	Tálio	0,35	<1,0
Inorgânicos Classe II	Arsênio	200	560
	Cobalto	0,6	<1,7
	Níquel	260	750
	Selênio	0,6	<1,7
	Telúrio	0,6	<1,7
Inorgânicos Classe III	Bário	5000	14.000
	Cromo	1000	2800
	Cobre	1000	2800
	Chumbo	1500	4200
	Antimônio	200	560
	Manganês	250	700
	Vanádio	8,9	<25
	Estanho	8,9	<25
	Ródio	8,9	<25
	Platina	8,9	<25
	Paládio	8,9	<25
	Fluoretos	8,9	<25
	Cianetos	100	280
	Enxofre	10.000	28.000
	Cloro	20.000	56.000
	PCOP	110	308

A Tabela 17 apresenta as características do *blend* utilizado em teste de queima com 30% de substituição.

Tabela 17. Características do *blend* utilizado em teste de queima (BARBOSA e SANTOS, 1999)

Características	Unidade	Blend (média de 3 análises)
PCI	kcal/kg	5860
Cl	%	1.85
S	%	0,60
Água	%	26,19
PH		6,91
Inorgânicos classe I	g/h	Não detectado *
Inorgânicos classe II	g/h	451,00
Inorgânicos classe III	g/h	12.917,90

*Limite de detecção do método analítico não especificado

As características do *blend* utilizado no teste de queima são mais críticas do que a média da Tabela 15. O poder calorífico é significativamente mais baixo, o teor de cloro

é maior que o dobro e as somas das concentrações de elementos inorgânicos classe II e III são aproximadamente 4,5 vezes mais altas. Desses valores, não foi possível manter o teor de cloro em função dos problemas operacionais verificados no processo. Formaram-se ciclos de cloretos no sistema que resultaram inclusive na paralisação do forno.

Resultados de análises de materiais coletados na chaminé de saída do precipitador eletrostático durante a realização de testes com taxas de substituição de 15% e 30% pelo *blend* podem ser confrontados na Tabela 18.

Tabela 18. Análises de efluentes gasosos na chaminé de saída do precipitador eletrostático em testes de queima (BARBOSA e SANTOS, 1999)

Gases da chaminé	Unidade	Substituição		Limites de emissão CETESB *
		15%	30%	
		Blend	Blend	
Material particulado	kg/t	0,05	0,05	0,15
NO _x (NO ₂)	mg/Nm ³	224	345	280
SO _x (SO ₂ + SO ₃)	kg/h	4,7	2,6	8
CO	ppm	26,0	26,9	100
HCl (HCl + Cl ₂)	kg/h	0,05	0,30	0,60
Inorgânicos classe I	g/h	Não detectado **	Não detectado **	2,5
Inorgânicos classe II	g/h	0,45	1,35	12
Inorgânicos classe III	g/h	2,49	35,46	100
Eficiência de destruição e remoção	%	99,9996	99,996	99,99

* (Δ Emissões no teste de queima – Emissões no teste branco)

** Limite de detecção do método analítico não especificado

Os produtos da combustão, material particulado, NO_x, SO_x, CO e HCl (*Capítulo 4*) nas coletas de efluentes gasosos de ambos os testes, atenderam à premissa do procedimento da CETESB (Brasil. São Paulo, 1998). A eficiência de destruição e remoção (EDR) do principal composto orgânico perigoso (PCOP) utilizado, tetracloreto de carbono, ultrapassou 99,99 nos dois casos.

O precipitador eletrostático (*Capítulo 4*) tem caracteristicamente alta eficiência (99,99%) de captação de material particulado. Ainda assim, dentro de limites permissíveis, uma taxa de substituição maior acarretou, comparativamente, maior

impacto sobre as emissões de substâncias inorgânicas. Esta observação, no entanto, está ligada não apenas à taxa mas também aos teores dessas substâncias no *blend*. Elementos mais voláteis tendem a se dirigir junto com os gases para a chaminé e se concentrarem no pó do eletrofiltro.

Os parâmetros de emissão do forno são monitorados continuamente. Há um sistema de intertravamento instalado que tem a capacidade de interromper automaticamente a alimentação de resíduo caso ocorra baixa temperatura de combustão; pressão relativa positiva no forno; falta de energia elétrica ou queda brusca de tensão; queda do teor de O₂; mau funcionamento dos monitores e registradores de O₂, temperatura, HC ou de CO; e interrupção do desarme do equipamento de controle de poluição. Garante-se desta forma a qualidade do ar e segurança na área de influência da fábrica.

Farinha, pó do eletrofiltro e clínquer

A farinha é a responsável pela entrada no sistema dos elementos traços presentes nas matérias-primas naturais, qualquer aporte extra deve ser proveniente dos combustíveis utilizados na queima. O comportamento desses componentes, intimamente relacionado à volatilidade, os levará a se concentrarem no pó do eletrofiltro ou no clínquer (ou ainda em incrustações, como foi o caso mencionado de cloro), dependendo da tendência a sair junto aos gases de exaustão da chaminé, a gerar ciclos internos ou externos no sistema, ou a se incorporar aos minerais do clínquer.

São apresentadas na Tabela 19 as composições químicas de farinha, pó do eletrofiltro e clínquer de operação sem co-processamento (branco), com 100% de óleo combustível, e os mesmos materiais em operação com co-processamento, com substituição de 30% do óleo por *blend*.

Tabela 19. Composição química de farinha, pó do eletrofiltro e clínquer em operação *sem* (branco) e *com* (30%) co-processamento

Elementos		Materiais					
		Branco			30%		
		Farinha	Pó de eletrofiltro	Clínquer	Farinha	Pó de eletrofiltro	Clínquer
CaO		40,20	38,74	62,22	39,62	41,06	63,30
SiO ₂		12,50	12,42	20,66	10,28	12,34	21,29
Al ₂ O ₃		3,12	5,10	5,00	4,56	3,18	4,52
Fe ₂ O ₃		1,95	2,63	2,93	2,47	2,19	3,41
SO ₃		0,42	0,97	1,17	1,21	0,36	0,57
MgO		4,22	3,50	5,30	3,63	3,56	5,33
K ₂ O		0,75	1,35	1,13	1,40	0,55	0,82
Na ₂ O		0,08	0,11	0,10	0,19	0,06	
Perda ao fogo		36,18	34,44	1,30	35,70	36,02	
Cádmio		ppb	47	100	18	120	408
Mercúrio		ppb	140	780	70	134	964
Tálio		ppb	n.d.	n.d.	n.d.	274	586
Arsênio		ppm	4,3	6,2	4,9	3,9	7,3
Cobalto		ppm	3,0	4,3	2,8	9,3	11,5
Níquel		ppm	13,3	21,0	21,6	19,4	32,1
Selênio		Ppb	0,3	1,8	n.d.	0,6	6,9
Telúrio		ppm	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bário		%	0,03	0,04	0,11	0,02	0,03
Cromo		ppm	23,7	36,0	54,5	25,7	41,6
Cobre		ppm	10,5	8,5	5,8	14,1	13,5
Chumbo		ppm	5,6	12,4	5,7	11,9	118,7
Antimônio		ppb	82	142	45	33	90
Manganês		%	0,02	0,02	0,08	0,02	0,03
Vanádio		ppm	19,2	31,2	45,2	37,5	35,2
Estanho		ppm	2,2	0,9	14,3	2,0	4,0
Platina		ppm	n.d.	n.d.	n.d.	18,3	26,1
Paládio		ppm	n.d.	36	n.d.	n.d.	n.d.
Prata		ppb	14	50	32	n.d.	226
Berilo		ppb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zinco		ppm	16,2	22,5	21,3	24,4	29,5
Fluoretos		%	0,13	0,18	0,22	0,10	0,11
Cianetos		ppm	9,1	3,1	10,9	0,4	26,6
Enxofre		ppm	80	150	1300	100	100
Cloretos		ppm	300	3700	400	300	8800

n.d. = não detectado

Limites de detecção: Be = 0,02ppb Hg = 0,10ppb Se = 0,10ppb Pt = 1ppm Pd = 0,7ppb Te = 0,12ppb
Ag = 0,1ppb CN⁻ = 0,1ppm

*Análise química de elementos maiores por espectrometria de raios X (os demais, via úmida)

A reação de descarbonatação do calcário no pré-aquecedor e zona de calcinação, da ordem de 35%, resulta em uma relação de aproximadamente 65% entre os teores dos quatro óxidos maiores da farinha e do clínquer, CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , formadores dos quatro minerais principais. A mesma relação já não se verifica com SO_3 , MgO , K_2O e Na_2O em função do fenômeno de solução sólida e da volatilidade de enxofre e álcalis. Pode-se perceber que há uma tendência do pó do eletrofiltro a concentrar esses elementos voláteis.

A composição de elementos maiores deixa claro que quimicamente o pó do eletrofiltro é similar à farinha, por esta razão, pode retornar ao sistema forno como matéria-prima. Como mencionado no Capítulo 4, o pó retido no precipitador eletrostático representa de 20% a 30% da produção. Nesta quantidade, torna-se necessário corrigir os parâmetros químicos (Fator de Saturação de Cal, Módulo de Sílica e Módulo de Alumina), e a relação álcalis/enxofre.

Nota-se na farinha o alto teor de magnésio, acima de 4%, proveniente do calcário dolomítico misturado na dosagem, do qual decorre a formação freqüente de cristais de periclásio no clínquer da Companhia de Cimento Ribeirão Grande, como será mostrado adiante na análise de microestrutura. Da mesma forma, o teor de potássio ligeiramente alto, $\geq 0,75\%$, acarreta a cristalização de álcali aluminato no sistema ortorrômbico, em virtude da incorporação deste elemento na estrutura do C_3A .

Os ânions cianetos, fluoretos, cloretos e sulfetos altamente voláteis geram gases tóxicos que representam riscos na forma de emissões. No interior do sistema, esses elementos causam problemas relacionados à geração de ciclos, como cloro e enxofre, que condensam-se na forma de sais nas regiões mais frias do forno, formando incrustações que podem obstruir a passagem de material. Flúor pode corroer a carcaça do forno.

São marcantes a tendência de cloro de se concentrar no pó do eletrofiltro em virtude da volatilidade e a capacidade do clínquer de absorver enxofre, certamente em solução sólida nos silicatos e aluminatos, já que a possível cristalização de sulfatos alcalinos não foi observada. O maior teor de cloro no pó em operação com *blend* provém, como já mencionado, deste combustível alternativo.

Para auxiliar a interpretação conjunta da grande quantidade de elementos traços, adaptou-se a metodologia de KRCMAR et al. (1994) de avaliar a retenção dos

elementos no clínquer através de um fator f que correlaciona sua concentração em massa no clínquer pela sua concentração na farinha, e a mesma correlação entre pó do eletrofiltro e farinhaⁱ. A linha divisória entre os elementos voláteis (Tl, Cd e Pb) e pouco voláteis (Sn, As, Cr, Co, Cu, Zn, Ni e V) foi de 1,54, com base no fator para silício. Esses autores atribuem os altos valores de f para Ni (2,56) e V (2,73) aos altos níveis desses dois elementos no coque de petróleo, utilizado parcialmente na queima.

Desta forma, calculou-se o fator f dos elementos traços no pó do eletrofiltro e clínquer, das situações acima, em operação convencional (branco) e com 30% de substituição pelo *blend*. Os valores encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20. Fator de retenção (f) dos elementos traços no clínquer e no pó do eletrofiltro

Elementos		Materiais				f clq/far (KRCMAR et al., 1994)
		Branco		30%		
		f pó eletr/farinha	f clq/farinha	f pó eletr/farinha	f clq/farinha	
Cádmio	ppb	2,13	0,38	3,40	0,52	0,35
Mercúrio	ppb	5,57	0,50	7,19	0,54	
Tálio	ppb			2,14	0,23	0,15
Arsênio	ppm	1,44	1,14	1,87	1,44	1,52
Cobalto	ppm	1,43	0,93	1,24	1,83	1,56
Níquel	ppm	1,58	1,62	1,65	3,16	2,56
Selênio	ppb			11,50	0,50	
Telúrio	ppm					
Bário	%	1,33	3,67	1,50	2,00	1,34
Cromo	ppm	1,52	2,30	1,62	3,86	1,55
Cobre	ppm	0,81	0,55	0,96	5,69	1,57
Chumbo	ppm	2,21	1,02	9,97	0,34	0,14
Antimônio	ppb	1,73	0,55	2,73	1,64	1,67
Manganês	%	1,00	4,00	1,50	2,00	
Vanádio	ppm	1,63	2,35	0,94	1,71	2,73
Estanho	ppm	0,41	6,50	2,00	7,65	1,38
Platina	ppm			1,43	0,68	
Paládio	ppm					
Prata	ppb	3,57	2,29			
Berilo	ppb					
Zinco	ppm	1,39	1,31	1,21	6,49	1,61

ⁱ O rol de elementos analisados não foi exatamente o mesmo do presente trabalho, por isso são citados apenas os coincidentes.

Essas relações são mais facilmente visualizadas graficamente nas Figuras 34 e 35, que comparam a retenção dos elementos traços nos pós do eletrofiltro e nos clínqueres nas duas situações.

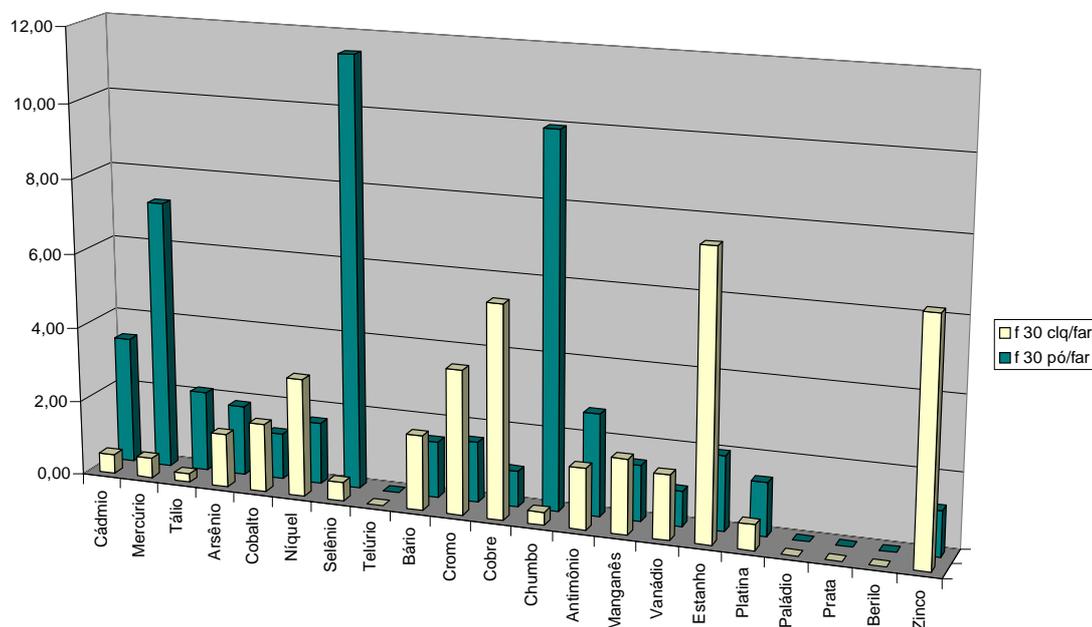


Figura 34. Fator de retenção dos elementos traços (f_{30}) no clínquer e pó do eletrofiltro em operação com *blend*

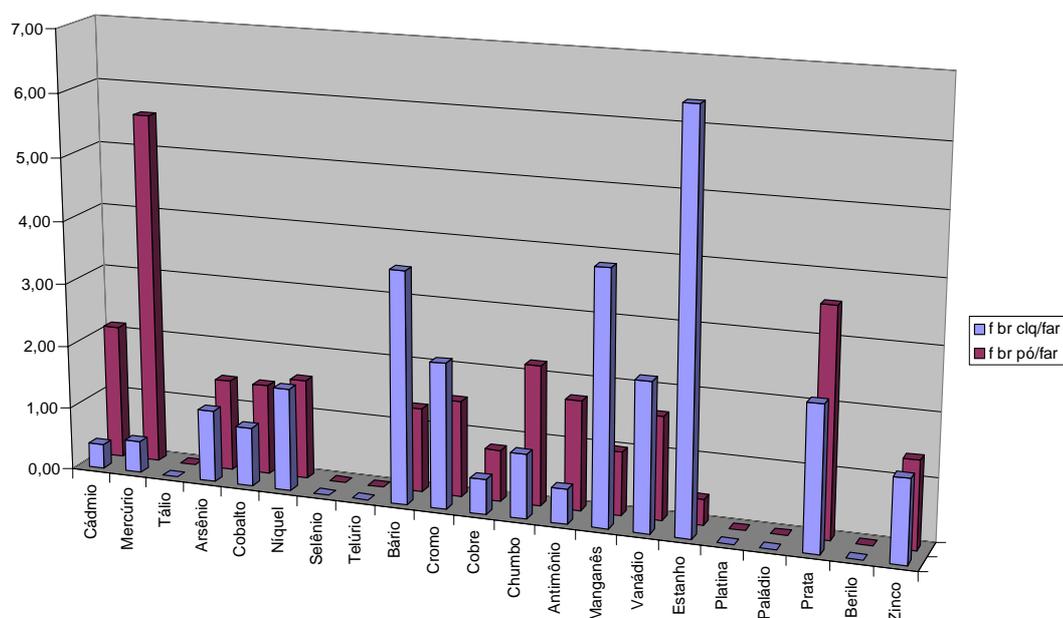


Figura 35. Fator de retenção dos elementos traços (f_{br}) no clínquer e pó do eletrofiltro em operação convencional (branco)

Telúrio, paládio e berilo não foram detectados nos materiais. Percebe-se que os elementos que apresentam comportamento volátil, concentrando-se preferencialmente no pó do eletrofiltro, são cádmio, mercúrio, chumbo e antimônio. Tálcio, selênio e platina, detectados apenas na operação com *blend*, e prata, na operação convencional, apresentam a mesma tendência.

Os gráficos das Figuras 34 e 35 evidenciam observações feitas no Capítulo 7, de que, entre os elementos com maior grau de incorporação à estrutura do clínquer portland, estão os elementos de transição cobalto, vanádio, manganês, níquel, cromo, cobre e zinco. Além desses há também o metal terroso bário e aquele que mais se destaca pelo fator de retenção, o metal estanho.

As Figuras 36 e 37 a seguir, mostram a relação entre os clínqueres e os pós do eletrofiltro das duas operações.

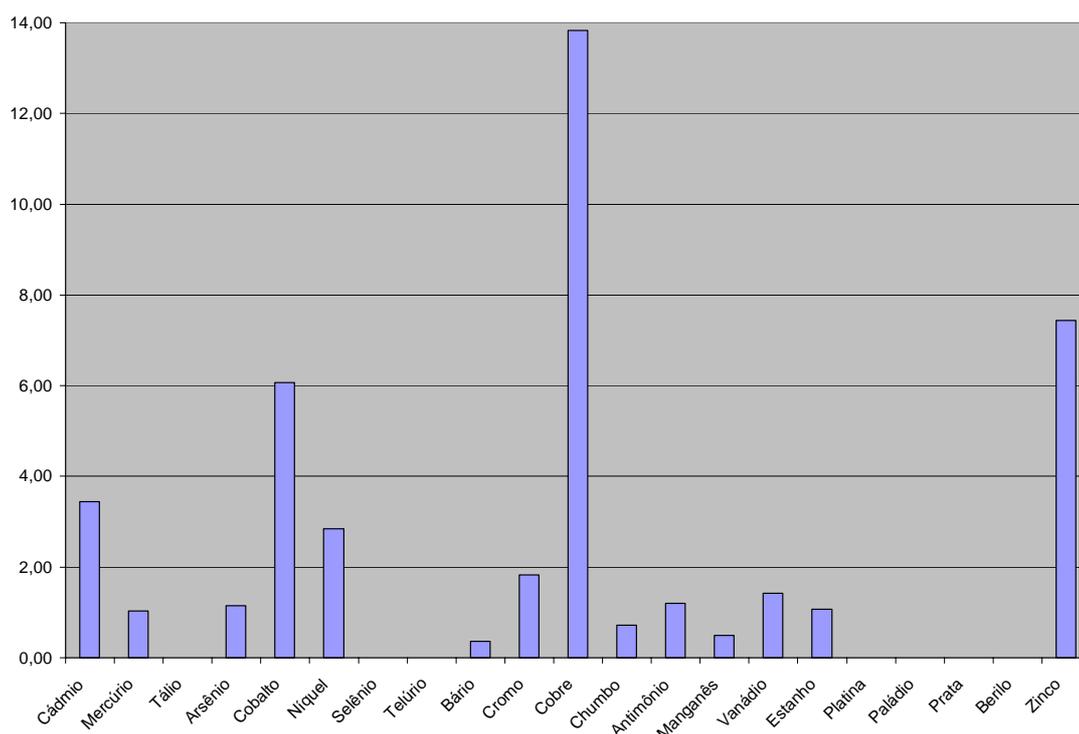


Figura 36. Relação entre teores de elementos traços entre os clínqueres de operação com 30% de *blend* e convencional (branco)

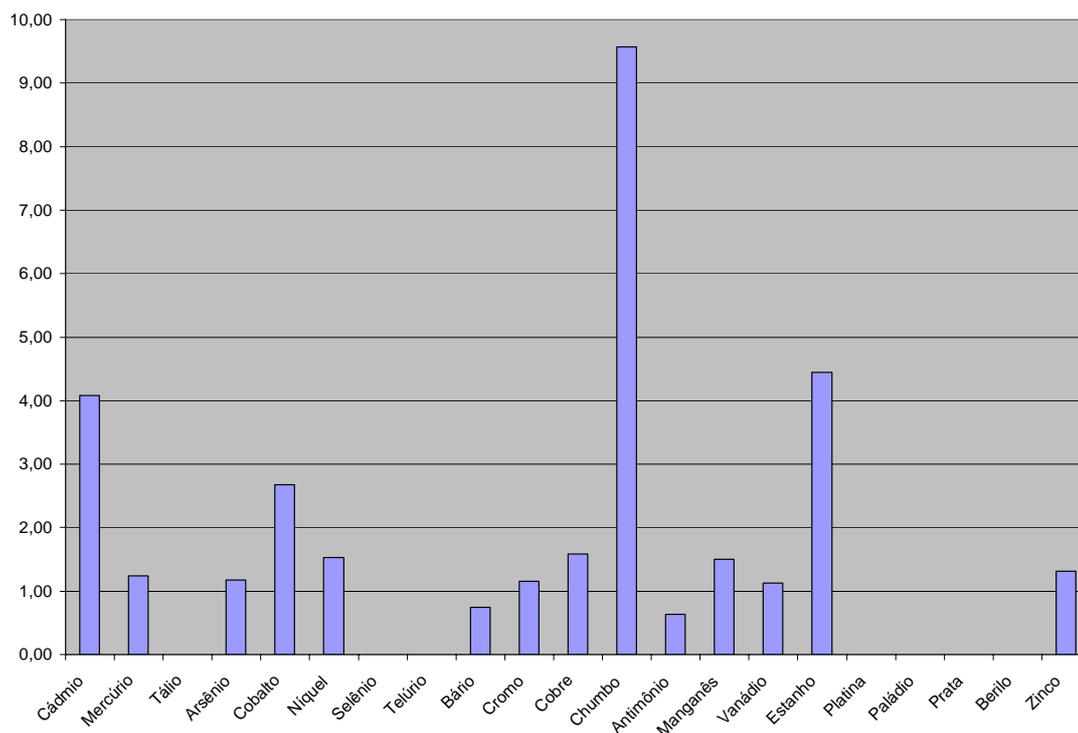


Figura 37. Relação entre teores de elementos traços entre os pós do eletrofiltro com 30% de *blend* e convencional (branco)

Pode-se afirmar que a própria matéria-prima responde por boa parte da oscilação de teores envolvidos na queima, as farinhas apresentam intervalos de variação consideráveis, porém os casos de cádmio (47ppb - 120ppb), tálio (n.d. - 274ppb), antimônio (33ppb - 82ppb), platina (n.d. - 18,3ppm) e vanádio (19,2ppm - 37,5ppm), estão provavelmente relacionados ao reaproveitamento do ar quente do resfriador, tendo sua origem no combustível e *blend*. A diferença observada entre os clínqueres nos teores de zinco (21,3ppm - 158,4ppm), cobre (5,8ppm - 80,2ppm), níquel (21,6ppm - 61,3ppm), cobalto (2,8ppm - 17,0ppm), e vanádio (45,2ppm - 64,3ppm) pode ser creditada à composição do óleo combustível e do *blend*.

Elementos de alta volatilidade como cádmio, mercúrio e tálio não permitem estabelecer relações com as concentrações dos materiais de entrada no forno, devido à intensa e crescente recirculação dentro do sistema (SPRUNG, 1985). Por isso, os ciclos internos devem responder pelas variações encontradas nos pós do eletrofiltro (Cd = 100ppb - 408ppb, Hg = 780ppb - 964ppb, Tl = n.d. - 586ppb). Chumbo (12,4ppm - 118,7ppm) e prata (50ppb - 226ppb) aparentemente se comportam também como elementos voláteis.

Uma avaliação de caráter aproximativo da contribuição do combustível e do *blend* no aporte dos elementos traços pode ser feita com base na taxa de descarbonatação da farinha, de 65%, partindo do pressuposto que originaria uma concentração equivalente nos teores no clínquer.

A diferença entre a composição potencial do clínquer (calculada pela divisão dos teores da farinha por 0,65) e a composição do clínquer real, resulta valores positivos ou negativos, dependendo do elemento. Interpreta-se os valores positivos como correspondentes a um teor excedente na farinha que o clínquer não absorveu, e por isso migrou para o pó do eletrofiltro. Similarmente, valores negativos correspondem a uma deficiência na farinha que o clínquer absorveu do combustível e/ou do *blend*.

A Tabela 21 apresenta os cálculos para chegar à procedência (óleo, no caso da operação convencional, e óleo mais *blend*, na operação com co-processamento) ou destino (pó do eletrofiltro) dos elementos traços. Os elementos cádmio, mercúrio e tálio não são incluídos porque suas concentrações estão relacionadas à recirculação no sistema ao longo do tempo.

Tabela 21. Diferença entre composição potencial e real de elementos traços no clínquer e interpretação da proveniência (óleo ou óleo+blend) ou destino (pó do eletrofiltro)

Elementos		Branco				30%			
		Clq potencial (farinha/ 0,65)	Clq real	Diferença	Origem/ Destino	Clq potencial (farinha/ 0,65)	Clq real	Diferença	Origem/ Destino
Arsênio	ppm	6,6	4,9	1,7	Pó eletr.	6,0	5,6	0,4	Pó eletr.
Cobalto	ppm	4,6	2,8	1,8	Pó eletr.	14,3	17	-2,7	Óleo+bl
Níquel	ppm	20,5	21,6	-1,1	Óleo	30	61,3	-31,5	Óleo+bl
Selênio	ppb	0,5		0,5	Pó eletr.	0,9	0,3	0,6	Pó eletr.
Bário	%	0,05	0,11	-0,06	Óleo	0,03	0,04	-0,01	Óleo+bl
Cromo	ppm	36,5	54,5	-18	Óleo	40	99,2	-60	Óleo+bl
Cobre	ppm	16,2	5,8	10,4	Pó eletr.	21,7	80,2	-58,5	Óleo+bl
Chumbo	ppm	8,6	5,7	2,9	Pó eletr.	18,3	4,1	14,2	Pó eletr.
Antimônio	ppb	126	45	81	Pó eletr.	51	54	-3	Óleo+bl
Manganês	%	0,03	0,08	-0,05	Óleo	0,03	0,04	-0,01	Óleo+bl
Vanádio	ppm	29,5	45,2	-15,7	Óleo	57,7	64,3	-6,6	Óleo+bl
Estanho	ppm	3,4	14,3	-10,9	Óleo	3,1	15,3	-12,2	Óleo+bl
Platina	ppm					40,1	12,5	27,6	Pó eletr.
Prata	ppb	22	32	-10	Óleo				
Zinco	ppm	24,9	21,3	3,6	Pó eletr.	37,5	158,4	-120,9	Óleo+bl

A Tabela 22 toma a composição real do pó do eletrofiltro e subtrai dos valores de origem/destino da Tabela 21, chegando a teores aproximados do óleo e do óleo + *blend*.

Tabela 22. Estimativa da composição do óleo e óleo + *blend* a partir dos cálculos da Tabela 21 e da composição do pó do eletrofiltro (ver texto)

Elementos		Branco				30%			
		Pó do eletr.	Origem/Destino		Óleo	Pó do eletr.	Origem/Destino		Óleo + blend
Arsênio	ppm	6,2	Pó eletr.	1,7	4,5	7,3	Pó eletr.	0,4	6,9
Cobalto	ppm	4,3	Pó eletr.	1,8	2,5	11,5	Óleo+bl	-2,7	14,2
Níquel	Ppm	21,0	Óleo	-1,1	22,1	32,1	Óleo+bl	-31,5	63,6
Selênio	Ppb	1,8	Pó eletr.	0,5	1,3	6,9	Pó eletr.	0,6	6,3
Bário	%	0,04	Óleo	-0,06	0,1	0,03	Óleo+bl	-0,01	0,04
Cromo	Ppm	36,0	Óleo	-18	54	41,6	Óleo+bl	-60	101,6
Cobre	Ppm	8,5	Pó eletr.	10,4	-1,9	13,5	Óleo+bl	-58,5	72
Chumbo	Ppm	12,4	Pó eletr.	2,9	9,5	118,7	Pó eletr.	14,2	104,5
Antimônio	Ppb	142	Pó eletr.	81	61	90	Óleo+bl	-3	93
Manganês	%	0,02	Óleo	-0,05	0,07	0,03	Óleo+bl	-0,01	0,04
Vanádio	Ppm	31,2	Óleo	-15,7	46,9	35,2	Óleo+bl	-6,6	41,8
Estanho	Ppm	0,9	Óleo	-10,9	11,8	4	Óleo+bl	-12,2	16,2
Platina	Ppm					26,1	Pó eletr.	27,6	-1,5
Prata	Ppb	50	Óleo	-10	60	226			226
Zinco	Ppm	22,5	Pó eletr.	3,6	18,9	29,5	Óleo+bl	-	150,4

Através da diferença entre as concentrações a que se chegou para os combustíveis nas operações convencional e com co-processamento, pode-se atribuir uma composição hipotética (Tabela 23) para o óleo e para o *blend* utilizado especificamente na queima em questão (já que o própria conceito do produto implica mistura de componentes diversos).

Tabela 23. Composição hipotética do óleo e *blend* com base nos cálculos das Tabelas 21 e 22

Elemento		Óleo	Blend
Arsênio	ppm	4,5	2,4
Cobalto	ppm	2,5	11,7
Níquel	ppm	22,1	41,5
Selênio	ppb	1	5
Bário	%	0,1	
Cromo	ppm	54	47,6
Cobre	ppm		73,9
Chumbo	ppm	9,5	95
Antimônio	ppb	61	32
Manganês	%	0,07	
Vanádio	ppm	46,9	
Estanho	ppm	11,8	4,4
Platina	ppm		1,5
Prata	ppb	60	166
Zinco	ppm	18,9	131,5

Assim, os teores presentes na farinha, combustível e *blend* e os valores de elementos traços encontrados no clínquer e no pó do eletrofiltro, correlacionam-se de forma intrincada dentro de um sistema encerrado em si, e mostram um balanço do processo em equilíbrio.

Das observações feitas é possível inferir a eficiência de todo o processo na captação dos elementos traços. Em um sistema fechado como é o conjunto formado, em linhas gerais, pelo pré-aquecedor, forno rotativo e precipitador eletrostático, são asseguradas as condições ideais para que o co-processamento se desenvolva com segurança ambiental, em que não há saída de metais para a atmosfera. A permanente recirculação no sistema mantém-nos a altas temperaturas em permanente contato com o material no forno, proporcionando em um determinado estágio que entrem em solução sólida, substituindo elementos maiores, ou ocupando vacâncias na estrutura dos minerais de clínquer.

Clínqueres industriais

Os clínqueres industriais foram divididos em dois grupos de acordo com o processo de origem, se convencional ou integrado com a queima de resíduos: o dos clínqueres *não co-processados*, produzidos em operação com 100% de óleo combustível tradicional, e

o dos clínqueres *co-processados*, com substituição variável de até 30% do óleo pelo *blend*. Resultados parciais do que será apresentado foram publicados por MARINGOLO et al. (1999).

São ao todo 8 amostras de clínqueres *não co-processados* e 42 de clínqueres *co-processados*. O conjunto é composto de amostras pontuais, coletadas durante testes sem resíduo ou testes de queima com 15% ou 30% de substituição pelo *blend*, e amostras médias mensais, em maior número, e, neste caso, a taxa de substituição foi variável.

As análises de elementos traços por espectrometria de absorção atômica de todas as amostras encontram-se no Anexo 1, em ordem cronológica de coleta, que vai de dezembro de 1997 a dezembro de 2000.

Há, de maneira geral, uma dispersão grande dos valores de elementos traços. Tentativas de definir uma seqüência comum para as amostras através da escolha de um elemento-guia foram infrutíferas. Os teores de elementos enriquecidos são caracteristicamente descontínuos, embora a observação cronológica mostre que durante determinados períodos, o *blend* é provavelmente composto pelas mesmas correntes de resíduos.

Por este motivo, para a interpretação do efeito do co-processamento sobre os teores de elementos traços no clínquer, adaptou-se o diagrama tipo *spider*, muito utilizado em petrologia de rochas ígneas (WILSON, 1989), para analisar o enriquecimento ou empobrecimento em elementos traços de um conjunto de rochas magmáticas de uma mesma província.

Os elementos são dispostos na abscissa segundo o critério da maior ou menor facilidade com que se incorporam às estruturas cristalinas. Todas as amostras são normalizadas para uma composição de referência, de forma que, na ordenada, a escala logarítmica não expressa teores. O que o gráfico demonstra é a relação entre o teor em porcentagem, partes por milhão ou partes por bilhão de um determinado elemento na rocha e o teor do mesmo elemento na referência. Desta forma, o valor 1 no eixo y corresponde à linha-base, e os pontos acima ou abaixo dela significam que a amostra possui teores dos determinados elementos mais altos ou mais baixos em relação à referência.

Assim sendo, para analisar a distribuição dos elementos traços no conjunto de amostras deste trabalho, tomou-se como referência a composição de um clínquer *não co-processado* (Amostra número 5 do Anexo 1) que, na média, apresenta os menores teores. A seqüência dos elementos na abscissa não seguiu o critério petrológico de compatibilidade, ela foi montada de forma a evidenciar um enriquecimento progressivo no clínquer e proporcionar uma interpretação visual clara dos resultados. Os elementos telúrio, berilo, tálio e selênio não constam da seqüência por não terem sido detectados, ou apenas eventualmente, nas amostras.

A Figura 38 mostra o comportamento individual das 8 amostras de clínqueres *não co-processados*. Os valores da amostra-referência para os quais foram normalizados os respectivos teores encontram-se na abscissa, sob cada elemento.

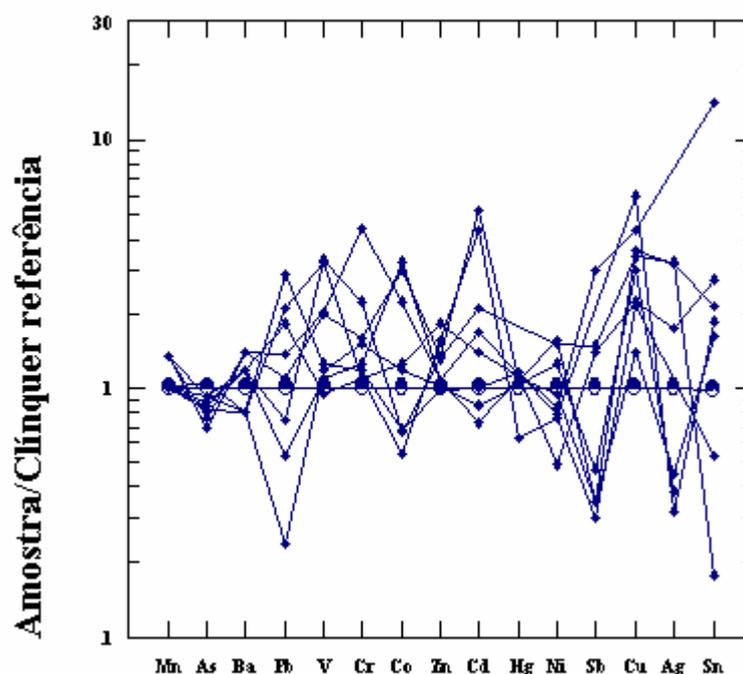


Figura 38. Distribuição de elementos traços nas amostras de clínquer *não co-processados*

Apesar do número restrito de amostras neste grupo de clínqueres *não co-processados*, a Figura 5 evidencia de forma clara a variação considerável na distribuição dos elementos nas matérias-primas e combustível convencional, que representam os únicos aportes desses componentes no sistema. Há, de qualquer forma, pouca variabilidade de manganês, arsênio, bário e mercúrio com relação à referência. Chumbo e cobalto e níquel distribuem-se tanto acima quanto abaixo da linha-base. Prata e antimônio tendem ao empobrecimento enquanto vanádio, cromo, cádmio e

cobre mostram-se enriquecidos. Estanho apresenta valores extremos que não denotam uma tendência.

A contribuição do *blend* de resíduos industriais pode ser avaliada na Figura 39, que mostra o comportamento individual das 42 amostras de clínqueres *co-processados*.

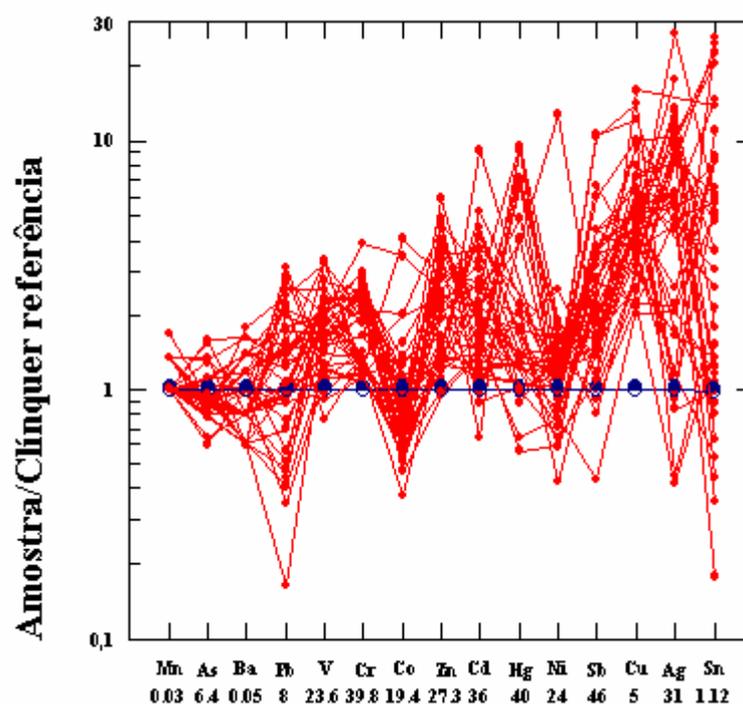


Figura 39. Distribuição de elementos traços nas amostras de clínquer *co-processados*

Em comparação com o diagrama dos clínqueres *não co-processados*, nota-se que nos *co-processados* manganês, arsênio e bário mantiveram a pequena variabilidade com relação à referência. Níquel permaneceu similar (com exceção de uma amostra muito enriquecida), mas chumbo e cobalto acentuaram o caráter empobrecido. Todos os demais elementos – mesmo estanho – encontram-se enriquecidos nos clínqueres *co-processados*, situando-se, com exceção de alguns pontos esparsos, acima da linha de referência. Destaca-se o comportamento de mercúrio, prata e antimônio, que inverteram a tendência do diagrama anterior, e de cobre, que acentuou o enriquecimento.

As relações entre os grupos de clínqueres *não co-processados* e *co-processados* podem ser evidenciadas através da interseção entre as áreas compreendidas pelos valores máximos e mínimos de cada elemento para os dois grupos. A Figura 40

apresenta o diagrama com as respectivas áreas, de acordo com as distribuições verificadas nas Figuras 38 e 39.

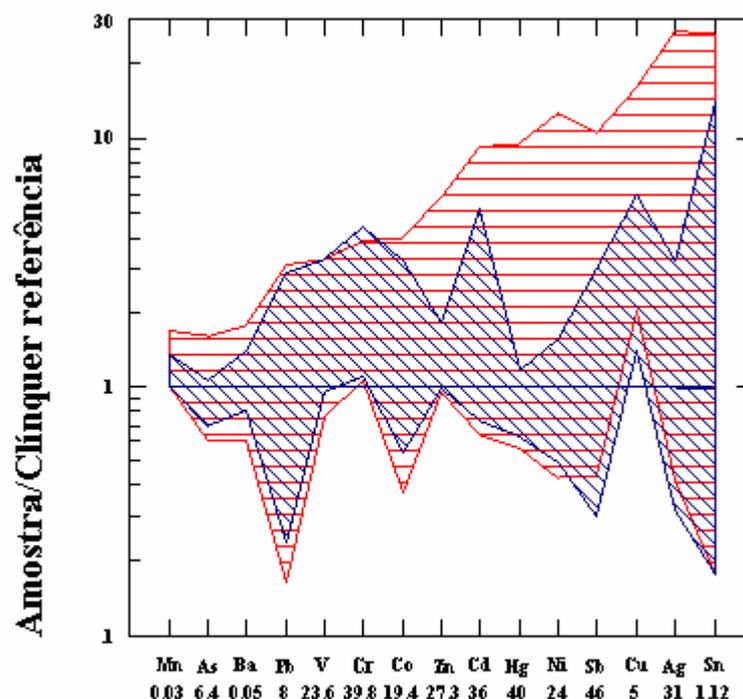


Figura 40. Interseção entre as áreas de distribuição de elementos traços dos clínqueres *não co-processados* (área interna) e *co-processados* (área externa), de acordo com as Figuras 38 e 39

O diagrama de área evidencia as tendências observadas nos diagramas anteriores das Figuras 38 e 39. Apenas níquel tem o comportamento mascarado em função de uma única amostra muito enriquecida.

A parte inferior da extensa área correspondente aos clínqueres *co-processados* envolve completamente a área dos *não co-processados*. A parte superior da área apresenta um enriquecimento progressivo nos elementos traços. A interseção implica justamente que à variabilidade das matérias-primas e combustível, acrescenta-se a variabilidade da composição do *blend*, que é, de qualquer forma, característica deste produto que envolve correntes diferentes de resíduos dentro da especificação de limites máximos de componentes (Tabela 16).

Nota-se que os elementos de transição cobre, níquel, zinco e cádmio apresentam boa compatibilidade com clínquer, apesar de terem baixo potencial iônico e, por isso, segundo a relação estabelecida por TIMASHEV (1980, *ver Capítulo 7*), tenderem a aumentar a viscosidade do líquido. A incorporação de cádmio ao clínquer corrobora os resultados dos balanços (*Capítulo 5*) realizados por KIRCHNER (1985) e SPRUNG

(1985). O caráter incompatível de chumbo parece contrastar com as observações de SPRUNG (1985), que verificou uma média de incorporação de 85% em operação com resíduo.

Teores mais altos de elementos traços no sistema implicam teores mais altos no clínquer e conseqüentemente nos minerais. Como discutido no Capítulo 6, a ordem de aceitação de íons estranhos incorporados ao retículo cristalino por solução sólida é C_3A (13% - 20%) \Rightarrow C_4AF (10%) \Rightarrow belita (4% - 6%) \Rightarrow alita (3% - 4%). TEOREANU e ENCULESEU (1973, *ver Capítulo 7*), por exemplo, encontraram solubilidade de MnO_2 e Cr_2O_3 em alita de até 2%, e de Co_2O_3 , de 0,5%.

Os silicatos cálcicos alita (C_3S) e belita (C_2S) cristalizam-se antes e têm estruturas mais fechadas, enquanto C_3A e C_4AF encontram-se em estado líquido até os últimos estágios da cristalização do clínquer, separando-se em duas fases apenas durante o resfriamento industrial. Os silicatos aceitam na estrutura apenas os elementos que substituem mais prontamente cálcio ou silício, até o limite de solubilidade. O excesso desses elementos entra na estrutura do C_3A e C_4AF , substituindo cálcio, alumínio ou ferro, assim como aqueles elementos traços que, por não entrarem com facilidade no retículo dos silicatos, tendem a se acumular no líquido intersticial.

Conforme relatado no Capítulo 7 sobre os estudos de HORNAIN (1971), alita contém proporções consideráveis de manganês, cobalto, níquel, cobre e zinco, embora as analogias desses elementos com ferro coloquem-nos de preferência em C_4AF . Vanádio e cromo, por outro lado, encontram-se em solução sólida principalmente em belita.

Os valores de elementos traços nos clínqueres co-processados (Anexo 1) encontram-se muito abaixo da capacidade de alita, belita, C_3A e C_4AF de absorvê-los em solução sólida na estrutura cristalina. Este fato implica que o clínquer portland tem potencial ambiental ainda a ser explorado.

Tentativas de medir os teores à microsonda eletrônica não resultaram em sucesso justamente porque as concentrações de vários deles importantes estavam abaixo do limite de detecção do equipamento, de 100ppm. Daí a decisão de preparar em laboratório clínqueres experimentais dopados com elementos selecionados, no caso, chumbo, vanádio e zinco, cujos resultados serão discutidos no Capítulo 9.

Microestrutura dos clínqueres

Do conjunto de 50 clínqueres, análise de microestrutura foi realizada em 37 amostras de clínqueres co-processados e 6 não co-processados com o objetivo de verificar a possível influência do aporte de elementos traços com a substituição parcial do combustível pelo *blend* nas relações texturais entre os minerais, nas condições de queima, e na composição mineralógica.

A síntese das interpretações da microestrutura, resultados de análise quantitativa dos minerais, análises químicas de elementos maiores, e módulos químicos (FSC, MS e MA) das amostras constam do Anexo 2.

Os minerais do clínquer, com exceção de periclásio e cal livre, têm poder refletor muito próximo, por isso a análise ao microscópio óptico de luz refletida apenas é possível através da utilização de reagentes químicos que colorem seletivamente os cristais. Foram utilizados sulfato de magnésio a 5% de concentração e ácido nítrico a 1% que permitem distinguir os silicatos, e hidróxido de potássio com sacarose, a 10%, que colore C₃A. A cor do ataque é função da duração, temperatura e reatividade dos cristais.

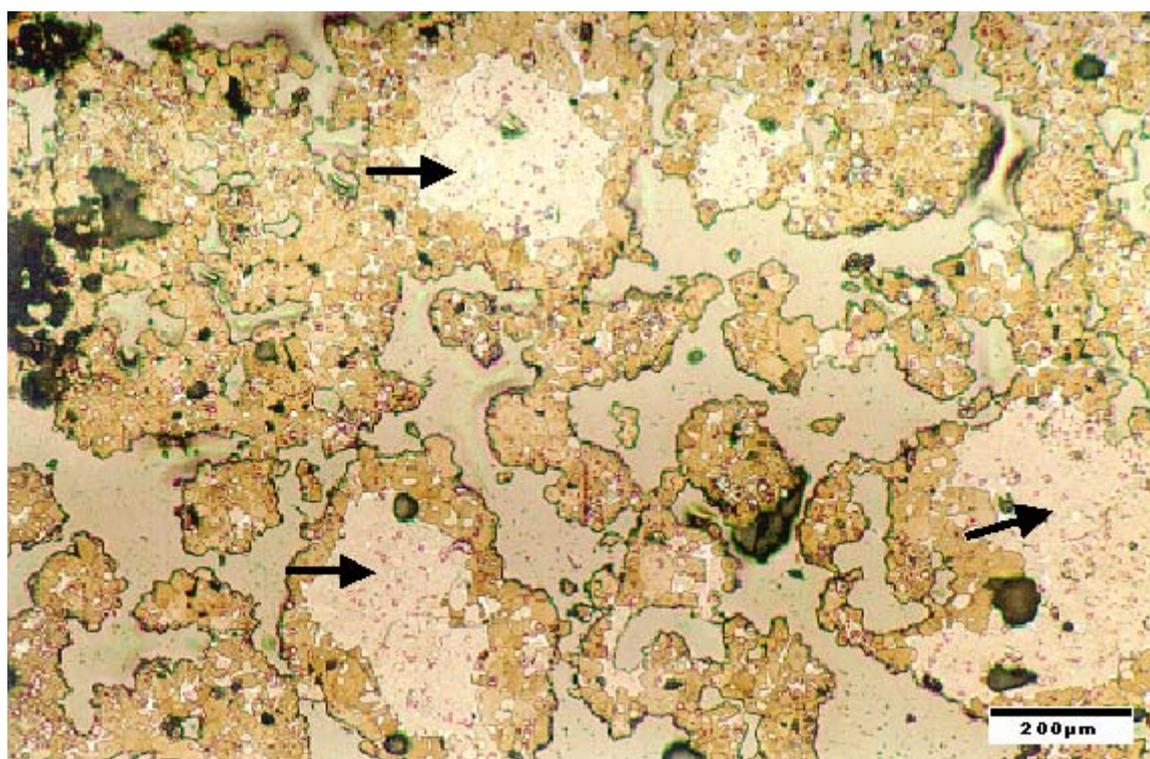
Um clínquer típico mostra um arcabouço predominantemente formado de cristais hexagonais, prismáticos, de alita, junto a cristais arredondados ou em vários estágios de digitação, geralmente geminados, de belita, distribuídos de forma dispersa e/ou concentrados em zonas, em uma matriz de C₃A e C₄AF, que pode apresentar-se em diferentes graus de cristalinidade. Distribuem-se ainda cristais de cal livre dispersos ou concentrados em zonas, e periclásio. Poros ficam em áreas não preenchidas pelo líquido (esses sítios são propícios à cristalização de sulfatos alcalinos nas paredes da cavidade).

Os clínqueres da Companhia de Cimento Ribeirão Grande apresentam caracteristicamente a ocorrência de periclásio, em função dos teores de MgO do calcário dolomítico que entra na dosagem da farinha.

A microestrutura do clínquer portland está relacionada à dosagem das matérias-primas na farinha pelos parâmetros químicos de FSC, MS, MA (*Capítulo 6*); à moagem e homogeneização, às condições da queima no forno rotativo e ao resfriamento. Através

da observação das feições texturais, é possível avaliar a eficiência das etapas do processo de fabricação (KIHARA et al., 1990).

Os clínqueres *não co-processados* e *co-processados* apresentaram zonas regulares de belita de aproximadamente 200 μ m, conseqüência da presença de grãos grossos (>45 μ m) de quartzo na farinha (Fotomicrografia 1). Esta ocorrência na maior parte das vezes é esporádica e, por isso, considerada normal. No entanto, em 11 clínqueres (Anexo 2) a quantidade de zonas de belita denotou moagem de sílica insatisfatória.

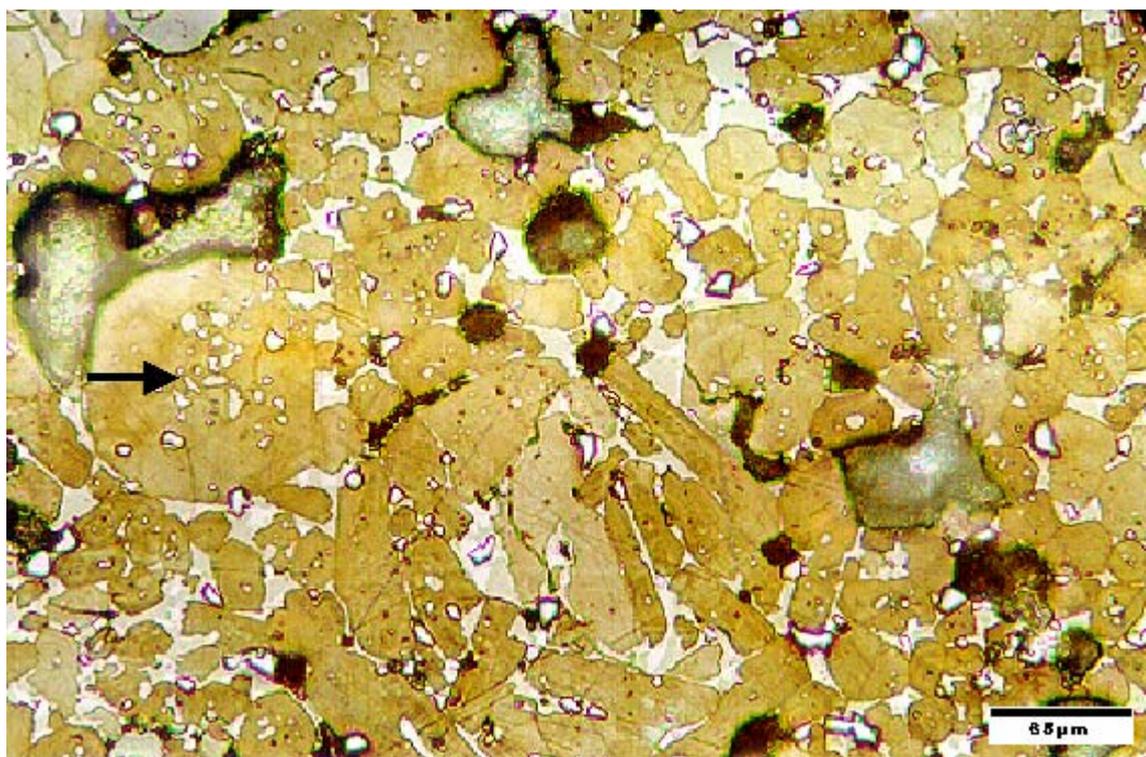


Fotomicrografia 7. Zonas de belita (setas) decorrentes da presença de grãos grossos de quartzo na farinha. Ataque químico de $MgSO_4$ (5%)

O método químico para quantificação de cal livre é mais seguro do que o de contagem de pontos porque engloba cal livre primária e secundária (*Capítulo 6*), gerada da decomposição de alita, ou em decorrência da substituição de cálcio em solução sólida de determinados elementos menores ou traços.

Tanto no grupo de clínqueres *não co-processados* quanto no de *co-processados*, o teor de cal livre química se situou no intervalo de 0,73% a 2,11% (Anexo 2). A média das 43 amostras, de 1,25%, aliada à ocorrência na forma de cristais dispersos, serve de parâmetro para qualificar a moagem do calcário como adequada e o FSC médio de 96,65, como normal.

Os cristais hexagonais de alita (Fotomicrografia 2) mostraram-se idiomórficos a subidiomórficos, de maneira geral, equigranulares, com inclusões de belita arredondada e de periclásio. Apresentaram dimensão média de $35\mu\text{m}$, referência para qualificar as condições de tempo e temperatura de queima como normais. Em alguns casos, essas condições foram mais brandas e a dimensão resultante foi menor ou igual a $25\mu\text{m}$.

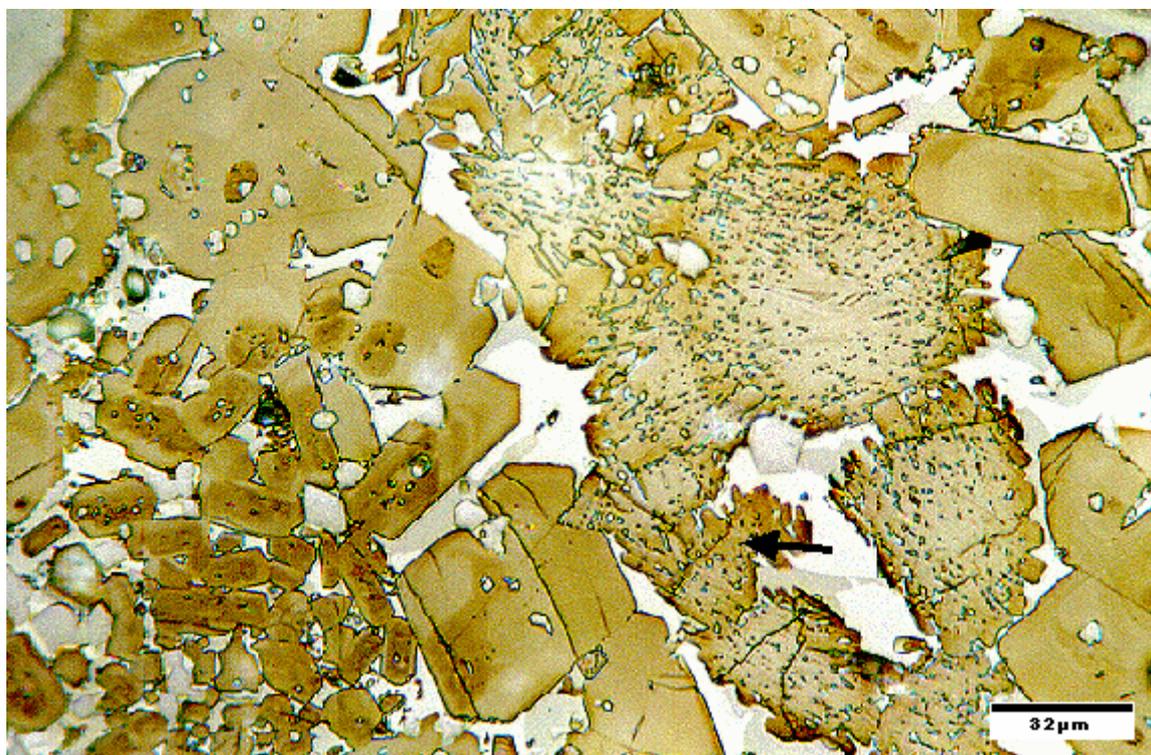


Fotomicrografia 8. Cristais de alita com inclusões de belita e periclásio (seta), dimensão média de $35\mu\text{m}$. Ataque químico de HNO_3 (1%) + 1/3 água

As bordas dos cristais de alita e belita fornecem informações sobre a velocidade do resfriamento, na temperatura de 1450°C - 1250°C , processado entre o final da zona de queima e a boca de saída do forno ("primeiro" resfriamento). A ocorrência de alita com bordas praticamente retilíneas é, de maneira geral, interpretada como consequência de taxa de resfriamento normal. Resfriamento mais lento leva os silicatos cálcicos a inverterem a direção das reações que os originaram e passam a se decompor a partir das bordas dos cristais. É comum, neste caso, observar diminutos cristais de belita que aparece como uma franja fina ao longo das bordas corroídas de alita.

Dependendo da amostra, os cristais de alita apresentaram ora bordas retilíneas ora bordas sub-retilíneas, com geração, incipiente ou não, de belita secundária. De qualquer forma, a interpretação da taxa do primeiro resfriamento foi baseada

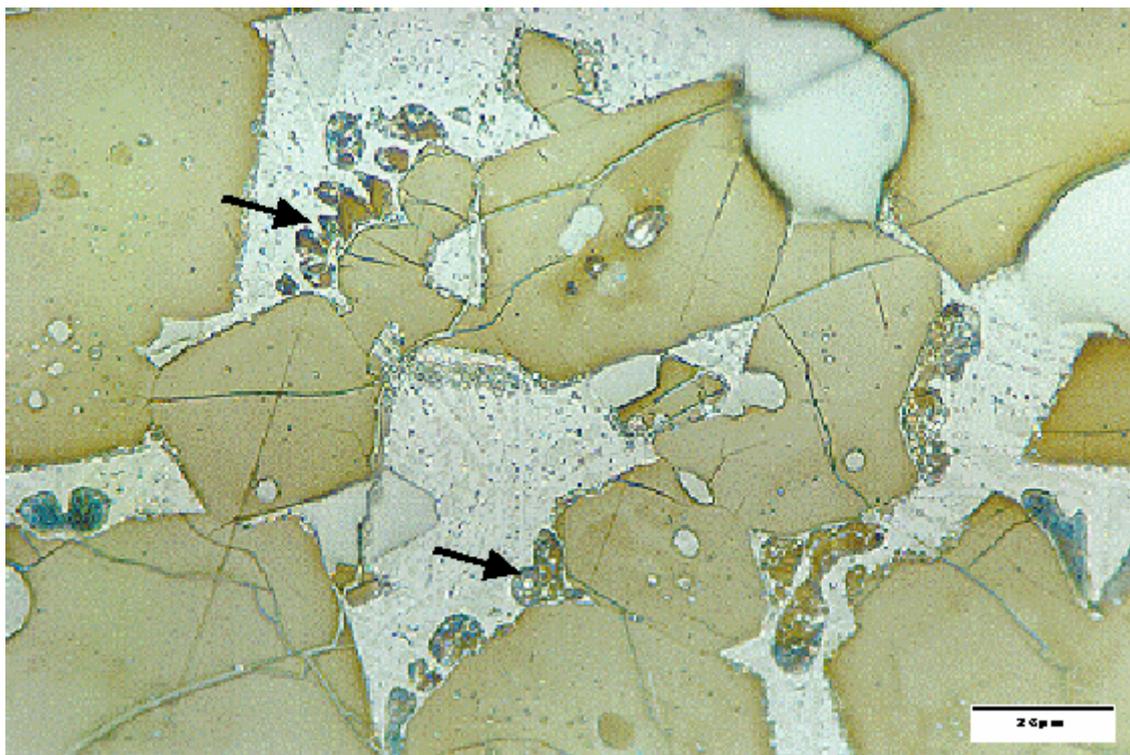
exclusivamente na estabilidade dos cristais de alita. Isso se deveu ao fato curioso de que, nesses clínqueres, independentemente do grau de decomposição da alita, os cristais de belita se mostraram internamente desorganizados, em início de digitação a digitados (Fotomicrografia 3).



Fotomicrografia 9. Cristais digitados de belita (seta) em contraste com alita de bordas retilíneas. Ataque químico de HNO_3 (1%) + 1/3 água

Os cristais de alita são mais suscetíveis à reação de absorção pela fase intersticial ($\text{alita} \Rightarrow \text{belita} + \text{cal livre}$) nesta faixa de temperatura, por isso a instabilidade dos cristais de belita no conjunto de clínqueres *co-processados* e *não co-processados* é provavelmente decorrente de outro fator. Na literatura, “*belita digitada sem decomposição da alita*” é interpretada como resultado de “*resfriamento lento a certas razões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, também afetada pelo teor de álcalis*” (LONG, *informação pessoal*, in CAMPBELL, 1999). Esta interpretação é vaga e de difícil constatação.

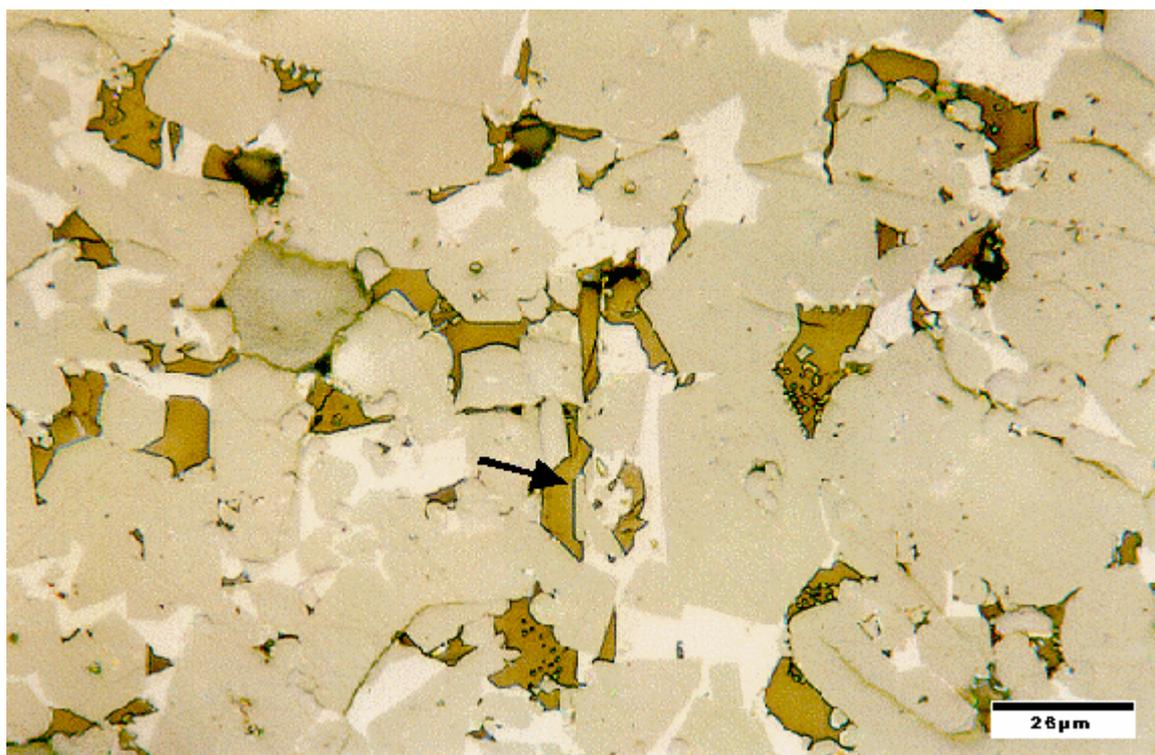
Nos clínqueres estudados é muito comum a ocorrência de belita na forma de cristais amebóides na fase intersticial, ao redor dos cristais de alita, seguindo exatamente seu contorno (Fotomicrografia 4). Esses cristais apresentam hábito diferente das franjas de belita secundária e os cristais de alita não mostram sinais de decomposição tão acentuada, por isso a feição não foi considerada consequência de primeiro resfriamento lento.



Fotomicrografia 10. Cristais de belita amebóides na fase intersticial, seguindo o contorno dos cristais de alita (nota-se diferença de hábito da franja fina de belita secundária ao longo das bordas). Ataque químico de HNO_3 (1%) + 1/3 água

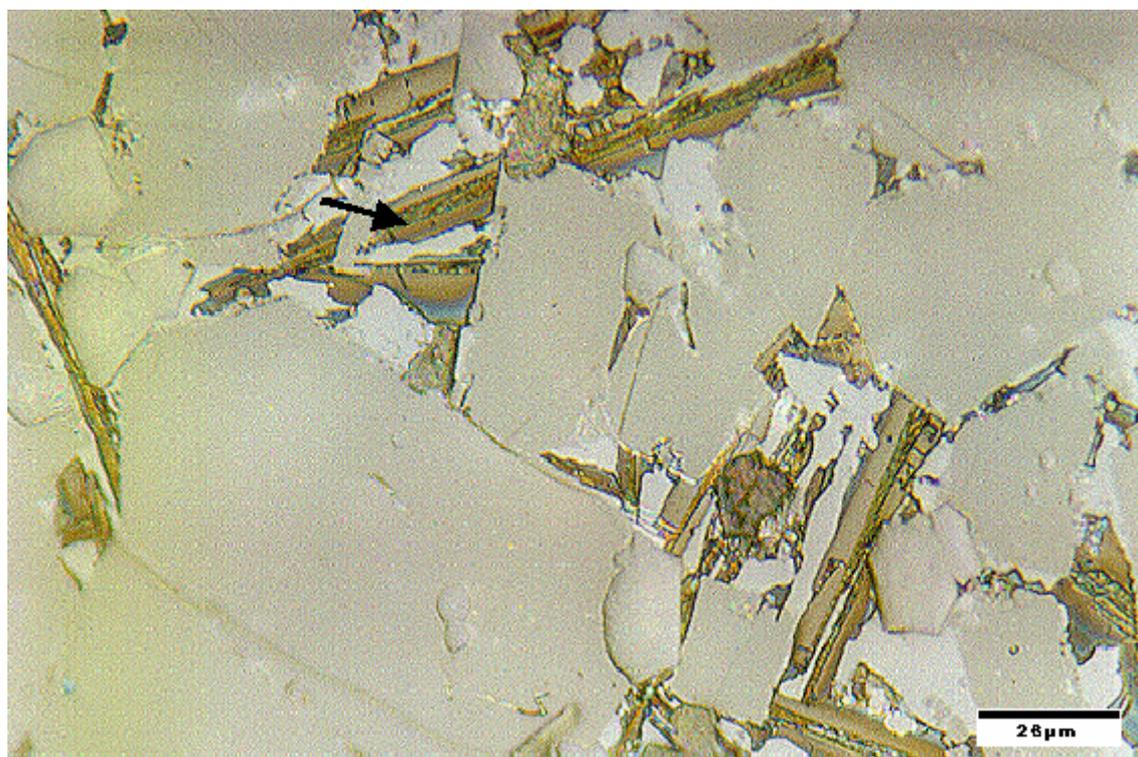
HOFMÄNNER (*in* CAMPBELL, 1999) atribui esta feição a excesso de SiO_2 na composição. CAMPBELL (1999), por outro lado, afirma que é típica de clínques queimados a alta temperatura durante longo tempo. Queima longa não parece ser o caso, já que condicionaria o desenvolvimento de cristais grandes de alita. A temperatura, no entanto, pode ter sido alta.

O grau de cristalização da fase intersticial é consequência da velocidade do “segundo” resfriamento, no resfriador industrial. A matriz dos clínques apresenta-se bem cristalizada, resultado de uma taxa de segundo resfriamento lenta, permitindo distinguir perfeitamente C_3A e C_4AF (Fotomicrografia 5).



Fotomicrografia 11. Fase intersticial bem cristalizada, distinguindo perfeitamente C_3A (seta) e C_4AF . Ataque químico de KOH + sacarose

A ocorrência de cristais de aluminato prismáticos é comum em nódulos de quase todos os clínqueres estudados. São típicos de enriquecimento em álcalis, alguns englobando poiquiliticamente os cristais de alita e belita (Fotomicrografia 6).



Fotomicrografia 12. C₃A prismático, rico em álcalis. Ataque químico de KOH + sacarose

Análise quantitativa (Anexo 2) dos clínqueres *não co-processados* e *co-processados* revelou, em média, 73% de alita, alta proporção de silicatos (alita + belita), de 81%, e alta relação alita/belita, 11. Esses parâmetros, aliados ao teor de cal livre, implicam combinação ótima dos componentes das matérias-primas, resultado de homogeneização adequada e condições de queima otimizadas.

Em conclusão, a análise qualitativa comparativa entre os clínqueres *não co-processados* e *co-processados* não revelaram quaisquer diferenças que pudessem ser atribuídas a influências na sinterização com a introdução do *blend* de resíduos nos sistema forno. A presença de elementos menores, como foi visto nos Capítulos 5 a 7, pode trazer uma série de conseqüências ao processo, que poderiam de alguma forma ficar registradas nas relações texturais. Os teores envolvidos no co-processamento em questão certamente não atingem níveis tais que influenciem a cinética das reações entre os componentes.

A microestrutura de todos os clínqueres estudados levou à interpretação das etapas de fabricação como adequadas e da composição mineralógica, como ideal. A introdução de resíduos no processo não afetou a combinação entre os componentes, portanto nem a formação dos minerais, e tampouco as relações texturais entre eles, o que fatalmente resulta em clínqueres com desempenho mecânico dentro dos parâmetros de qualidade exigidos.

O clínquer *co-processado* com qualidade ambiental deve, portanto, ser capaz de incorporar os elementos traços, como metais pesados, na estrutura cristalina de seus minerais formadores, deve garantir a proporção adequada dos componentes mineralógicos e a geração de minerais bem formados, com relações texturais as mais homogêneas possíveis.

Lixiviação

As propriedades ambientais dos cimentos tornaram-se relevantes em função do uso de combustíveis e matérias-primas alternativas.

O controle da qualidade ambiental de cimentos tem sido feito baseado ou na concentração total ou na lixiviação do produto. Tomar a concentração total como referência implica que apenas uma fração do total é ambientalmente relevante, pois se o total fosse considerado potencialmente disponível para a lixiviação, a liberação seria inaceitavelmente alta (SLOOT, 2000). A correlação entre concentração total e disponibilidade de lixiviação é, de maneira geral, pobre ou inexistente. Assim, a potencialidade de liberação de constituintes tóxicos ao meio ambiente é o parâmetro de controle mais apropriado para verificar o impacto ambiental de produtos à base de cimento.

Os ensaios de lixiviação procuram reproduzir condições naturais de exposição e simular variáveis específicas que possam influenciar os mecanismos de difusão. Existem diversos métodos internacionais de determinação da lixiviação (KARSTENSEN, 1994; SLOOT, 2000), que utilizam material moído ou pequenos corpos-de-prova, e diferentes pH. Em corpos-de-prova, o transporte dos íons no meio aquoso é dificultado pelos obstáculos ao longo do caminho da matriz cimentícia para o meio ambiente. Neste caso, as adições do cimento, o uso de agregados, assim como a relação água/cimento, podem influenciar o comportamento na lixiviação, uma vez que levam a uma variação na estrutura dos poros do concreto (HOHBERG e SCHIESSL, 1997). Os ensaios com material moído são adequados para examinar a fixação química do material, sendo as condições de testes mais severas em virtude da maior superfície de contato.

A taxa de lixiviação é afetada não apenas pelo valor de pH da solução, com o qual varia a solubilidade dos elementos, mas também pela capacidade do próprio material sólido de mudar o pH da solução. Devido à dificuldade de acertar o pH do método da norma nacional (ABNT, 1987) com amostras de um material extremamente básico como cimento, adotou-se o método da U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1990) para material moído, com solução de ácido acético (5,7ml/l).

Os padrões da U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1990) e NBR 10004 (ABNT, 1987) encontram-se listados na Tabela 24 para comparação.

Tabela 24. Padrões de lixiviação das normas US EPA (1990) e NBR 1004 (ABNT, 1987)

Metal	Padrões (ppb)	
	<u>E.P.A.</u>	<u>NBR</u>
Antimônio	1000	-
Arsênio	5000	5000
Bário	100.000	100.000
Berilo	7	-
Cádmio	1000	500
Chumbo	5000	5000
Cromo	5000	5000
Mercúrio	200	100
Níquel	70000	-
Prata	5000	5000
Selênio	1000	1000
Tálio	7000	-

(-) = não especificado na norma

Como a fábrica produz cimento composto com clínqueres *não co-processados* e *co-processados*, prepararam-se cimentos em laboratório unicamente com clínqueres *co-processados* para verificar o comportamento na lixiviação. Quatorze cimentos compostos foram então preparados, seguindo as proporções: 71,3% de clínquer portland co-processado, 7% de material carbonático, 18% de escória granulada e 3,7% de sulfato de cálcio.

As concentrações de antimônio, arsênico, bário, berilo, cádmio, cromo, chumbo, mercúrio, níquel, prata, selênio e tálio foram determinadas no extrato lixiviado (Tabela 25).

Tabela 25. Dados de concentração (ppb) de metais obtidos nos ensaios de lixiviação

Metal	Teor de metal lixiviado (ppb)													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Antimônio	0,20	0,20	0,30	0,20	n.d.	0,60	n.d.							
Arsênio	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bário	2100	1100	3800	9300	5600	3800	4500	3300	5000	6800	1200	1700	690	3580
Berilo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cádmio	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	0,18	n.d.	n.d.	0,23	n.d.
Chumbo	n.d.	n.d.	1,7	2,4	5	1,7	0,9	5,0	0,8	6,4	0,7	1,4	2,6	600
Cromo	32	102	600	68,3	300	600	400	800	180	86,5	400	96	200	150
Mercúrio	n.d.	n.d.	0,6	0,7	n.d.	1,2	1,4	1,2	0,6	n.d.	2,2	1,4	1,8	n.d.
Níquel	1,5	n.d.	13	18	4,2	13	13	11	4,3	4,5	4	0,9	n.d.	5,8
Prata	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Selênio	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,8	n.d.								
Tálio	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Limites de detecção: Be = 0,02ppb Tl = 0,5ppb Ag = 0,05ppb As = 0,10ppb
 Se = 0,10ppb Sb = 0,10ppb Hg = 0,10ppb

Em mais da metade do total de análises, os teores no extrato lixiviado encontravam-se abaixo dos limites de detecção do equipamento de absorção atômica. Arsênio, berilo, prata, tálio não foram detectados em nenhuma das amostras, enquanto selênio foi detectado em apenas uma.

Todos os demais valores determinados estão muito abaixo dos padrões tanto da EPA quanto da ABNT. Para dar idéia do que representa esses teores em relação aos valores máximos permitidos por norma, na Tabela 26 constam as relações entre os maiores valores encontrados de cada elemento para os limites da U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1990) e NBR 10004 (ABNT, 1987).

Tabela 26. Porcentagem do maior valor encontrado de cada elemento para os limites US EPA (1990) e NBR 1004 (ABNT, 1987).

Metal	Padrões (ppb)		Maior valor encontrado (%)	
	<u>E.P.A.</u>	<u>NBR</u>	<u>E.P.A.</u>	<u>NBR</u>
Antimônio	1000	-	0,06	-
Arsênio	5000	5000	Não detectado	
Bário	100.000	100.000	9,3	
Berilo	7	-	Não detectado	-
Cádmio	1000	500	0,023	0,046
Chumbo	5000	5000	12	
Cromo	5000	5000	16	
Mercúrio	200	100	1,1	2,2
Níquel	70000	-	0,03	-
Prata	5000	5000	Não detectado	
Selênio	1000	1000	0,08	
Tálio	7000	-	Não detectado	-

(-) = não especificado na norma

Em relação aos padrões admissíveis, os valores mais altos encontrados de antimônio, cádmio, mercúrio, níquel e selênio são ínfimos. Bário, chumbo já alcançam porcentagens decimais, de 9,3% e 12%, respectivamente. A única porcentagem mais

significativa foi de cromo, referente à concentração de 800ppb de uma única análise, e, assim mesmo, alcançando apenas 16% dos limites.

Os resultados da lixiviação atestam assim a retenção dos elementos traços de relevância ambiental nos retículos cristalinos das fases mineralógicas do clínquer. Sob as condições extremas do ensaio, não houve solubilização significativa de nenhum elemento, sendo que os maiores valores da maior parte das análises estão cerca de 99% mais baixos do que os limites normativos, e os teores mais altos de Ba, Pb e Cr, estão 91%, 88% e 84% inferiores.

Desempenho mecânico dos cimentos

O clínquer é o principal componente do cimento portland, sendo misturado às adições na fase de moagem para produzir os diferentes tipos disponíveis no mercado. Gesso é regulador do tempo de endurecimento e está presente em todos os tipos de cimento em pequena quantidade, aproximadamente 3%. As adições ativas, como escórias de alto forno, materiais pozolânicos e materiais carbonáticos, substituem parte do clínquer pelas suas propriedades hidráulicas ou “lubrificantes” (ABCP, 1994).

Os cimentos portland compostos respondem por cerca de 70% da produção brasileira. O tipo CP II-E 32 compõe-se de 94% a 56% de clínquer e gesso, 6% a 34% de escória granulada de alto forno, e 0% a 10% de material carbonático (ABNT, 1991 c).

O que dá ao cimento portland seu caráter hidráulico é a capacidade de reagir com água até uma determinada quantidade (relação água/cimento) e até um certo grau. São os componentes mineralógicos do clínquer os principais agentes responsáveis pelo desenvolvimento das propriedades do cimento, formando, ao reagir com água, produtos de solubilidade muito baixa cuja microestrutura proporciona os requisitos de resistência mecânica, estabilidade de volume e outros parâmetros.

Em relação à influência de cada fase cristalina do clínquer portland, alita (C_3S) é a que reage mais rápido com água. Em cimentos portland é a fase que mais contribui para o desenvolvimento das resistências às idades até 28 dias. Cerca de 70% reage em 28 dias e virtualmente toda em 1 ano (TAYLOR, 1998).

Belita (C_2S) reage lentamente com água, influenciando pouco para a resistência durante os primeiros 28 dias, mas contribui significativamente para o aumento posterior

da resistência que ocorre a idades mais avançadas. Sob condições similares, as resistências obtidas para alita e belita puras são, em um ano, aproximadamente as mesmas.

Aluminato tricálcico (C_3A) reage rapidamente com água, causando pega rápida, controlada por agentes retardadores como o gesso. Apesar da alta reatividade com água, C_3A não mostra propriedades hidráulicas fortes, mas em conexão com os silicatos, aumenta a resistência inicial do cimento.

Ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) apresenta uma taxa aparentemente variável de reatividade com água, talvez devido a diferenças na composição ou outras características, mas, em geral, é inicialmente alta e, em idades mais avançadas, baixa ou muito baixa. A contribuição para a resistência mecânica é pequena.

O desempenho mecânico é o requisito básico de qualidade a que o cimento portland deve atender, por este motivo as fábricas realizam diariamente o controle da resistência mecânica à compressão aos 3, 7 e 28 dias dos cimentos que produzem, seguindo o procedimento da NBR 7215 (ABNT, 1996).

Com 685 valores obtidos do sistema de qualidade da Companhia de Cimento Ribeirão Grande, foi possível montar diagramas de variação do cimento composto CP II-E 32 (Figuras 41, 42 e 43) ao longo do tempo, desde 1996 quando os cimentos eram manufaturados com clínqueres convencionais, *não co-processados*, passando por 1997 até 1998, quando os cimentos passaram a contar com uma mistura de clínqueres *co-processados* e *não co-processados*.

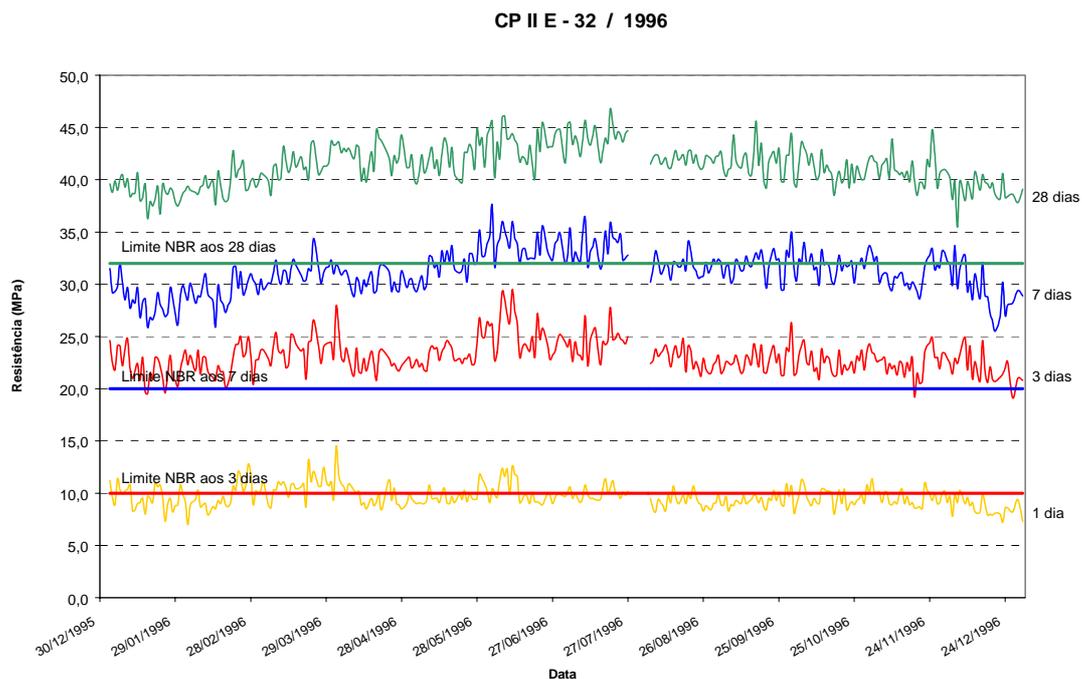


Figura 41. Curvas de resistências mecânicas a 1, 3, 7 e 28 dias de cimentos industriais de 1996. As linhas divisórias correspondem aos limites normativos a 3, 7 e 28 dias (ABNT, 1991 c)

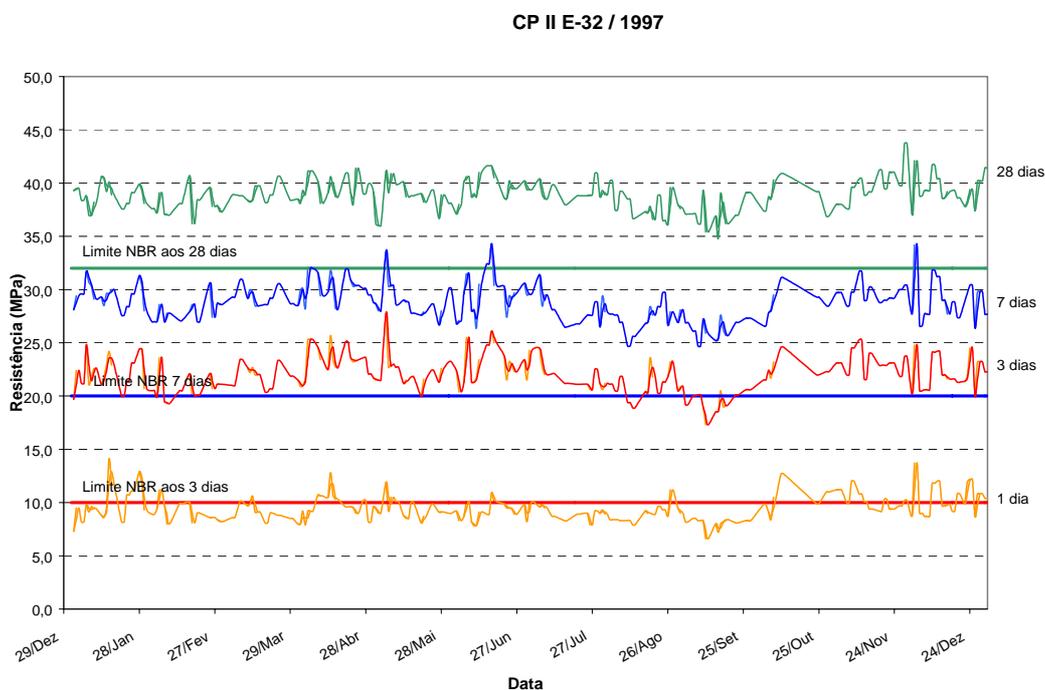


Figura 42. Curvas de resistências mecânicas a 1, 3, 7 e 28 dias de cimentos industriais de 1997. As linhas divisórias correspondem aos limites normativos a 3, 7 e 28 dias (ABNT, 1991 c)

CP II E-32 / 1998

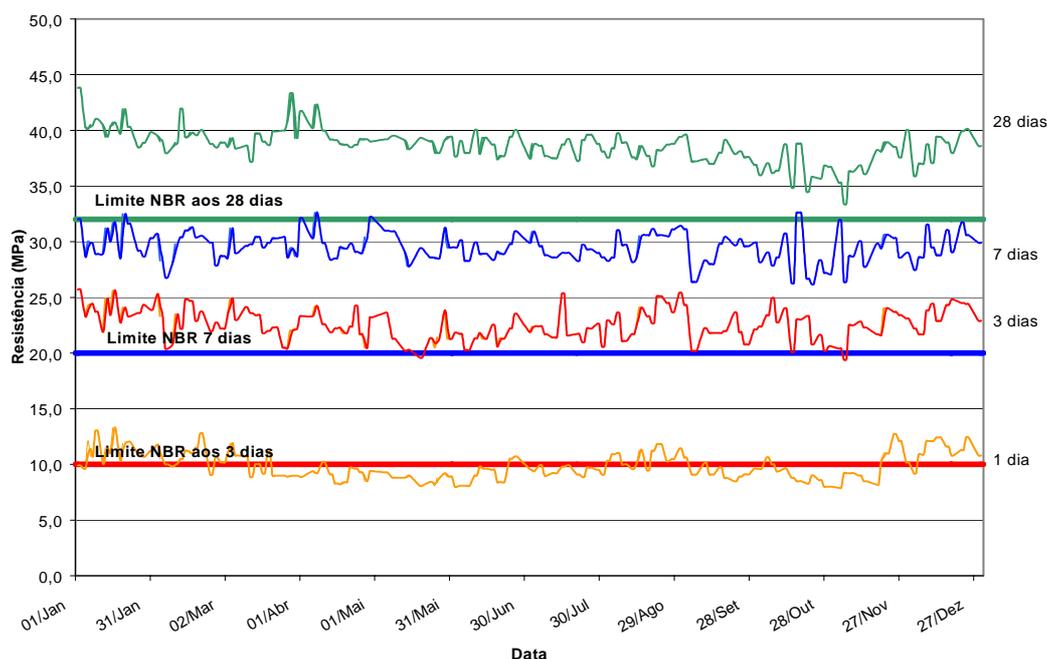


Figura 43. Curvas de resistências mecânicas a 1, 3, 7 e 28 dias de cimentos industriais de 1998. As linhas divisórias correspondem aos limites normativos a 3, 7 e 28 dias (ABNT, 1991 c)

O monitoramento da qualidade dos cimentos CP II-E 32 indica que as resistências mecânicas a todas as idades estão acima dos limites mínimos exigidos pela norma NBR 11578/91 (ABNT 1991 c). Nota-se nas Figuras 41, 42 e 43 que o desempenho dos cimentos a 1 dia equivale ao limite estipulado para a idade de 3 dias. A mesma tendência verifica-se para o desempenho a 3 dias que supera o limite normativo a 7 dias.

A entrada definitiva de clínqueres *co-processados* na composição do cimento composto CP II-E 32 não é sequer percebida nas curvas de resistências, em qualquer momento, o que implica claramente que o co-processamento de resíduos através da substituição do combustível pelo *blend* não traz conseqüências à qualidade do produto da atividade-fim da indústria de cimento.

Em conclusão, aos parâmetros analisados anteriormente de capacidade de incorporação dos elementos traços à estrutura cristalina, de formação de uma composição mineralógica e relações microtexturais adequadas, de garantia de baixos níveis de lixiviação, soma-se à *qualidade ambiental do clínquer co-processado* a propriedade de conferir o desempenho mecânico ao cimento portland que origina.

10. Clínqueres experimentais

Química mineral

Já foi mencionado que, em princípio, a intenção era analisar à microsonda eletrônica clínqueres industriais *não co-processados* e *co-processados* para investigar a incorporação dos elementos traços aos minerais em um caso real, porém o limite de detecção do equipamento não alcançava os baixos teores presentes nas amostras.

Desta forma, foram sinterizados quatro clínqueres experimentais a partir de uma mesma farinha industrial, três deles *dopados*, um com substituição de 1% da farinha por um composto de zinco (ZnO), outro, por vanádio (NH_4VO_3) e o outro, por chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), além de um, *não-dopado* (branco), para servir como referência.

Zinco, vanádio e chumbo são elementos importantes do ponto de vista ambiental, e como foi discutido nos Capítulos 5 e 7, seu comportamento pode atuar sobre o líquido, criar ciclos no forno, estabilizar formas polimórficas, além de influenciar o desempenho mecânico do clínquer portland. De qualquer forma, esses três elementos foram selecionados não apenas por estarem contidos em várias correntes de resíduos industriais líquidos, mas também pelo fato de serem componentes importantes de materiais relevantes para a indústria de cimento. Zinco é um componente importante de pneus. Vanádio está presente em teores relativamente altos em carvão e em coque de petróleo. Chumbo é elemento comum em matérias-primas e combustíveis, e tem como característica uma maior volatilidade relativa.

Espectrometria de fluorescência de raios X

Os clínqueres experimentais foram primeiramente analisados por espectrometria de fluorescência de raios X para verificar a ordem de grandeza dos teores dos três elementos incorporados.

A Tabela 27 apresenta os teores alcançados com o método de queimabilidade.

Tabela 27. Análises químicas semiquantitativas por espectrometria de fluorescência de raios X dos clínqueres experimentais

Composição química	Branco	1% ZnO	1% NH ₄ VO ₃	1% Pb(NO ₃) ₂
CaO	66,43	65,47	65,09	66,29
SiO ₂	18,15	17,94	17,74	17,88
Al ₂ O ₃	3,85	3,83	3,92	3,92
Fe ₂ O ₃	3,12	3,13	2,94	3,06
SO ₃	0,22	0,17	0,10	0,20
MgO	6,56	5,98	7,09	3,65
Na ₂ O	0,18	0,72	0,17	0,17
K ₂ O	0,82	0,76	0,88	0,81
TiO ₂	0,32	0,28	0,35	0,26
SrO	0,21	0,20	0,21	0,21
P ₂ O ₅	0,07	0,07	0,07	0,07
MnO	0,054	0,05	0,06	0,05
PbO	n.d.	n.d.	n.d.	0,41
V ₂ O ₅	n.d.	n.d.	1,37	n.d.
ZnO	n.d.	1,37	n.d.	n.d.

Nota-se que a farinha não apresentava concentração alguma desses componentes, pois na varredura, o clínquer *não-dopado* (branco) não apresentou nem sequer traços de zinco, vanádio e chumbo. Verifica-se que 1% de adição dos compostos equivaleu a concentrações em níveis percentuais dos óxidos nos clínqueres *dopados*: 1,37% ZnO, 1,37% V₂O₅ e 0,41 PbO. Chumbo, parece se comportar como elemento de volatilidade comparativamente alta.

Microsonda eletrônica

Em vista da dificuldade de analisar as fases intersticiais C₃A e C₄AF, os dados de microsonda referem-se aos silicatos cálcicos C₃S e C₂S, os quais formam cristais de maior porte nos quais a maioria dos pontos foram locados. O total das análises de química mineral por microsonda eletrônica encontram-se no Anexo 3.

As composições estequiométricas das moléculas puras ideais de alita (C_3S), belita (C_2S), C_3A e C_4AF são lançadas no diagrama da Figura 44, valendo-se das relações $\{[(CaO+Al_2O_3)/CaO] - 1\}$ versus $\{[(CaO+SiO_2)/CaO] - 1\}$. Este diagrama servirá como base para lançar as análises efetuadas.

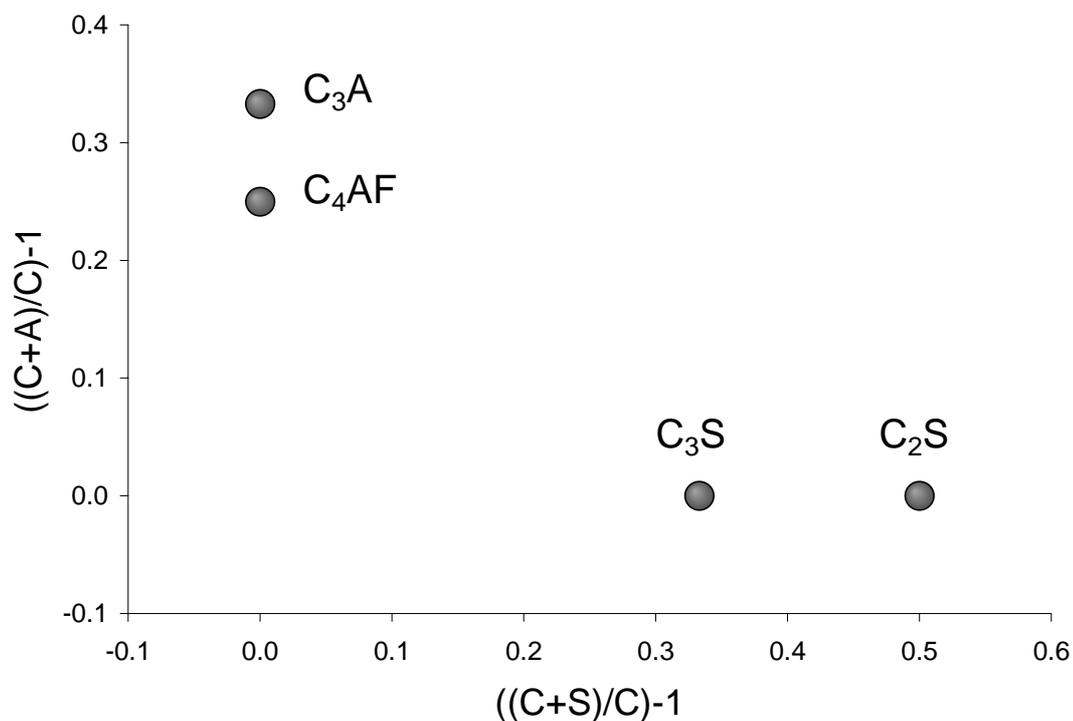


Figura 44. Composição ideal das fases cristalinas de clínquer portland em relação às razões $\{[(C+A)/C]-1\}$ versus $\{[(C+S)/C]-1\}$, onde C = CaO, A = Al_2O_3 ; S = SiO_2

Na Tabela 28. são apresentados resultados médios de análises químicas de alita (C_3S) e belita (C_2S) em cada um dos clínqueres experimentais.

Tabela 28. Análises representativas de C₃S (alita) e C₂S (belita) de clínques experimentais

	branco		com Pb		com Zn		com V	
[%]	C ₃ S	C ₂ S						
SiO ₂	24,44	30,02	24,62	33,15	23,80	32,48	25,62	29,56
Al ₂ O ₃	0,80	2,04	0,88	0,26	1,62	0,59	1,40	1,76
CaO	70,35	61,91	70,51	62,60	69,04	62,11	69,06	60,41
FeO	0,48	1,44	0,55	0,40	1,35	0,67	0,80	1,39
MgO	1,48	1,22	-	-	1,29	0,44	-	4,17
Na ₂ O	0,09	0,24	-	-	0,12	0,20	-	0,18
K ₂ O	0,12	0,99	0,16	0,92	0,21	0,99	0,42	1,02
SO ₃	-	0,08	0,01	0,02	-	0,02	0,01	0,08
TiO ₂	0,11	0,15	0,05	0,09	0,11	0,05	0,12	0,11
SrO	0,12	0,36	0,12	0,30	0,23	0,43	0,21	0,29
MnO	0,00	0,05	0,03	0,06	0,02	0,02	0,02	0,06
P ₂ O ₅	0,04	0,05	0,02	0,05	0,06	0,01	0,02	0,03
ZnO	-	-	-	-	0,66	0,19	-	-
PbO	0,02	0,03	0,33	0,11	-	-	-	-
V ₂ O ₅	-	0,03	-	-	-	-	0,40	0,75
Total	98,05	98,61	97,28	97,96	98,48	98,21	98,09	99,79

Nas Figuras 45, 46 e 47, os dados de cada clínquer foram lançados em diagrama contendo como referência as composições ideais de alita (C₃S), belita (C₂S), C₃A e C₄AF, conforme a Figura 44. Análises mistas se situarão em pontos intermediários. O diâmetro dos símbolos é proporcional às relações catiônicas dos metais Zn, Pb e V contidos em cada ponto.

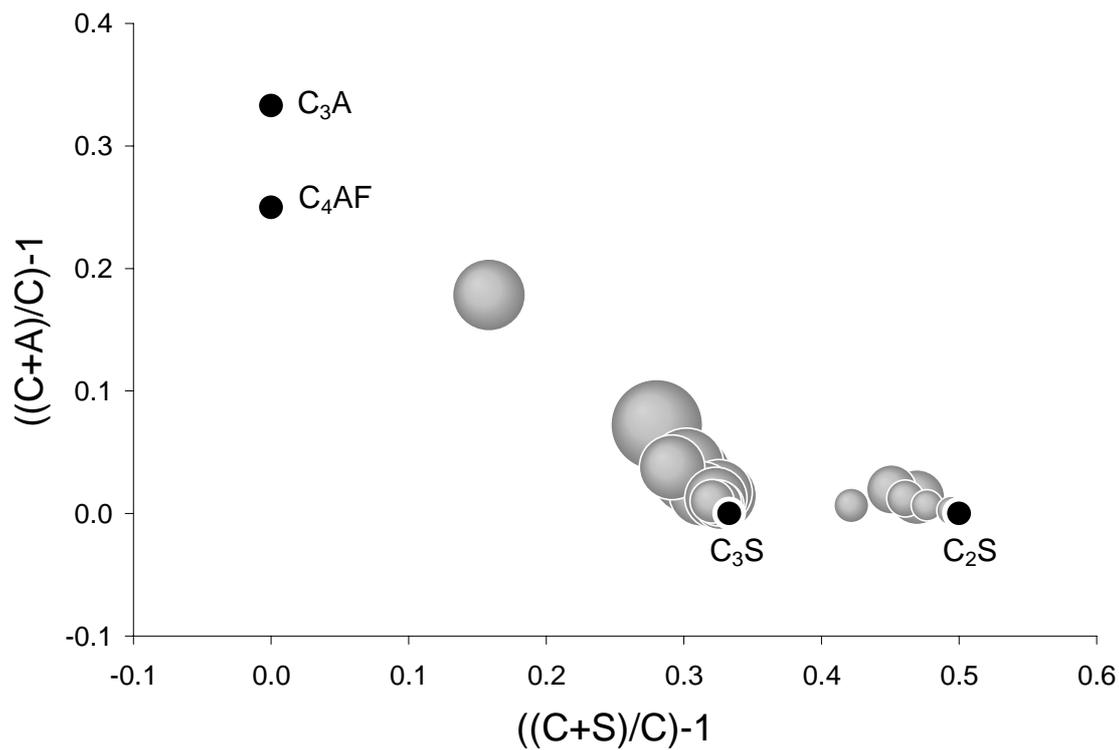


Figura 45. Proporção molecular de PbO em fases cristalinas de clínquer (n=16). O diâmetro dos símbolos refere-se à proporção molecular de PbO em cada ponto (0,11% a 1,13%)

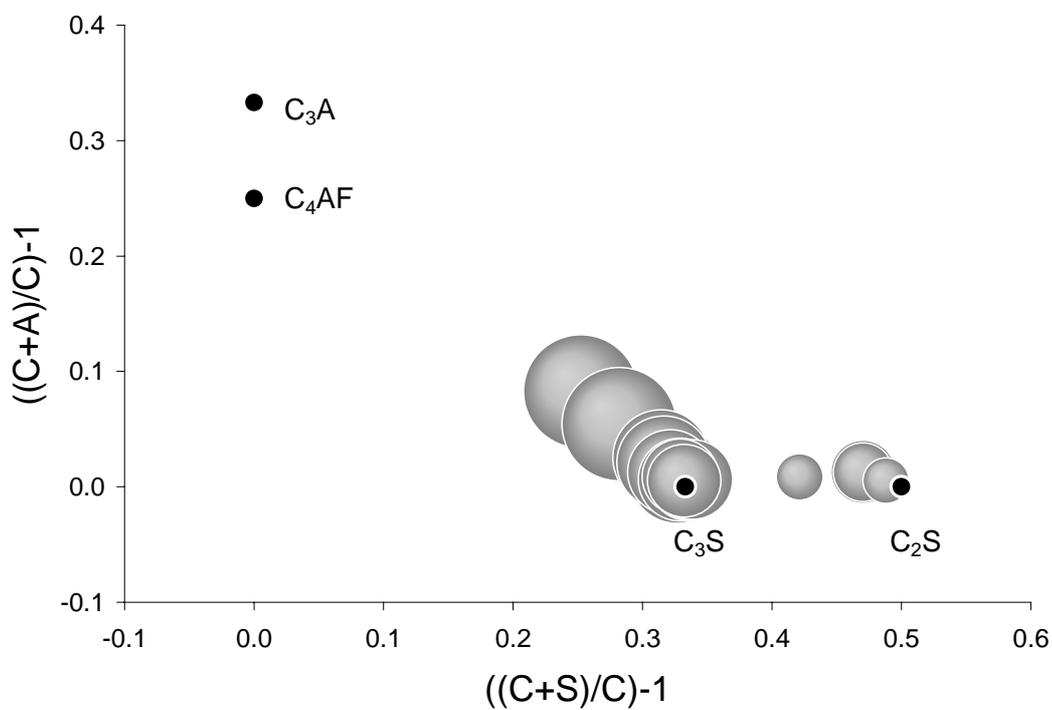


Figura 46. Proporção molecular de ZnO em fases cristalinas de clínquer (n=16). O diâmetro dos símbolos refere-se à proporção molecular de ZnO em cada ponto (0,20% a 1,20%)

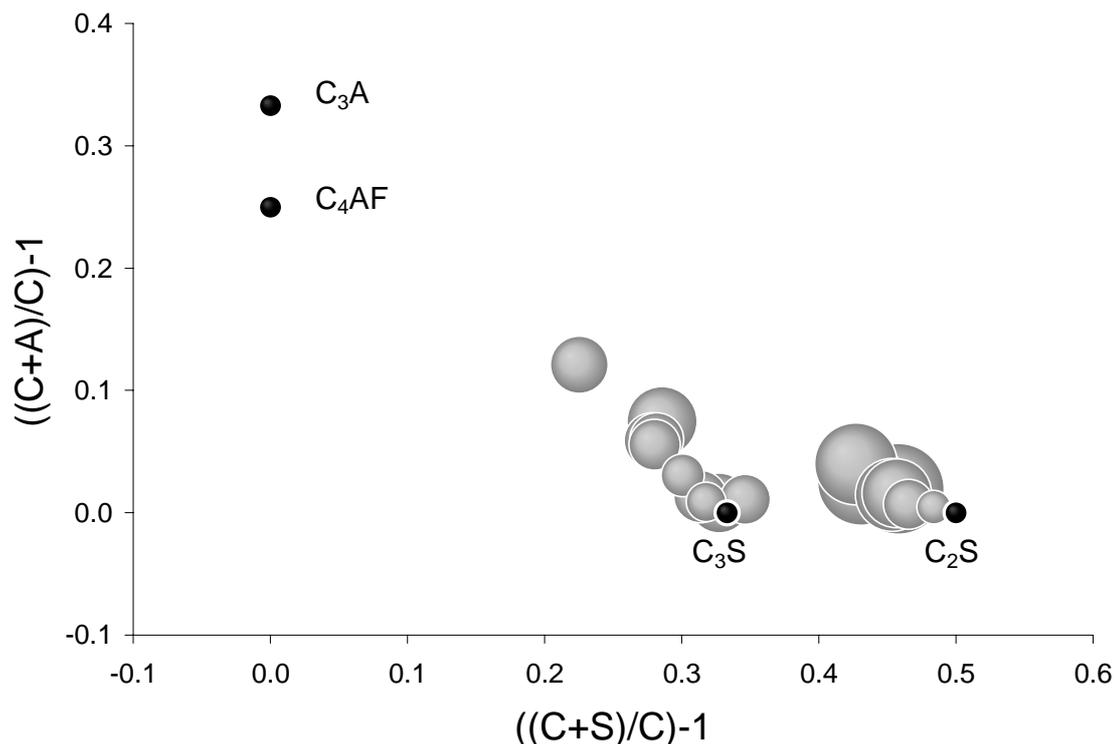


Figura 47. Proporção molecular de V_2O_5 em fases cristalinas de clínquer ($n=17$). O diâmetro dos símbolos refere-se à proporção molecular de V_2O_5 em cada ponto (0,18% a 1,28%)

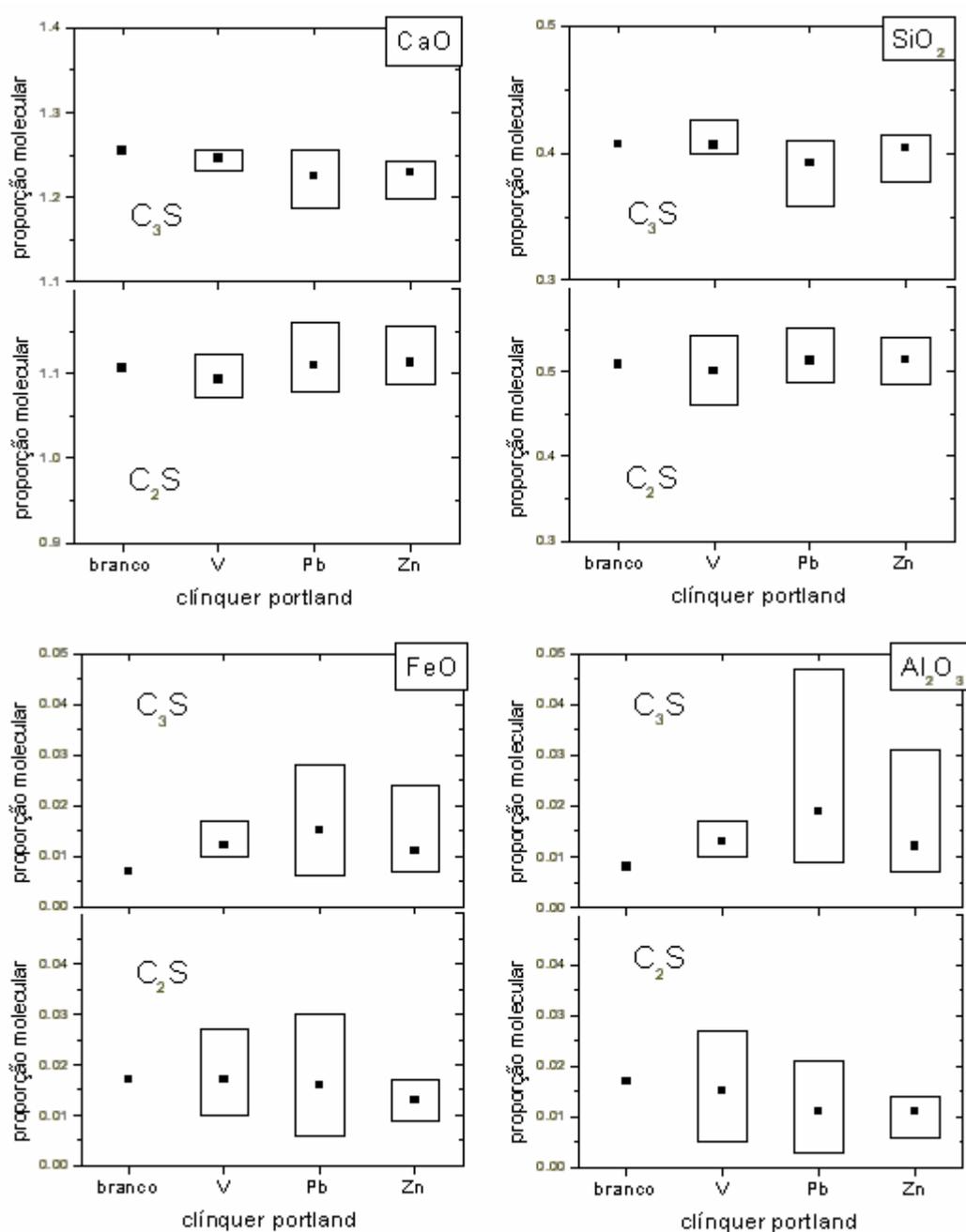
As composições de alita (C_3S) e belita (C_2S) nos três clínqueres dopados não correspondem às moléculas puras, Ca_3SiO_5 e Ca_2SiO_4 , respectivamente. Isto deve-se a substituições variadas, principalmente com a entrada de MgO , Al_2O_3 e Fe_2O_3 (Capítulo 6) na estrutura dos dois silicatos.

Não existem correlações diretas entre Ca ou Si e os metais introduzidos (Zn, Pb, V), embora a incorporação de zinco em alita e belita possa ocorrer por substituições simples de cálcio (HORNAIN, 1971). Já a incorporação de vanádio se faz de maneira mais complexa, mesmo porque o balanço das cargas exige substituições conjugadas. HORNAIN (1971), em todo caso, acredita que vanádio substitui mais facilmente silício do que cálcio.

Observa-se nas Figuras 45 e 46 um comportamento muito similar entre chumbo e zinco, cujas análises, em maior número e, inclusive, em teores mais elevados, concentram-se principalmente em torno de C_3S . Já vanádio mostra um padrão de distribuição diverso (Figura 47), com nuvens de pontos ao redor tanto de C_2S quanto de C_3S , porém apresentando teores mais elevados junto a C_2S . Os teores encontrados

nos silicatos situam-se nos intervalos de 0,11% a 1,13% para PbO, 0,20% a 1,20% para ZnO e 0,18% a 1,28% para V_2O_5 .

A Figura 48 apresenta de forma comparativa os teores de elementos maiores nos cristais de C_3S e C_2S nos quatro clínqueres sintetizados. É interessante observar o comportamento relativamente antagônico de C_3S e C_2S em relação a CaO, SiO_2 , FeO, Al_2O_3 , K_2O e Na_2O , comparando-se os teores dos clínqueres *dopados* (Zn, Pb e V) com os do *não-dopado* (branco). O elemento que em C_3S mostra um incremento, em contrapartida é mais empobrecido em C_2S , e vice-versa.



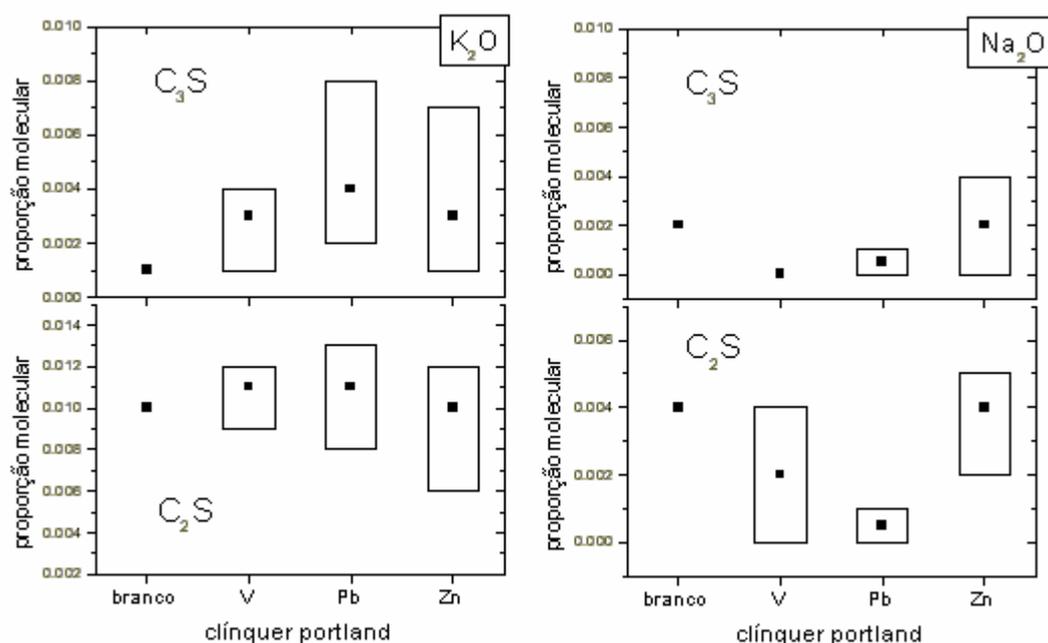


Figura 48. Proporções moleculares de elementos maiores em C₃S e C₂S nos clínques experimentais *não-dopado* (branco) e *dopados* (V, Pb, e Zn). Pontos representam valores médios e barras representam intervalos de valores medidos

Microscópio Eletrônico de Varredura/Sistema de Energia Dispersiva

As imagens de elétrons retroespalhados (BSE = *back scattered electrons*) e as análises químicas semi-quantitativas realizadas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) permitiram observação mais completa da distribuição dos três metais, incluindo as fases de menor tamanho não analisadas em microsonda eletrônica.

Os limites de detecção do MEV são, entretanto, mais elevados que os da microsonda, o que restringe as interpretações pelos baixos teores dos elementos Pb, Zn e V, mesmo nos clínques dopados. De fato, a adição de 1% em massa de compostos destes metais resulta em teores reais dos metais inferiores a 1% (1% ZnO \Rightarrow 0,803% Zn, 1% Pb(NO₃)₂ \Rightarrow 0,656% Pb; 1% NH₄VO₃ \Rightarrow 0,414% V), sendo muito próximos do limite de detecção do MEV (*energy dispersive system*, EDS).

Apesar do tamanho reduzido de picos espectrais em EDS, observam-se algumas tendências relacionadas à distribuição dos elementos de interesse nos clínques experimentais.

O elemento Pb concentra-se em pequenos cristais esféricos de diâmetro menor que 1 μ m, apresentando tons de cinza mais claros em imagem BSE, inclusos em cristais de

C_3S (Imagem 1). Devido aos baixos teores, a intensidade dos picos de Pb em espectros EDS são reduzidas, não permitindo observação do elemento em perfis ou figuras de raios X. No entanto, análise pontual sobre uma das esférulas mencionadas (Figura 49) revelou a existência de picos do elemento, embora o espectro apresente composição típica de C_3S , indicando interferência do cristal hospedeiro.

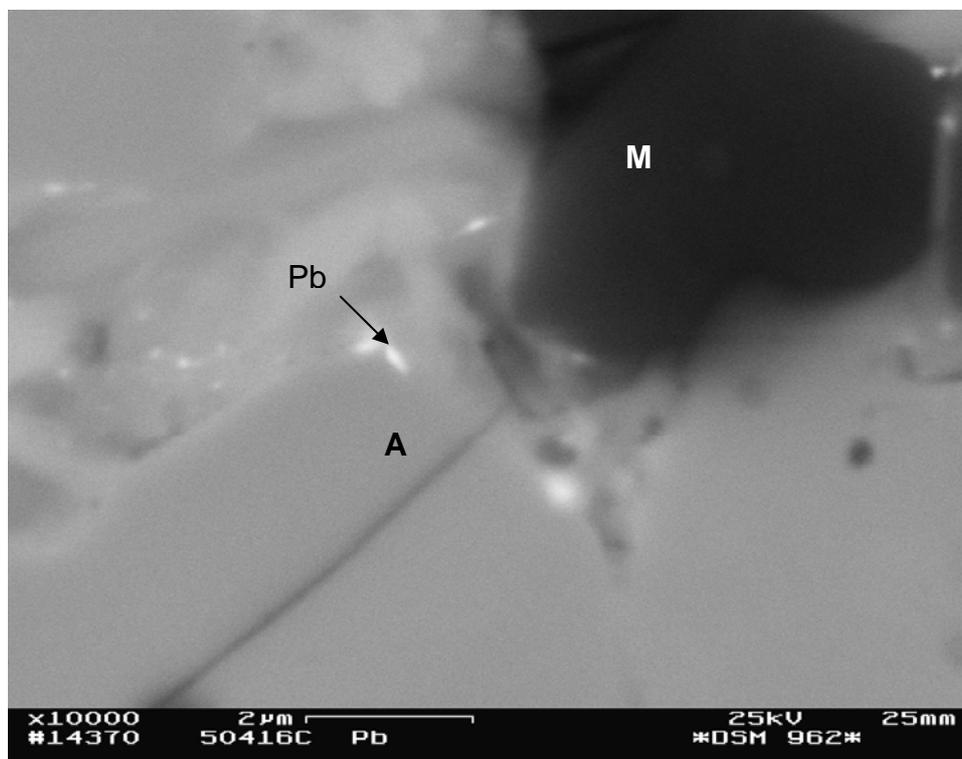


Imagem 1. Imagem BSE de clínquer experimental dopado com Pb. O metal concentra-se nos grânulos mais claros (seta). Os grânulos ricos em Pb (EDS na Figura 6) estão inclusos em cristal de C_3S (A), circundado por cristal de MgO (M) e fase intersticial (C_4AF).

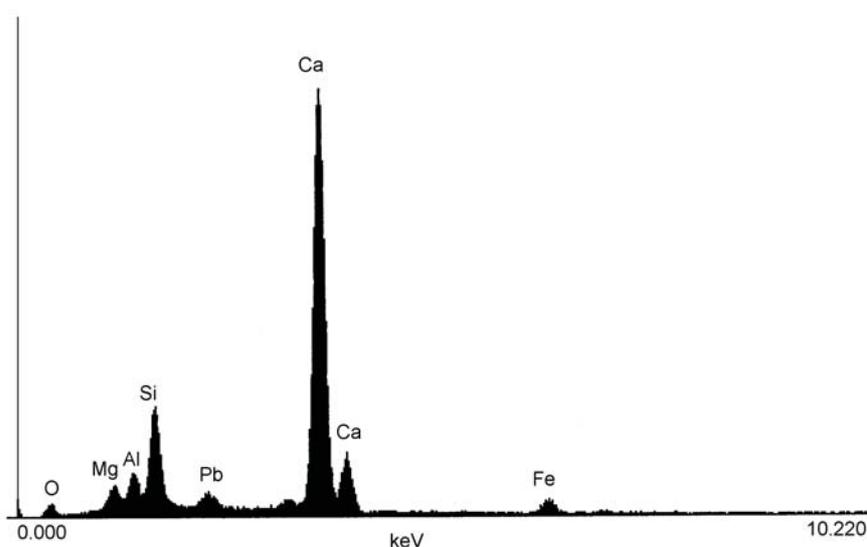


Figura 49. EDS obtido em microscópio eletrônico de varredura, analisando esférula enriquecida em Pb (Imagem 1), incluído em cristal de C_3S de clínquer experimental dopado com Pb. O pequeno tamanho do grânulo analisado (ca. $1\mu m$) implica interferência do entorno (C_3S)

A Figura 46 já havia mostrado a concentração preferencial do elemento Zn em cristais de C_3S . Imagens BSE do clínquer dopado com Zn (Imagem 2) revelaram teores consideráveis do elemento neste silicato. Zinco também foi detectado em cristal de periclásio (Figura 50), cuja composição pura é MgO , sendo que este mineral encontra-se disperso por todo o clínquer, na forma de cristais cúbicos de tamanho reduzido.

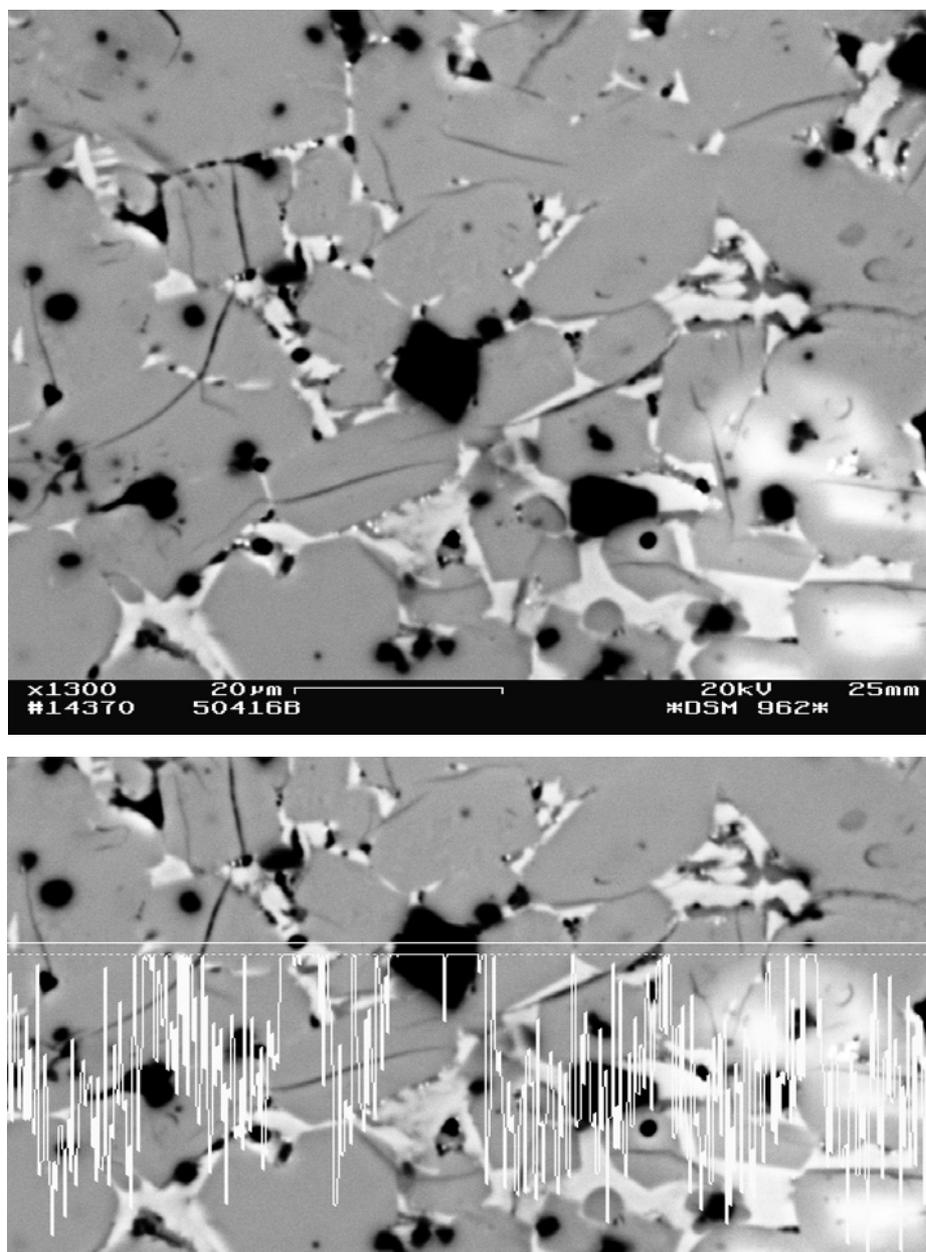


Imagem 2. Imagens BSE de clínquer experimental dopado com Zn. Imagem superior: visão geral da amostra de clínquer. Imagem inferior: perfil composicional indicando concentrações relativas de Zn (ambas imagens com mesmo aumento)

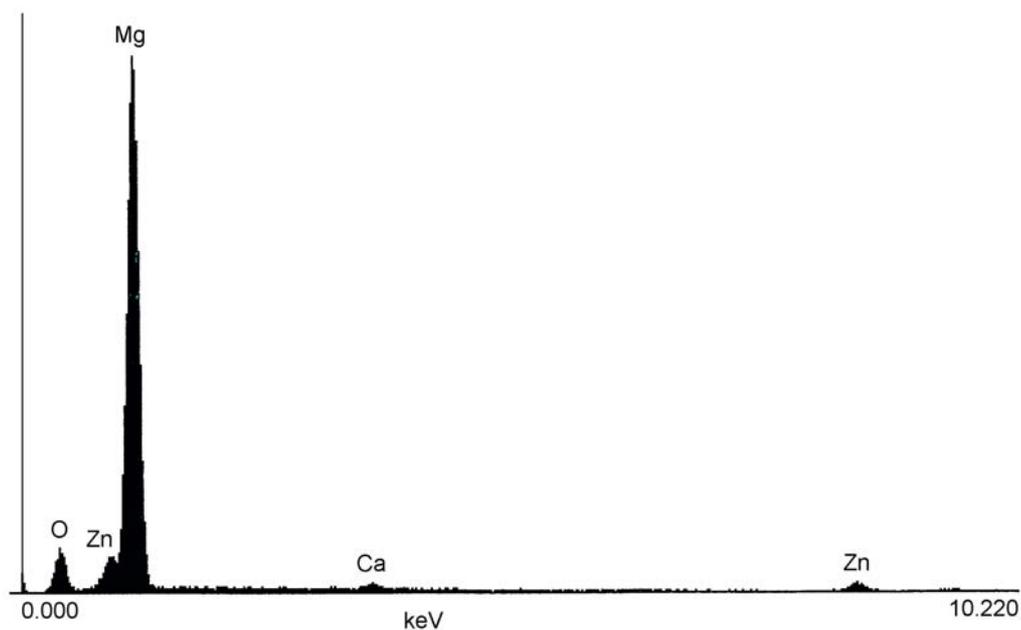


Figura 50. EDS obtido em microscópio eletrônico de varredura, em cristal de periclásio (MgO) enriquecido em Zn de clínquer experimental dopado com Zn

Embora os picos de V em EDS sejam reduzidos, não permitindo sua observação em perfis em imagens BSE (Imagem 3), o espectro composicional de um cristal único (Figura 51) confirmou a assimilação preferencial deste elemento pelo C_2S , já revelada em análises de microsonda (Figura 47).

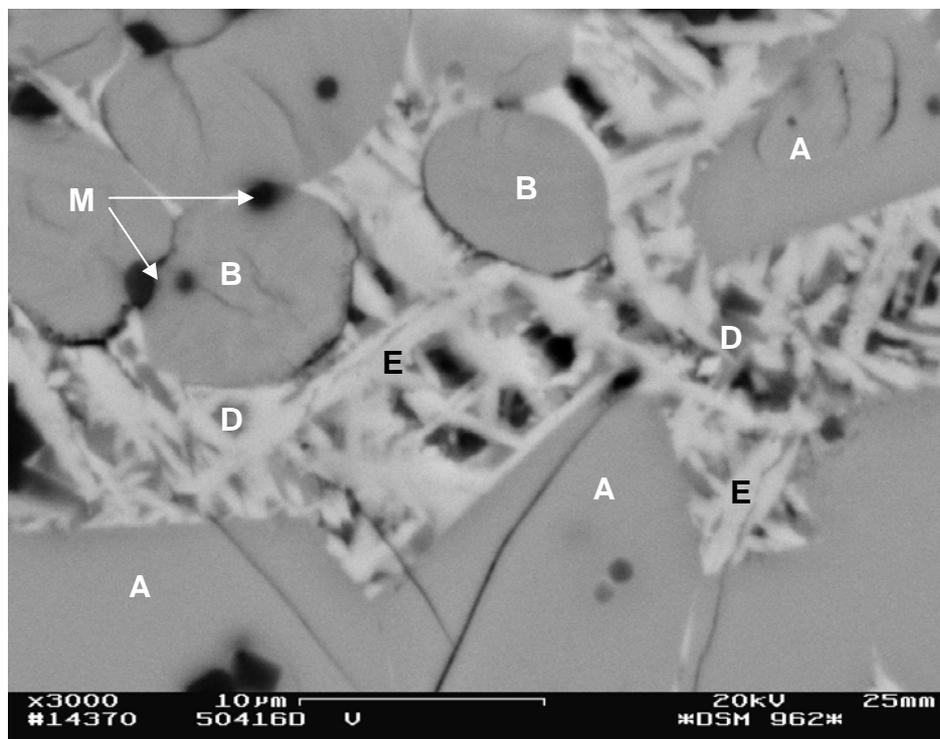


Imagem 3. Imagem BSE de clínquer experimental dopado com V, mostrando zona composta por C_3S (A), C_2S (B) e fase intersticial com C_3A (D) e C_4AF (E). O elemento V foi detectado por EDS apenas nos cristais de C_2S , em análises por área de um cristal único (Figura 51)

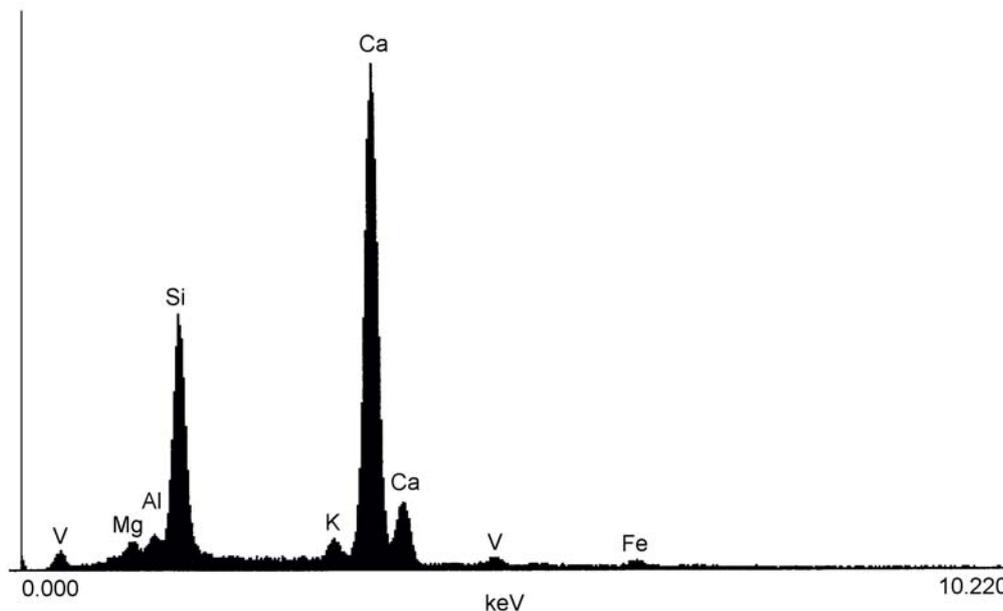


Figura 51. EDS obtido em microscópio eletrônico de varredura, em cristal de C_2S de clínquer experimental dopado com V

Apesar dos esforços, reconhece-se que o trabalho experimental não representou um grande avanço nas interpretações da incorporação dos metais à estrutura cristalina dos minerais do clínquer. Teria sido importante poder ter verificado as tendências descritas na literatura (*Capítulos 6 e 7*) de preferência dos elementos traços pelo C_4AF e C_3A . Para tanto, a metodologia utilizada para sinterizar os clínqueres experimentais deveria ter sido adaptada para simular resfriamento lento o suficiente para cristalizar a fase intersticial.

Os dados relacionados aos silicatos, de qualquer maneira, se alinham com as observações daquele que foi considerado o melhor trabalho de química mineral de cimento entre as referências consultadas, o de HORNAIN (1971). Enquanto zinco tem preferência por alita, com solubilidade acima de 0,5% em massa, vanádio tem por belita, alcançando quase 1,5% em massa. Esses dois elementos têm comportamento compatível com clínquer na medida que seus teores aumentam no sistema (Figuras 38, 39 e 40 do Capítulo 9).

As interpretações do comportamento de chumbo, por outro lado, não mostram consenso. MURAT e SORRENTINO (1996) não encontraram fixação significativa de Pb nos minerais do clínquer, porém utilizaram como dopante $PbCl_2$, composto que deve apresentar volatilidade muito alta a altas temperaturas, já que cloro tem a propriedade de abaixar a temperatura de volatilização dos compostos. A tendência ao

empobrecimento nos clínqueres (Figuras 38, 39 e 40 do Capítulo 9) deve de alguma forma estar ligada à dificuldade de incorporação ao clínquer. É certo, no entanto, que, em sistema fechado, chumbo acaba por se incorporar preferencialmente à alita (Figura 45).

Os estudos de química mineral corroboram a qualidade ambiental do clínquer co-processado, uma vez que ficou comprovado pelas análises por microsonda eletrônica que zinco, vanádio e chumbo estão, de fato, incorporados à estrutura cristalina dos silicatos na forma de solução sólida com cálcio e silício. Resultados similares seguramente seriam adquiridos com elementos afins, como os metais de transição.

Desta forma, englobando os ensaios químicos de elementos maiores, menores e traços, análises microscópicas, e de química mineral de clínqueres e testes de lixiviação e controle de desempenho mecânico de cimento, fecha-se a abordagem que pretendeu levantar parâmetros para conceituar a *qualidade ambiental* de clínquer co-processado.

11. Considerações finais

A atividade integrada do co-processamento, de destruir resíduos e ao mesmo tempo valorizar seu poder energético no processo de fabricação de clínquer, representa um eficiente indicador de desempenho da indústria de cimento no âmbito do desenvolvimento sustentável, ao aliar crescimento econômico, balanço ecológico e progresso social.

Em uma indústria tecnologicamente à altura do que há de mais moderno no mercado, com consumo específico de energia reduzido ao máximo, apenas tecnologias inovadoras como a utilização de resíduos podem trazer novas reduções nos custos da produção. Em um cálculo ousado, que não considera custos e investimentos necessários embutidos na atividade, a economia de óleo combustível à taxa de 15% de substituição, somada à receita com a queima de resíduos, em *um* forno médio com capacidade de 3000t clínquer/dia, atingiria potencialmente o montante aproximado de US\$5 milhões/ano. Ao longo de um ano, 12.500t de óleo teriam sido economizadas, e 40.000t de resíduos teriam sido queimadas.

Adicionalmente, a valorização energética de resíduos que, de outra forma, teriam que ser incinerados ou jogados em aterros, compensa significativamente a emissão global de CO₂ provocada pela indústria de cimento. É uma “carta na manga” de que poderá lançar mão caso, no futuro, como se cogita em fóruns internacionais, as emissões de CO₂ passem a ter um custo, e seja implementada uma política de intercâmbio de emissões entre empresas em nível mundial para coibir a mudança climática global.

As fábricas de cimento têm um impacto social muito grande nas comunidades onde estão instaladas, sendo fator determinante para a qualidade de vida da sociedade local, com geração de empregos, transferência de tecnologia e capital de investimento que efetivamente melhoram as condições sócio-econômicas locais. Adotando uma política de transparência, explicitando os valores e princípios sobre os quais estão embasadas suas operações, a responsabilidade social da indústria de cimento pode ser ainda ampliada se, através de um plano de comunicação ativo e eficaz, esclarecer e conscientizar a comunidade da importância do co-processamento. Estritamente regulamentado por normas estaduais e nacional que analisam o impacto ambiental, estipulam limites restritivos de emissão de efluentes gasosos, exigem monitoramento

do ar e parâmetros estáveis de processo para obtenção da licença de funcionamento, o co-processamento representa um recurso ambientalmente seguro que a sociedade possui para resolver problemas relacionados à gestão de resíduos.

Se os benefícios ecológicos são muitos, a implementação do co-processamento em uma fábrica de cimento é também um empreendimento que faz sentido no mundo dos negócios. É uma ferramenta facilmente quantificável que permite maximizar os aspectos positivos da marca econômica, ambiental e social da indústria de cimento, alinhada com as premissas do desenvolvimento sustentável.

O caso industrial acompanhado neste trabalho, do co-processamento na Companhia de Cimento Ribeirão Grande, é um exemplo de sustentabilidade e competitividade. A matriz energética do processo de fabricação conta há 5 anos com efetiva participação de resíduos industriais, com uma taxa de substituição do combustível fóssil que pode alcançar 30%, mas cujo recorde histórico foi 18% e a média tem se situado ao redor de 10%. A competitividade da fábrica está definitivamente correlacionada aos altos padrões ambientais que apresenta. O produto da atividade integrada, o *clínquer portland co-processado*, é hoje o componente principal do cimento portland que disponibiliza ao mercado consumidor. O padrão de qualidade manteve-se comprovadamente inalterado através do monitoramento do desempenho reológico.

Restava à fábrica obter subsídios para garantir a *qualidade ambiental* do clínquer co-processado, ou seja, a inexistência de agressão ambiental dos componentes inorgânicos provenientes dos resíduos que se incorporam ao clínquer, que foi o objetivo principal desta pesquisa, cujos resultados levaram às seguintes considerações:

- ▶ Partindo-se da comparação de dois casos – o da operação convencional, com 100% de óleo combustível, e do co-processamento, com substituição de 30% do óleo por um *blend* (mistura de diferentes correntes de resíduos) – observou-se uma variação considerável na concentração de alguns elementos traços entre as duas farinhas. Os componentes que mais variaram nos clínqueres foram Zn (21,3ppm - 158,4ppm), Cu (5,8ppm - 80,2ppm), Ni (21,6ppm - 61,3ppm), Co (2,8ppm - 17,0ppm) e V (45,2ppm - 64,3ppm). No pó do eletrofiltro concentram-se os elementos voláteis Cd (100ppb - 408ppb), Tl (n.d. - 586ppb), Hg (780ppb - 964ppb), e também Pb (12,4ppm - 118,7ppm).

- ▶ De um conjunto de 50 clínqueres industriais, cobrindo o período de três anos, em 8 clínqueres *não co-processados*, a distribuição de Mn, As, Ba e Hg mostrou pouca variabilidade; Pb, Co e Ni situaram-se dentro de um intervalo relativamente restrito; Sn teve uma variação grande; Ag e Sb tenderam ao empobrecimento, enquanto V, Cr, Cd e Cu mostraram-se enriquecidos. Em 42 clínqueres *co-processados*, Mn, As e Ba mantiveram pequena variação enquanto Pb e Co acentuaram o caráter empobrecido. Os demais elementos encontraram-se todos, de maneira geral, enriquecidos.
- ▶ A microestrutura dos clínqueres não co-processados e co-processados mostrou-se similar, sem quaisquer feições distintivas entre os dois grupos. Análise quantitativa do conjunto revelou, em média, 81% de silicatos, com proporção de alita de 73%; 13% de fase intersticial, com predominância de C₄AF (8%) sobre C₃A (5%), e cal livre, 1,25%.
- ▶ Cimentos compostos preparados em laboratório unicamente com clínqueres co-processados não solubilizaram significativamente nenhum elemento em ensaios de lixiviação. As, Be, Ag e Tl não foram detectados no extrato lixiviado. Os teores mais altos de Ba, Pb e Cr, estão 91%, 88% e 84% mais baixos do que os limites normativos, e os valores mais altos de Sb, Cd, Hg, Ni e Se são cerca de 99% inferiores.
- ▶ Análises de química mineral em clínqueres experimentais mostraram incorporação de Zn, V e Pb à estrutura cristalina de alita e belita (Zn também incorporou-se a periclásio, e Pb mostrou certa segregação em esférulas).

Essas considerações permitiram chegar às seguintes conclusões:

1. As próprias matérias-primas – calcário, argila, minério de ferro – que compõem a farinha e o combustível fóssil são responsáveis por parte da oscilação dos teores de elementos traços envolvidos na queima. Teores de Cd (47ppb - 120ppb), Tl (n.d. - 274ppb), Sb (33ppb - 82ppb), Pt (n.d. - 18,3ppm) e V (19,2ppm - 37,5ppm) nas farinhas estão provavelmente ligados ao reaproveitamento do ar quente do resfriador (ar terciário) no moinho, tendo origem no combustível e *blend*.
2. O clínquer co-processado é caracteristicamente enriquecido em elementos traços, como resultado da introdução do *blend*. Individualmente, o enriquecimento em

determinado elemento está diretamente relacionado à composição do *blend*, que varia de acordo com as correntes de resíduos utilizadas na mistura.

3. Há, de maneira geral uma compatibilidade muito grande dos elementos com o clínquer, mesmo de elementos voláteis como Cd e Hg, que tendem a se concentrar no pó do eletrofiltro. Já Co e, principalmente, Pb, são os que se mostraram menos compatíveis nos clínqueres co-processados. As tendências evidenciadas de incorporação dos elementos voláteis ao clínquer seriam importante tema a ser investigado em maior profundidade.
4. Alita incorporou preferencialmente Zn e Pb, e belita, V. Seguramente, elementos afins, como os metais de transição, teriam comportamento similar. Se tivesse sido possível analisar a fase intersticial dos clínqueres experimentais, certamente uma maior concentração teria sido verificada em C_4AF e C_3A , cuja capacidade de absorver elementos em solução sólida ($C_3A = 13\% - 20\%$ e $C_4AF = 10\%$) é muito maior que a dos silicatos (alita = $3\% - 4\%$ e belita = $4\% - 6\%$). Pelos teores de elementos traços presentes nos clínqueres industriais co-processados pode-se afirmar que encontram-se muito abaixo da capacidade desses minerais de absorvê-los em solução sólida. Pesquisas futuras poderiam abordar clínqueres sinterizados em laboratório dopados com esses e outros elementos a taxas de substituição mais altas ($>1\%$), aprimorando a metodologia de preparação de modo a possibilitar a análise também da fase intersticial.
5. Os parâmetros químicos (Fator de Saturação de Cal, Módulo de Sílica e Módulo de Alumina) padronizados, e as condições de queima otimizadas são os principais responsáveis pelas características mineralógicas dos clínqueres, que conferem a eles a qualidade necessária para o bom desempenho reológico do cimento. A integridade microestrutural dos clínqueres co-processados se manteve preservada com a introdução do *blend* no sistema.
6. A resposta dos cimentos laboratoriais às condições extremas do ensaio de lixiviação atestaram a retenção dos elementos traços de relevância ambiental nos retículos cristalinos dos minerais formadores do clínquer portland co-processado. Existe, na literatura especializada, menção a várias adaptações do método de ensaio realizado que mereceriam ser desenvolvidas em pesquisa específica para comparação dos resultados, utilizando argamassas e concreto. Os resultados

trariam significativa contribuição à análise ambiental do cimento ao longo de seu ciclo de vida.

A qualidade ambiental do clínquer portland co-processado abrange, conforme a metodologia desenvolvida na pesquisa, características inerentes ao produto, como a propriedade de reter elementos traços em solução sólida na estrutura cristalina de seus minerais formadores, em níveis tais que não influenciem a cinética das reações entre os componentes. Esta condição proporciona a manutenção da integridade das relações texturais, com minerais bem formados e em equilíbrio entre si. Da mesma forma como é garantida a qualidade ambiental do ar através do monitoramento contínuo das emissões de efluentes gasosos, o clínquer deve seguir um controle sistemático desses parâmetros, como foi o caso das amostras médias mensais da Companhia de Cimento Ribeirão Grande, e também o cimento, para garantia da imobilidade de componentes tóxicos no produto final.

Esta medida é necessária porque o clínquer portland não pode ser visto apenas como o produto-base para a fabricação de cimento, ele está diretamente relacionado ao ciclo de vida do cimento, que compreende da extração mineral ao uso nos produtos à base de cimento, o uso desses em estruturas, até a reciclagem e fim-de-vida. Em âmbito global, a garantia de um produto sem riscos ambientais, representa, sem dúvida, uma importante ferramenta para o desenvolvimento sustentável não apenas da indústria de cimento, mas de toda a indústria da construção civil, que é uma *commodity* fortemente atrelada ao desenvolvimento econômico das nações.

O clínquer co-processado inclui, desta forma, inovação no processo, produção com menos recursos energéticos não-renováveis – inclusive com captação de resíduos de outros setores industriais –, a não-geração de resíduos sólidos, emissões controladas e manutenção da qualidade. Representa um empreendimento responsável que vai de encontro às necessidades de uma sociedade inexoravelmente industrializada. Alia preservação de combustíveis fósseis, valorização de resíduos e aumento da competitividade industrial, beneficiando o meio ambiente, a indústria e a sociedade de maneira geral.

12. Referências bibliográficas

1. AGGARWAL, P.S. et al. Synthesis and properties of dicalcium aluminate, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. *Cement and Concrete Research*, v.2, n.3, p.291-298, 1972.
2. AHLUWALLA, S.C., PAGE, C.H. Effect of low-grade fuels, combustible wastes and non-traditional raw materials. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 9, Delhi, September 1992. *Proceedings...* Delhi, 1992 (Specific Theme I B).
3. ALVES, F. A alternativa da incineração. *Saneamento Ambiental*, São Paulo, v. 4, n.25, p. 14-18, 1993.
4. ARLIGUIE, G., OLLIVER, J.P., GRANDET, J. Étude de l'effet retardateur du zinc sur l'hydratation de la pâte de ciment Portland. *Cement and Concrete Research*, v. 12, n. 1, p. 79-86, 1982.
5. ARLIGUIE, G., GRANDET, J. Étude para calorimétrie de l'hydratation du ciment Portland en présence de zinc. *Cement and Concrete Research*, v. 15, n. 5, p. 825-832, 1985.
6. ARLIGUIE, G., GRANDET, J. Étude de l'hydratation du ciment en présence de zinc. Influence de la teneur en gypse. *Cement and Concrete Research*, v. 20, n. 3, p. 346-354, 1990.
7. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). *O impacto da queima de resíduos no clínquer e cimento: Companhia de Cimento Ribeirão Grande*. Coordenação de Vagner Maringolo e Yushiro Kihara. São Paulo, 1998. (Relatório interno Gerência de Tecnologia).
8. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). *Guia básico de utilização do cimento portland*. São Paulo, 1994. (BT-106).
9. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *Lixiviação de resíduos; NBR 10005*. Rio de Janeiro, 1987 (a).
10. _____. *Resíduos sólidos - classificação; NBR 10004*. Rio de Janeiro, 1987 (b).

- 11._____. *Solubilização de resíduos; NBR 10006*. Rio de Janeiro, 1987 (c).
- 12._____. *Cimento portland comum; NBR 5732*. Rio de Janeiro, 1991 (a). 5p.
- 13._____. *Cimento portland pozolânico; NBR 5736*. Rio de Janeiro, 1991 (b). 5p.
- 14._____. *Cimento portland composto; NBR 11578*. Rio de Janeiro, 1991 (c). 5p.
- 15._____. *Materiais pozolânicos; NBR 12653*. Rio de Janeiro, 1992. 3p
- 16._____. *Cimento portland – determinação da resistência à compressão; NBR 7215*. Rio de Janeiro, 1996.
- 17.BAPAT, J.D. Higher qualities from modern finish grinding processes. *International Cement Review*, UK, Jan. 1998, p. 54-56.
- 18.BARBOSA, A.M., SANTOS, M.C. Utilização de resíduos industriais na cimento Ribeirão Grande. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO, 5, São Paulo, Novembro 1999. *Anais...* São Paulo, 1999.
- 19.BARRETO, A.M. Desempenho energético da indústria brasileira de cimento em 1986. In: REUNIÃO DE TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, 37., São Paulo 27 e 28 julho de 1987. *Anais...* São Paulo : ABCP, 1987. v. 1. (Anexo n.6).
- 20.BARRETO, A.M.; MARCIANO, Z.A.N. Desempenho energético da indústria brasileira de cimento em 1984. In: REUNIÃO DE TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, 36., São Paulo 25 e 26 julho de 1985. *Anais...* São Paulo : ABCP, 1985. v. 2. (Anexo n.11).
- 21.BHATTY, J.I. *Role of minor elements in cement manufacture and use*. Skokie, Illinois : Portland Cement Association, 1995. (PCA Research and Development Bulletin – RD109T).
- 22.BOGUE, R.H. *The chemistry of portland cement*. New York : Reinhold Publishing, 1947. 572p.

23. BOIKOVA, A. I. Chemical composition of raw materials as the main factor responsible for the composition, structure and properties of clinker phases. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 8., Rio de Janeiro, 22-27 Setembro de 1986. *Proceedings...* Rio de Janeiro, 1986. V.1. p. 1-15.
24. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 264 de agosto de 1999. Considera a necessidade de serem definidos procedimentos, critérios e aspectos técnicos específicos de licenciamento ambiental para o co-processamento de resíduos em fornos rotativos de clínquer, para a fabricação de cimento. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 20 mar. 2000. Seção 1, p.80-83.
25. BRASIL. Minas Gerais. Deliberação normativa COPAM nº 026, de 28 de julho de 1998. Dispõe sobre o co-processamento de resíduos em fornos de clínquer. *Diário do Executivo de Minas Gerais*, 06 out. 2000. Disponível em: <<http://www.feam.br>>. Acesso em: 29 nov. 2000.
26. BRASIL. Paraná. Instituto Ambiental do Paraná (IAP). Resolução nº 031 de 24 agosto de 1998. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, autorização ambiental, autorização florestal e anuência prévia para desmembramento e parcelamento de gleba rural a serem cumpridos no território do Estado do Paraná. Disponível em: <<http://www.pr.gov.br/iap/res031.html>>. Acesso em: 22 nov. 2000.
27. BRASIL. Rio de Janeiro. Secretaria de Estado de Meio Ambiente. Comissão Estadual de Controle Ambiental. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA). *Licença de Operação (LO) nº 474/98* concedida a Empresa Ambiência Engenharia de Recursos Ambientais Ltda. Rio de Janeiro, Secretaria de Estado do Meio Ambiente, FEEMA, 14 out. 1998.
28. BRASIL. São Paulo. Secretaria do Estado do Meio Ambiente. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). *Procedimento para utilização de resíduos em fornos de produção de clínquer*. São Paulo, jan. 1998. (Documento Câmaras Ambientais).

29. BRITISH CEMENT ASSOCIATION. Factors affecting precipitator performance. In: McLEOD, I. (ed.) *The Environmental yearbook*. United Kingdom : Tradeship Publications, 1997. (a)
30. _____. Prevention and abatement of SO₂ emissions. In: _____. United Kingdom : Tradeship Publications, 1997 (b)
31. _____. Prevention and abatement of NO_x emissions. In: _____. United Kingdom : Tradeship Publications, 1997(c)
32. BRITO, O., ALVES, F. Co-processamento não pode ser usado indistintamente. *Saneamento Ambiental*, São Paulo, v. 6, n. 33, p. 14-20, 1995.
33. BUTT, Y.M., TIMASHEV, V.V. The mechanism of clinker formation processes and the modification of its structure. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 6., Moscow, September 1974. *Proceedings...* Moscow, 1976. V.1. p.64-102.
34. CAMPBELL, D. H. *Microscopical examination and interpretation of portland cement and clinker*. 2.ed. Skokie: Portland Cement Association, 1999. 202p.
35. CAVALCANTI, J.E.W.A. Situação da indústria de co-processamento no Brasil. *Saneamento Ambiental*, 1996, n.39, p.22-23.
36. CENTURIONE, S.L. *Influência das características das matérias-primas no processo de sinterização do clínquer portland*. São Paulo, 1993 (Dissertação de Mestrado – Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo).
37. C. GRECO TÉRMICA E FLUIDOS CONSULTORIA LTDA. *Combustão em fornos rotativos: controle de processo em fornos rotativos através de modelagem de chama multi-combustível*. 2 ed. São Paulo, 1995. p. 1-10.
38. _____. As emissões de SO_x e NO_x em fornos de cimento. *Informativo C.Greco*, São Paulo, ano II, n. 6, maio 1999. (a)
39. _____. O coque de petróleo como combustível alternativo para caldeiras, fornos e secadores. *Informativo C.Greco*, São Paulo, ano II, n. 7, agosto 1999. (b)

40. _____. Um projeto bem sucedido de co-processamento em cimenteira. *Informativo C.Greco*, São Paulo, ano III, n. 10, maio 2000. (c)
41. CO-PROCESSAMENTO: cresce o número de empresas que se dedicam à atividade. *Saneamento Ambiental*, São Paulo, n.33, p.36-39, 1995.
42. CO-PROCESSAMENTO de resíduos em fornos de produção de clínquer: mais uma alternativa para o Meio Ambiente. *Revista Meio Ambiente Industrial*, São Paulo, v.2, n.11, p. 62-72, 1998.
43. DEMPSEY, C.R., OPPELT, E.T. Incineration of hazardous waste: a critical review update. *Air & Waste*, v.43, p. 25-73, Jan. 1993.
44. DUDA, W. H. *Cement-data-book*. 3.ed.rev.ampl. Wiesbaden, Berlin : Bauverlag, 1985. v.1.
45. ENCULESEU, M. Influence of oxides of transition elements on the properties of mineralogical components of clinkers. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 5., October 7-11, 1968. *Proceedings...* Tokyo, 1968. V.1.1974
46. ESPANHA. ENERGIE. COMISION EUROPEA. *Empleo de residuos industriales como combustibles alternativos en la industria del cemento* : DIS-1289-97-ES nuevas soluciones para la utilización de energía. Madrid : Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, 2000. 34p.
47. F.L.SMIDTH. Cooling of clinker. In: THE INTERNATIONAL CEMENT PRODUCTION SEMINAR, Dinamarca, May 30-19Jun, 1999. *Proceedings...*Dinamarca, 1999. (Course - Lecture 5.3). (a)
48. _____. Dry-process kiln systems. Plant department. In: _____. *Proceedings...*Dinamarca, 1999 (Catálogo técnico-comercial). (b)
49. _____. Duoflex. In: _____. *Proceedings...*Dinamarca, 1999 (Catálogo técnico-comercial). (c)
50. _____. Emission from cement kilns of SO₂ and NO_x. In: _____. *Proceedings...*Dinamarca, 1999. (Course - Lecture 5.12). (d)

51. _____. Fuel and firing systems. In: _____. *Proceedings...Dinamarca*, 1999. (Course - Lecture 5.9). (e)
52. _____. Kiln systems – process & mechanical. In: _____. *Proceedings...Dinamarca*, 1999. (Course - Lecture 5.1). (f)
53. _____. Pollution control for cement plants. In: _____. *Proceedings...Dinamarca*, 1999. (Course - Lecture 8.1). (g)
54. _____. The SF cross-bar cooler. In: _____. *Proceedings...Dinamarca*, 1999 (Catálogo técnico-comercial). (h)
55. FUKUDA, K.; MAKI, I.; ITO, S. Transformation-induced microtextures in belites. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 10., Göthenburg, 1997. *Proceedings...* Göthenburg, 1997. V.1. Paper 1i052, 8p. 1997.
56. FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER (FEPAM). *Licenciamento ambiental para co-processamento de resíduos em fornos de clínquer; norma técnica FEPAM nº 01/99*. Rio Grande do Sul, set. 1999.
57. GLASSER, F.P. Influence of minor components in portland cement clinkers. *NCB Quest*, Nov. 1988, 17p.
58. GOLDSTEIN, J.I. et al. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. A text for biologists, materials scientists, and geologists. New York : Plenum Press, 1981. 673p.
59. GOSH, S.K. Portland cement phases: polymorphism, solid solution, defect structure, and hydraulicity. In: S.K. Gosh (ed.) *Advances in cement technology*, , New York : Pergamon Press, 1983. p 289-305.
60. GOSH, S.K., YADAV, S.N. *Energy conservation and environmental control in cement industry*. New Delhi, India : Akademia Books International, 1996. V.2 pt.2 p.533-585. (Progress in Cement and Concrete).

61. GUINIER, A., REGOURD, M. Structure of portland cement minerals. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 5., October 7-11, 1968. *Proceedings...* Tokyo, 1968. V.1.
62. HOHBERG, I.; SCHIESSL, P. Influence of concrete technical parameters on the leaching behaviour of mortar and concrete. In: WASTE MATERIALS IN CONSTRUCTION. PUTTING THEORY INTO PRACTICE, The Netherlands, 4-6 June, 1997. *Proceedings:...* The Netherlands: Elsevier, 1997, p. 253-258. (Studies in Environmental Science 71)
63. HORNAIN, H. Sur la répartition des éléments de transition et leur influence sur quelques propriétés du clinker et du ciment. *Revue des Matériaux de Construction*, Lafayette, Paris, France, n. 671-672, p. 203-218, Aout/Septembre, 1971.
64. IMLACH, J.A. Assessment of the role of chromium in portland cement manufacture. *American Ceramic Society Bulletin*, USA, v. 4, p. 519-522, 1975.
65. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DE SÃO PAULO - DIVISÃO DE ENGENHARIA MECÂNICA, AGRUPAMENTO DE ENGENHARIA TÉRMICA. *Conservação de energia na indústria cerâmica: manual de recomendações*. São Paulo: IPT, 1980. 214 p. (Publicação IPT 1161)
66. JENKINS, B.G., MATHER, S.B. Fuelling the demand for alternatives. In: MCLEOD, I. (ed.). *The Environmental yearbook*. United Kingdom : Tradeship Publications, 1997.
67. KAKALI, G., PARISSAKIS, G. Investigation of the effect of Zn oxide on the formation of Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*, v. 25, n. 1, p. 79-85, 1995.
68. KAKALI, G. PARISSAKIS, G., BOURAS, D. A study on the burnability and the phase formation of PC clinker containing Cu oxide. *Cement and Concrete Research*, v. 26, n. 10, p. 1473-1478, 1996.
69. KAKALI, G., TSIVILIS, S.; TSIALTAS, A. Hydration of ordinary Portland cements made from raw mix containing transition element oxides. *Cement and Concrete Research*, v. 28, n. 3, p. 335-340, 1998.

70. KARSTENSEN, K.H. Burning of hazardous wastes as co-fuel in a cement kiln – does it affect the environmental quality of cement? In: ENVIRONMENTAL ASPECTS OF CONSTRUCTION WITH WASTE MATERIALS, The Netherlands, 1-3 June, 1994. *Proceedings:...* The Netherlands: Elsevier, 1994, p. 433-452. (Studies in Environmental Science 60)
71. KIHARA, Y. Impacto da normalização do co-processamento de resíduos em fornos de clínquer. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO, 5, São Paulo, Novembro 1999. *Anais...* São Paulo, 1999.
72. _____, UCHIKAWA, H. A formação de C₂S (shanonita) em clínqueres de cimento portland. *Cerâmica*, São Paulo, v. 32, n. 200, p. 207-210, set. 1986.
73. _____ et al. *Aptidão à clínquerização de farinhas de cimento: fator de controle e qualidade do cimento*. São Paulo : ABCP, 1983. (ET-48).
74. _____ et al. A microscopia do clínquer portland e seus benefícios tecnológicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO, 2, São Paulo, Novembro 1990. *Anais...* São Paulo: ABCP 1990.
75. KIRCHNER, G. Reaction of cadmium in the clinker burning process. *Zement-Kalk-Gips*, Wiesbaden, n. 9, p. 535-539, 1985. (Translation ZKG).
76. _____. Thallium cycles and thallium emissions in cement clinker burning. *Zement-Kalk-Gips*, Wiesbaden, n. 3, p. 134-144, 1987. (Translation ZKG).
77. KLEIN, C., HURLBUT JR., C.S. *Manual of mineralogy*. 21. ed., rev. EUA: John Wiley & Sons. 1999. 681p.
78. KNÖFEL, D. Modifying some properties of portland cement clinker and portland cement by means of TiO₂. *Zement-Kalk-Gips*, Wiesbaden, n. 4, p. 191-196, 1977.
79. KNÖFEL, D. Modifying some properties of Portland cement clinker and Portland cement by means of ZnO and ZnS. *Zement-Kalk-Gips*, Wiesbaden, v. 31, n. 3, p. 157-161, 1978.
80. KNÖFEL, D.; GIES, A. Effect of manganese on the properties of Portland cement clinker and Portland cement. *Zement-Kalk-Gips*, Wiesbaen, v. 36, n. 7, 1983.

81. KRCMAR, W.; LINNER, B., WEISWEILER, W. Investigations into the behaviour of trace elements during clinker burning in a rotary kiln system with grate preheater. *Zement-Kalk-Gips*, Wiesbaden, n. 12, p. 335-340, 1994. (Translation ZKG).
82. LAKINSKI, K.L. When you leave, turn the lights off. In: MCLEOD, I. (ed.) *The Environmental yearbook*. United Kingdom : Tradeship Publications, 1997.
83. LEE, F.C., BANDA, H.M., GLASSER, F.P. Substitution of Na, Fe and Si in tricalcium aluminate and the polymorphism of solid solution. *Cement and Concrete Research*, v.12, p.237- , 1982.
84. 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.
85. MANTUS, E.K. *All fired up* : burning hazardous waste in cement kilns. Seattle, USA : Environmental Toxicology International/The Combustion Research Institute, 1992. 81p.
86. MAKI, I. Morphology of the so-called prismatic phase in Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*, v. 4, p. 87-97, 1974.
87. MAKI, I. Relationship of processing parameters to clinker properties: influence of minor components. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 8., Rio de Janeiro, 1986. *Proceedings...* Rio de Janeiro, 1986. Principal Report, 13p.
88. MAKI, I.; GOTO, K. Factors influencing the phase constitution of alite in Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*, v. 12, p. 301-308, 1982.
89. MAKI, I., CHROMÝ, S. Microscopic study of the polymorphism of Ca_3SiO_5 . *Cement and Concrete Research*, v. 8, p. 407-414, 1978.
90. MAKI, I.; KATO, K. Phase identification of alite in Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*, v. 12, p. 93-100, 1982.
91. MARCIANO, E., KIHARA, Y. Looking green. *World Cement*, v.2, n. 4, p. 82-87, April, 1997.

92. MARCIANO JR., E.; ZAMPIERI, V.A.; CENTURIONE, S.L. Considerations about the quantitative study of Portland cement clinker through reflected light microscopy. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CEMENT MICROSCOPY, 9, Reno, May 1987. *Proceedings...* Reno, 1987.
93. MARINGOLO, V. et al. Comparative study of clinkers burned with up to thirty percent substitution of waste fuel for fuel. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CEMENT MICROSCOPY, 22, Montreal, May 2000. *Proceedings...* Montreal, 2000.
94. MARINHO, M.B.; GLASSER, F.P. Polymorphism and phase changes in the ferrite phase of cements induced by titanium substitution. *Cement and Concrete Research*, v. 14, pp. 360-368, 1984.
95. MARQUES, M. Fornos de cimento são uma boa opção. *Saneamento Ambiental*, São Paulo, v. 4, n.25, p.20-23, 1993.
96. MILLER, F.M. Minor elements in cement clinker. In: PCA CEMENT CHEMIST'S SEMINAR, 1976. *Proceedings* Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 1976. (Paper n.16).
97. MOIR, G.K., GLASSER, F.P. Mineralizer, modifiers and activators in the clinkering process. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 9, Delhi, September 1992. *Proceedings...* Delhi, 1992. V.1.
98. MOORE, T.E. Co-processamento de insumos alternativos. In: CICLO DE CONFERÊNCIAS: INDÚSTRIA DE CIMENTO, FABRICAÇÃO, CO-PROCESSAMENTO E MEIO AMBIENTE, FEEMA, Rio de Janeiro, 1995. *Anais...* Rio de Janeiro, 1995. p.127-151.
99. MURAT, M., SORRENTINO, F. Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn to cement raw meal on the mineralogical composition and the properties of the clinker and the cement. *Cement and Concrete Research*, v. 26, n. 3, p. 337-385, 1996.
100. NOVO recorde no co-processamento de resíduos. *Cimentureza*, São Paulo, ano 1, n.3, set./out. 2000. Encarte técnico, p. 3.

101. ODLER, I.;ADBUL-MAULA, S. Effect of mineralizers on the burning process of Portland cement clinker, Part 1: Kinetics of the process. *Zement-Kalk-Gips*, Wiesbaden, n. 3, p. 132-136, 1980. (a)
102. ODLER, I., ADBUL-MAULA, S. Effect of mineralizers on the burning process of Portland cement clinker, Part 2: Mode of action of the mineralizers. *Zement-Kalk-Gips*, Wiesbaden, n. 6, p. 278-282, 1980. (b)
103. ODLER, I., SCHMIDT, O. Structure and properties of Portland cement clinker doped with zinc oxide. *Journal of American Ceramic Society*, Ohio, USA, p. 13-16, 1980.
104. OFICEMEN. Combustibles alternativos en la fabricación del cemento. Madrid, 1998. 26p.
105. PALOMO, A.; GLASSER, F.P. Solubility of magnesium oxide in selected clinker phases. *Advances in Cement Research*, v. 2, n. 6, p.55-59, 1989.
106. PUERTAS, F. et al. Influence of the kiln atmosphere on manganese solid solution in C3S and C2S. *Cement and Concrete Research*, v. 18, p 783-788, 1988.
107. REGOURD, M.; GUINIER, A. Structure of portland cement minerals. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 6., Moscow, September 1976. *Proceedings...* Moscow, 1976. V.1.
108. RIBEIRÃO GRANDE recebe licença para 30% de substituição energética. *Cimentureza*, São Paulo, ano 1. Encarte técnico, p. 3.
109. SCORECO. *A Co-incineração de resíduos industriais em fornos de cimento*. França, 1997. (Documento Técnico SCO 01).
110. SHAFF, R. Setor de cimento consome resíduo. *Gazeta Mercantil*, São Paulo, 11 nov. 1999.
111. SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC). *Relatório Anual*. 1994. 64p.
112. SLOOT, H. A. van der. Systematic leaching behaviour of trace elements from construction materials and waste materials. In: WASTE MATERIALS IN

- CONSTRUCTION, The Netherlands, 4-6 June, 1991. *Proceedings...* The Netherlands: Elsevier, 1991. p.19-36. (Studies in Environmental Science 48).
113. SMART, J.P.; MULINGER, P.J.; JENKINS, B.G. Combustion, heat transfer and NO_x. *World Cement*, v. 19, n. 12, p. 14-25, Dec. 1998,.
114. SPRUNG, S. *Technological problems in pyroprocessing cement clinker : cause and solution*. Düsseldorf : Beton-Verlag GmbH, 1985. 132p.
115. _____. Trace elements – concentration build-up and measures for reduction. *Zement-Kalk-Gips*, Wiesbaden, n. 5, p. 252-257, 1988. (Translation ZKG).
116. SPRUNG, S., KIRCHNER, G., RACHENBERG, W. Reactions of poorly volatile trace elements in cement clinker burning. *Zement-Kalk-Gips*, Wiesbaden, n. 10, p. 513-518, 1984. (Translation ZKG).
117. SPRUNG, S., RECHENBERG, W. The reactions of lead and zinc in the burning of cement clinker. *Zement-Kalk-Gips*, Wiesbaden, n. 5, p. 258-263, Jul. 1994. (Translation ZKG).
118. TAYLOR, H.F.W. *Cement chemistry*. 2.ed. London : Thomas Telford, 1998. 459p.
119. TEOREANU, I., ENCULESCU, M. influence des microadditions d' oxydes des Métaux de transition sur les propriétés des silicates du clinker de ciment Portland. *Revue des Matériaux*, Paris, n.684, p.31-35, nov. 1973.
120. THERMIE PROGRAMME – European financial support for industrial investments in innovative technologies. *Zement-Kalk-Gips*, Wiesbaden, n. 8, p. A47-A58, 1996.
121. TIMASHEV, V.V. The kinetics of clinker formation: the structure and composition of clinker and its phases. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 7., Paris, 1980. *Proceedings...* Paris, 1980. V.1, p. I-3/1.
122. UCHIKAWA, H. Present problem in cement manufacturing. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 9., New Delhi, 1992. *Proceedings...* New Delhi, 1992. (Special Lectures).

123. UCHIKAWA, H. Cement and concrete industry orienting toward environmental load reduction and waste recycling. *Journal of Research of the Chichibu Onoda Cement Corporation*, v. 48, n. 133, p. 117-149, 1997.
124. UCHIKAWA, H., UCHIDA, S., OGAWA, K. HANEHARA, S. Influence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ and CaSO_4 on the initial hydration of clinker having different burning degree. *Cement and Concrete Research*, v.14, p.645-656, 1984.
125. UNICAM ANALYTICAL SYSTEMS. *Unicam - atomic absorption spectrometry; methods manual*. United Kingdom, 1991.
126. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). *Toxicity characteristic leaching procedure*. Method 1311, Revision 0. November 1990.
127. VIVEIROS, M. 47% do lixo industrial de SP não é tratado. *Folha de S. Paulo*, São Paulo, 31 ago. 2000. Folha Cotidiano, p.C1.
128. WEISWEILER, W.; KRCMAR, W. Arsenic and antimony balances of a cement kiln plant with grate preheater. *Zement-Kalk-Gips*, Wiesbaden, v. 3, p. 133-135, 1989.
129. WILSON, M. *Igneous petrogenesis*. London : Unwin Hyman, 1989. 466p.
130. WOLTER, A. Influence of the kiln system on the clinker properties. *Zement-Kalk-Gips*, Wiesbaden, v. 38, n.12, p. 327-329, Dez. 1985. (Translation of n. 10/85).
131. YAMAMOTO, J.K. et al. Environmental impact reduction on the production of blended portland cement in Brazil. *Environmental Geosciences*, v.4, n.4, p.192-206, 1997.

Apêndice

Análises Químicas e Microscópicas

Anexo 1. Elementos traços nas amostras de clínquer industrial obtidas por espectrofotometria de absorção atômica.

Anexo 2. Componentes mineralógicos e composição química das amostras de clínqueres obtidos por microscopia e espectrometria de fluorescência de raios X.

Anexo 3. Análises de química mineral de clínqueres experimentais dopados com Zn, Pb e V, obtidos por microsonda eletrônica.