

LUCIANE PIMENTEL COSTA MONTEIRO

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL ASSOCIADO À QUEIMA DE
RESÍDUOS INDUSTRIAIS EM FORNOS ROTATIVOS DE CLÍNQUER: VISÃO SOB
O PRISMA DA EDUCAÇÃO AMBIENTAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para obtenção do grau de doutor. Área de Concentração: Tecnologia da Construção.

ORIENTADOR: PROF.FERNANDO BENEDICTO MAINIER, D.Sc.

NITERÓI

2007

Ficha Catalográfica elaborada pela Biblioteca da Escola de Engenharia e Instituto de
Computação da UFF

M 775 Monteiro, Luciane Pimentel Costa

Avaliação do impacto ambiental associado à queima de resíduos industriais em fornos rotativos de clínquer: visão sob o prisma da educação ambiental / Luciane Pimentel Costa Monteiro – Niterói, RJ : [s.n.], 2007.

199 f.

Orientador: Fernando Benedicto Mainier.

Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal Fluminense, 2007.

1. Resíduo industrial. 2. contaminação. 3. cimento. 4. educação ambiental I. Título.

CDD 628.44

LUCIANE PIMENTEL COSTA MONTEIRO

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL ASSOCIADO À QUEIMA DE
RESÍDUOS INDUSTRIAIS EM FORNOS ROTATIVOS DE CLÍNQUER: VISÃO SOB
O PRISMA DA EDUCAÇÃO AMBIENTAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Civil da Universidade Federal
Fluminense, como requisito parcial para
obtenção do Grau de Doutor. Área de
concentração: Tecnologia da construção.

Aprovada em 16 de OUTUBRO DE 2007

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Fernando Benedicto Mainier, D.Sc. - Orientador
Universidade Federal Fluminense

Prof. Fábio Merçon, D.Sc.
Universidade Estadual do Rio de Janeiro

Prof. Moacyr Duarte de Souza Júnior, D.Sc.
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Profa. Rosenir Rita de Cássia M. da Silva, D.Sc.
Universidade Federal Fluminense

Prof. Jorge Eduardo da Silva Ourique, D.Sc.
Universidade Federal Fluminense

Niterói

2007

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fernando Benedicto Mainier, todo meu reconhecimento e estima pela orientação, interesse, empenho e confiança em mim depositados e, constante incentivo para realização desse trabalho;

Ao Departamento de Geoquímica (UFF), pela colaboração nas análises químicas, especialmente à Eliane Pádua e ao Prof. Ricardo Santelli;

Aos colegas e dedicados ex-alunos Ana Carla Lomba, Hugo Alvarenga Oliveira, Luís Eduardo Terra e Thiago Mozer, do laboratório RECAT do Departamento de Engenharia Química (UFF);

À família, pela dedicação;

À Universidade Federal Fluminense, pela colaboração e ajuda financeira;

Ao Programa de Pós-graduação de Engenharia Civil da Universidade Federal Fluminense, pela oportunidade.

Ao meu marido e companheiro Luiz Antonio Monteiro
e, aos nossos filhos, Larissa e Lucas, nossas preciosas
companhias.

Às memórias de meu pai e de meu irmão

A minha mãe, irmã e sobrinha.

EPÍGRAFE

“ De tudo ficaram três coisas:

A certeza de que estamos começando;

A certeza de que precisamos continuar;

A certeza de que podemos ser interrompidos antes de terminar.

Fazer da queda um passo de dança;

Do medo uma ponte do sonho, uma escada;

Da procura, um encontro.

Só assim terá valido a pena existir”.

Fernando Sabino

RESUMO

Inicialmente foi apresentada uma breve descrição do histórico, produção e especificação de cimento portland. A seguir, foram abordados alguns tópicos referentes aos tipos de resíduos industriais mais utilizados para queima em fornos de clínquer, bem como seus riscos ambientais e, legislação existente para controle de seu uso. Foi dada ênfase aos resíduos industriais provenientes da indústria do petróleo, apresentando-se algumas características físico-químicas e composições para resíduos sólidos e pastosos. Foi feita uma avaliação do cimento produzido em unidades que utilizam resíduos industriais como combustíveis alternativos em seus fornos rotativos de clínquer e, realizadas simulações experimentais, tendo como padrão o cimento branco. As simulações de contaminação de corpos-de-prova de cimento branco em laboratório foram realizadas com impregnação dos contaminantes cobre, cromo, cádmio e níquel, a partir de soluções de sulfato de cobre, cromato de sódio, cloreto de cádmio e cloreto de níquel. Esses elementos, normalmente encontrados nesses resíduos, são considerados perigosos à saúde humana e ao meio ambiente. As outras simulações constaram da análise de elementos químicos altamente tóxicos, como enxofre e o arsênio, em raspas de borrachas butadieno/estireno e butadieno/acrilonitrila, com o objetivo de simular a queima de pneus inservíveis utilizados como combustível alternativo em fornos de clínquer. O método analítico empregado foi o da Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma para análises de metais pesados nos corpos-de-prova de cimento branco, bem como para o enxofre e o arsênio nos gases produzidos na queima das raspas de borracha. O presente trabalho foi finalizado com uma avaliação do papel da educação ambiental no contexto ora apresentado, que, se colocada em prática desde a educação básica, poderá vir a transformar ou até mesmo minorar os problemas ambientais que já fazem parte de nosso cotidiano. É proposta uma disciplina, em nível de graduação para os cursos de graduação em Engenharia, buscando formar esses profissionais tão envolvidos no desenvolvimento de tecnologias, com uma visão mais responsável e consciente no que diz respeito ao meio ambiente do qual fazemos parte.

Palavras-chave: resíduos industriais; contaminação; cimento; educação ambiental

ABSTRACT

At first was presented a brief description of portland cement, production and specification. In sequence, was approached some topics about the several kinds of industrial residues witch are the most utilized in clinker furnaces, their environmental risks and use legislation. The principal residue studied was the solid petroleum residue. There will be made a cement evaluation that utilizes industrial residues in the clinker furnaces and experimental simulations with cement. The simulations with white cement proof bodies were made using cooper, chromium, cadmium and nickel contaminants, utilizing cooper sulfate, potassium chromate, cadmium chloride and nickel chloride solutions. These elements are normally present in the residues and are so dangerous to the environment and human healthy. The others simulations were made utilizing butadiene rubbers with contaminants sulfur and arsenic because the useless tires are so utilized in the clinker furnaces and usually have that contaminants in their structure. The analytic method utilized was the Optic Emission Spectrometry with source of inducted argon plasma in both experiments. Lixiviation tests were made in the white cement proofs contaminated with heavy metals. The present work was finished with an environmental educational evaluation about that context and suggest that the basic environmental education could transform or decrease the environmental problems with are part of our everyday life. One graduation subject to the engineering courses is suggested with the objective to form professionals with a conscious and responsible vision of our environment.

Keywords: industrial residues; contamination; cement; environmental education

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	3
EPÍGRAFE	5
RESUMO.....	6
ABSTRACT	7
SUMÁRIO.....	8
LISTA DE FIGURAS.....	11
LISTA DE QUADROS.....	13
LISTA DE TABELAS.....	14
LISTA DE SIGLAS.....	15
1 INTRODUÇÃO.....	18
1.1 OBJETIVOS.....	20
1.2 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO	22
1.3 METODOLOGIA.....	23
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	26
2.1 HISTÓRICO DA INDÚSTRIA CIMENTEIRA.....	26
2.2 BREVE DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO CIMENTO PORTLAND.....	28
2.2.1 Principais Reações Químicas no Processo de Clinquerização	32
2.2.2 Principais reações de hidratação do cimento.....	38
2.3 UTILIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS NA INDÚSTRIA CIMENTEIRA	42
2.4 RESÍDUOS INDUSTRIAIS: ALTERNATIVA DE FORNECIMENTO	45
2.4.1 Consumo Nacional	46
2.4.2 Suprimento Regional de Energéticos	54
2.5 CIMENTO PRODUZIDO A PARTIR DA QUEIMA DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS	55
2.5.1 Introdução	55
2.5.2 Fundamentos.....	56
3 LEGISLAÇÃO REGULADORA DA UTILIZAÇÃO DOS RESÍDUOS INDUSTRIAIS NOS FORNOS DE CLÍNQUER.....	59
3.1 NORMATIZAÇÃO E LEGISLAÇÃO APLICÁVEL PARA OS FORNOS DE CLÍNQUER.....	59
3.2 NORMAS AMBIENTAIS E ISO 14.000	62

4	ALTERAÇÕES AMBIENTAIS E RISCOS ASSOCIADOS AO EMPREGO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS COMO COMBUSTÍVEIS	66
4.1	HISTÓRICO	66
4.2	RISCOS E CONDIÇÕES PARA O CO-PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS:	73
4.3	MONITORAMENTO NECESSÁRIO AO FUNCIONAMENTO DE UMA UNIDADE CIMENTEIRA EM RELAÇÃO À CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL	76
4.4	RISCOS LIGADOS À SAÚDE DOS TRABALHADORES, SAÚDE PÚBLICA E MEIO AMBIENTE	78
4.5	RESÍDUOS INDUSTRIAIS DERIVADOS DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO: O COQUE DE PETRÓLEO.....	84
4.5.1	Toxicidade para o Ambiente, Saúde e Segurança do Uso do Coque de Petróleo	87
4.5.2	Legislação para Utilização do Coque Verde de Petróleo (CVP).....	88
4.5.3	Perspectivas Para o Uso do Coque de Petróleo	89
4.6	BORRAS DE PETRÓLEO	90
4.7	METAIS/SEMI-METAIS NORMALMENTE PRESENTES EM RESÍDUOS INDUSTRIAIS E SEUS EFEITOS NA SAÚDE HUMANA.....	95
4.8	PNEUS USADOS COMO COMBUSTÍVEIS EM FORNOS DE CLÍNQUER.....	97
4.8.1	Introdução	97
4.8.2	Extração de energia	102
4.8.3	Algumas Experiências na Destinação de Pneus Usados	105
4.9	LIXIVIAÇÃO DE CIMENTO PRODUZIDO A PARTIR DA QUEIMA DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS	107
5	COMPROMETIMENTOS AMBIENTAIS NOTICIADOS RELACIONADOS À FABRICAÇÃO DO CIMENTO E QUEIMA DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS.....	110
5.1	CETESB AVALIA DANOS AMBIENTAIS CAUSADOS POR ÓLEO	110
5.2	COMISSÃO DE LUTA CONTRA A CO-INCINERAÇÃO.....	111
5.3	CONTAMINAÇÃO RADIOATIVA DE EMPREGADOS DA CONSTRUÇÃO CIVIL QUE MANIPULAM CIMENTO – PUBLICADO EM MUNDO E VIDA VOL.2 (1),2000. 113	
5.4	ACIDENTE COM MOTORISTA – FÁBRICA DE CIMENTO - CANTAGALO 113	
5.5	CONTAMINAÇÃO DE FARELO	114
5.6	CONTAMINAÇÃO DE ÓLEO COM MERCÚRIO	114
5.7	ACIDENTE COM RESÍDUOS: OCORREU EM ABRIL DE 2005 NO BAIRRO SÃO JOSÉ EM BARROSO, MG.....	115
5.8	CASO RHODIA	115
5.9	PERGUNTAS REALIZADAS POR MORADORES DE BARROSO PRESENTES NO 1º SEMINÁRIO MINEIRO SOBRE CO-INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS, REALIZADO EM FEVEREIRO DE 2006 (Santi, 2006).....	116
6	FASE EXPERIMENTAL.....	117
6.1	CONTAMINAÇÃO DO CIMENTO POR COMPOSTOS METÁLICOS (SAIS).....	118
6.1.1	Objetivo	118
6.1.2	Metodologia Experimental	118
6.1.3	Preparação dos Corpos-de-prova.....	118
6.1.4	Condições dos Experimentos de Lixiviação.....	120
6.1.5	Análises dos Teores de Íons Metálicos Presentes na Lixiviação.....	121
6.1.6	Descrição do equipamento:	122
6.1.7	Método de Análise Empregado	123

6.1.8	Resultados das Análises dos Íons Metálicos nos Corpos-de-prova.....	127
6.2	CONTAMINAÇÃO PROVOCADA POR ENXOFRE/ARSÊNIO NA QUEIMA DE PNEUS INSERVÍVEIS	128
6.2.1	Objetivo	128
6.2.2	Metodologia Experimental	130
6.2.3	Preparação dos Corpos-de-prova.....	130
6.2.4	Condições Experimentais	131
6.2.5	Análises dos Teores de Enxofre e Arsênio nas Amostras dos Testes de Queima das Borrachas.....	134
6.2.6	Resultados das Análises para os Teores de Enxofre e Arsênio Encontrados nos Testes de Queima das Borrachas.....	135
6.3	ANÁLISE CRÍTICA DOS RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS.....	136
7	VISÃO SOB O PRISMA DA EDUCAÇÃO AMBIENTAL.....	139
7.1	Conceitos e Evolução da Educação Ambiental	140
7.2	METAS E PRINCÍPIOS DA EDUCAÇÃO AMBIENTAL.....	144
7.3	ANÁLISE CRÍTICA DAS POLÍTICAS SOBRE A EDUCAÇÃO AMBIENTAL NO BRASIL E NO MUNDO	146
7.4	A QUÍMICA E A EDUCAÇÃO AMBIENTAL.....	149
7.4.1	História da Química e das Disciplinas de Química nos Currículos Escolares	149
7.4.2	Proposta de uma Disciplina de Química Ambiental para o Ensino de Graduação.....	153
7.5	A INDÚSTRIA QUÍMICA E O MEIO AMBIENTE.....	156
7.6	A INDÚSTRIA DO CIMENTO NO CONTEXTO DA EDUCAÇÃO AMBIENTAL.....	159
8	CONSIDERAÇÕES FINAIS, CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE FUTUROS TRABALHOS	161
8.1	INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS EM UNIDADES CIMENTEIRAS	161
8.2	LEGISLAÇÕES QUE ENVOLVEM A QUEIMA DE RESÍDUOS EM FORNOS DE CLÍNQUER NAS FÁBRICAS DE CIMENTO.....	163
8.3	QUEIMA DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS DERIVADOS DO PETRÓLEO NOS FORNOS DE CLÍNQUER.....	165
8.4	PNEUS EM FORNOS DE CLÍNQUER	166
8.5	EDUCAÇÃO AMBIENTAL E O MEIO AMBIENTE	167
8.6	CONCLUSÕES	169
8.7	PROPOSTAS DE FUTUROS TRABALHOS	175
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	177
	APÊNDICES	190
	Apêndice I – Experimentos de Lixiviação	190
	Apêndice II – Experimentos de queima de borrachas	194

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: forno de Vicat	27
Figura 2.2: esquema e vista geral de um forno rotativo de clínquer	29
Figura 2.3: fase de moagem 1	31
Figura 2.4: fase de moagem 2	31
Figura 2.5: Influência da pressão de CO ₂ na decomposição do carbonato de cálcio	35
Figura 2.6: processo de clinquerização	36
Figura 2.7: clínquer	38
Figura 2.8: produção de cimento	40
Figura 2.9 – produção de cimento x energia térmica e energia elétrica -1980-1997 (tep*x10 ³)	44
Figura 2.10: dioxinas e furanos	50
Figura 2.11: consumo específico de combustíveis alternativos e eletricidade nas unidades cimenteiras brasileiras: 1970/2004	51
Figura 2.12: esquema de forno rotativo típico para queima de resíduos industriais.	51
Figura 4.1: lagoa de resíduos industriais de petróleo	91
Figura 4.2: mistura de borra com serragem para queima em fornos de clínquer	92
Figura 4.3: homogeneização de resíduos em misturador em parafuso	94
Figura 4.4: esteira de transporte de resíduos industriais para queima	94
Figura 4.5: vulcanização da borracha	97
Figura 4.6: quantidade de pneus usados pelo setor cimenteiro	106
Figura 5.1: fábrica de cimento em área urbana	115
Figura 6.1: rota experimental: 1ª fase de experimentos	118
Figura 6.2: corpos-de-prova de cimento branco	119
Figura 6.3: corpos-de-prova em recipientes de lixiviação	119
Figura 6.4: corpos-de-prova secando em estufa de laboratório	120
Figura 6.5: espectrômetro de emissão ótica com fonte de plasma de argônio indutivamente acoplado	122
Figura 6.6: tubo e bobina indutora de campo magnético	124
Figura 6.7: superposição de perfis para estimar a concentração do elemento a ser determinado	125
Figura 6.8: curva de calibração	126
Figura 6.9: aquisição do espectro mostrado em tempo real de análise	126
Figura 6.10: esquema básico de um forno de clínquer para queima de resíduos	129
Figura 6.11: rota experimental para a queima de borracha vulcanizada contaminada ou não com arsênio	130
Figura 6.12: análise termogravimétrica para SBR 1502 vulcanizada em espectrômetro de massa	132

Figura 6.13: análise termogravimétrica para NBR 3350 vulcanizada em espectrômetro de massa	132
Figura 6.14 – aparelhagem utilizada para queima das raspas de borracha.....	133
Figura 7.1 análise do ciclo de vida de uma indústria química.....	158

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1: Análise Típica de Matérias-Primas na Natureza (%)	28
Quadro 2.2 : Composição Química Típica do Cimento Portland.....	29
Quadro 2.3: Principais Reações na Fabricação do Clínquer	30
Quadro 2.4: Tipos de Cimentos Mais Comuns.....	40
Quadro 2.5: Tipos de Cimento Portland.....	41
Quadro 2.6: Exigências Físicas para o Cimento Portland	41
Quadro 2.7: Exigências Químicas para o Cimento Portland	42
Quadro 2.8: Resíduos Possíveis de Utilização	47
Quadro 2.9: Resíduos Proibidos de Utilização	48
Quadro 2.10: Grupo Holcim: Evolução da Matriz Energética*:2000-2002.....	48
Quadro 2.11: Tipos de Resíduos e alguns Fornecedores Nacionais.....	53
Quadro 2.12: Sistema Produtivo Convencional versus Produção Mais Limpa.....	58
Quadro 3.1: Normatização para Queima de Resíduos.....	60
Quadro 3.2: Coletânea de Normas ISO 14.000	64
Quadro 4.1: Concentração de Metais no Cimento Produzido a partir de Combustíveis Convencionais (mg/kg)	68
Quadro 4.2: Concentração de Metais Pesados na Água Potável	69
Quadro 4.3: Balanço de Massa de Metais nos Fornos das Cimenteiras: no Clínquer, nas Poeiras e nos Gases	70
Quadro 4.4: Composição Esperada de alguns Óxidos e Metais das Cinzas quando são Incineradas Misturas de Combustíveis nos Fornos de Clínquer.....	71
Quadro 4.5: Poluição do Ar Devido à Queima de Combustíveis de Origem Diversificada	72
Quadro 4.6: Riscos ao se Utilizar Resíduos em Fornos de Clínquer.....	82
Quadro 4.7: Composição do Coque Verde de Petróleo.....	85
Quadro 4.8: Consumo Versus Teor de Enxofre no Coque Verde de Petróleo	89
Quadro 4.9: Origens dos Principais Resíduos Sólidos na Indústria do Petróleo e sua Destinação Atual.....	91
Quadro 4.10: Alguns Metais/semi-metais versus Riscos versus Fontes Geradoras	95
Quadro 4.11: Composição Média de um Pneu	102
Quadro 4.12: Limites de Emissão de Poluentes	104
Quadro 4.13: Destino dos Pneus Usados nos EUA em 1999	105
Quadro 4.14: Concentração Máxima de Alguns Metais Pesados no Lixiviado	108
Quadro 7.1: Quadro Sinóptico da Evolução da Educação Ambiental e Principais Marcos dessa Evolução	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 6.1: Preparação dos Corpos-de-prova Utilizados nos Testes de Lixiviação.....	121
Tabela 6.2: Resultados das Análises para os Íons Cu^{2+}	127
Tabela 6.3: Resultados das Análises para os Íons Cr^{6+}	128
Tabela 6.4: Resultados das Análises para os Íons Cd^{2+}	128
Tabela 6.5: Resultados das Análises para os Íons Ni^{2+}	128
Tabela 6.6: Vulcanização das Borrachas Utilizadas nos Testes de Queima	131
Tabela 6.7: Contaminação das Amostras de Borracha Vulcanizada com Arsênio	131
Tabela 6.8: Resultados das Análises para os Teores de Enxofre nos Experimentos de Queima de Borrachas Vulcanizadas.....	135
Tabela 6.9: Resultados das Análises para os Teores de Enxofre e Arsênio nos Experimentos de Queima das Amostras de Borrachas Vulcanizadas Contaminadas com Arsênio	135

LISTA DE SIGLAS

ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland

ABIQUM - Associação Brasileira da Indústria Química

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABM - Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais

ADAS - Associação de Defesa do Ambiente de Souselas (Portugal)

ANP - Agência Nacional do Petróleo

ANPPAS - Associação Nacional de Pesquisa e Pós-Graduação em Ambiente e Sociedade

BEN - Balanço Energético Nacional

CBE - Congresso Brasileiro de Energia

CCI – Comissão Científica Independente

CFC - Cloro Flúor Carbono

CONAMA - Companhia Nacional de Meio Ambiente

COPAM - Conselho de Política Ambiental

COV – Compostos Organo Voláteis

CPRH - Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos

CVP - Coque Verde de Petróleo

DNA - Ácido Desoxirribonucleico

ECO - Conferência de Meio Ambiente e Desenvolvimento

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisas Agrícolas

EPA - Environmental Protection Agency

ECP - Equipamentos de Controle de Poluição

IBAMA - Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

ICP OES - Inductive Copled Plasm - Optical Emission Spectrometry

IPPC - Prevenção e Controle Integrados de Poluição

ITOPF - The International Oil Pollution Federation

LET - Total Emissions Limits

MME – Ministério das Minas e Energia

MPT - Material Particulado Total

NBR - Normas Brasileiras

NOAA - National Oceanic & Atmosferic Administration

OMS - Organização Mundial de Saúde

ONGs - Organizações Não Governamentais

PCI - Poder Calorífico Inferior

PCOP - Resíduo, Matéria-Prima e Combustível

PCNs - Parâmetros Curriculares Nacionais

PNI - Plano Nacional de Implementação

PNUMA - Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

POP - Poluentes Orgânicos Persistentes

ProNEA - Programa Nacional de Educação Ambiental

PVC - Policloreto de Vinila

RCA - Recurso Contencioso de Anulação

SARA - Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos

SBCN/CESP - Sociedade Brasileira de Belezas Cênicas / Comissão Especial

SBQ - Sociedade Brasileira de Química

SEMA - Secretaria Estadual de Meio Ambiente

SEPLAM - Secretaria do Planejamento, Urbanismo e Meio Ambiente

SETIMEP - Sociedade de Engenharia nas Técnicas de Instalação e Manutenção
de Equipamentos para Purificação do Ar

SNIC - Sindicato Nacional das Indústrias do Cimento

UA - Unidades Arbitrárias

UNEP - United Nations Environment Programme

USEPA - US Environmental Protection Agency

1 INTRODUÇÃO

Resíduos industriais de natureza diversificada têm contribuído como fontes de substituição de combustível em fornos rotativos de produção de clínquer das unidades de fabricação de cimento, visando uma recuperação de recursos ao invés de uma simples operação de destruição desses resíduos. Essa atividade pode ser interessante no momento em que não cause impactos ambientais, não afete as condições de segurança e saúde pública, não cause prejuízo aos equipamentos da unidade e não contamine o clínquer/cimento produzido.

A produção de cimento nacional atingiu 38 milhões de toneladas em 1997 e, em 2005, essa produção foi equivalente a 35 milhões de toneladas. Muitas plantas foram ampliadas e modernizadas, além de outras instaladas. Isso gerou uma concentração de capital nas jazidas de calcário e fábricas de cimento, tornando relevante o peso dos proprietários e sócios estrangeiros dessas unidades. Acrescido a isso, houve modernização nos processos de fabricação empregados, redução de custos principalmente no que concerne ao combustível utilizado e, algum investimento na redução da emissão de particulados, que é a poluição mais comum nesses tipos de unidades.

As unidades de cimento estão se confrontando com os problemas de sustentabilidade, ao terem que garantir não somente os suprimentos de matérias-primas e insumos energéticos, como de cumprir normas e padrões. Na visão crítica, as cimenteiras brasileiras ou estrangeiras, nem sempre contemplam com abrangência os problemas relacionados à tecnologia, aos trabalhadores da indústria do cimento, aos impactos ambientais decorrentes e, provavelmente, não sofrem fiscalização técnica e crítica permanente.

Entre as indústrias geradoras de resíduos, a indústria do petróleo aparece como grande produtora dos mesmos, nas formas: sólida, líquida e pastosa, fomentando sobremaneira sua utilização. Podem ser citados os diversos tipos de óleos contaminados com vários tipos de

aditivos (demulsificantes, inibidores de corrosão, inibidores de incrustação, bactericidas, etc), as borras de petróleo encontradas em várias etapas de seu processo (fundos de tanque, colunas de destilação, resíduos com catalisadores e de outros equipamentos) e, o coque de petróleo, de natureza sólida, processado para especial utilização na queima de fornos em lugar de combustíveis alternativos. Os resíduos das indústrias de tintas, plásticos, colas e similares também têm fornecido matéria combustível às cimenteiras. Outro resíduo, extremamente cogitado para queima em fornos de clínquer, é o pneu inservível, como forma de solucionar os problemas ambientais que esses resíduos causam por si só (ocupação exagerada de espaço físico para sua deposição, não se degeneram fácil e rapidamente, atraem larvas de insetos nocivos à saúde), entretanto, sua queima libera para a atmosfera SO_x e CO_2 , além de outros componentes químicos provenientes de sua composição. Mesmo assim, é sugerido o seu emprego como uma alternativa para queima nos fornos das cimenteiras, visando suprir seu consumo energético.

A tendência é que as cimenteiras venham a se deparar cada vez mais com os problemas decorrentes das alterações ambientais originárias do processo de produção, a partir da opção por renováveis, não renováveis e, de resíduos industriais de outros processos.

Assim, começam a enfrentar os problemas decorrentes do potencial tóxico e riscos ambientais de seus processos na emissão de seus efluentes e, também, na qualidade do cimento produzido.

A função dos órgãos fiscalizadores é monitorar no sentido de resguardar, esclarecer, aclarar e advertir a população dos efeitos danosos dos materiais inadequados e, sobretudo, daqueles nocivos à saúde. Seja por parte do governo, ao assumir o monitoramento da observância de prescrições legais e normas técnicas, além de buscar o controle da propaganda enganosa na mídia, seja, por parte dos engenheiros de processos industriais, ao abrir as portas desse compartimento da ciência e colocá-lo à disposição do público, via divulgação em eventos, veículos de massa e publicações científicas, seja por parte dos profissionais da área de saúde, ao advertir sobre os problemas imputados pelo desaviso, seja por parte de educadores, ao ajudar não apenas na socialização, mas na construção de um conhecimento consumível no cotidiano, fazendo do homem comum o fiscal de sua própria defesa, cada vez mais, autônoma e livre de qualquer tutela assistencialista do Estado.

Na visão da educação ambiental, o mundo precisa compreender as funções básicas para produzirem alimentos, encontrarem água e, adaptarem-se ao clima. Precisam também, compreender melhor a ciência e a tecnologia, de forma que possam perpetuar as conquistas do mundo moderno. Para isso, deve-se proteger o ambiente de forma inteligente e saudável, tomando-se uma postura firme e indispensável contra qualquer agressão que possa vir a sofrer. Essa, entre outras, é mais uma razão para o desenvolvimento mais completo e criterioso de uma educação ambiental.

Sendo assim, esse estudo vem propor, de uma forma inovadora, a criação de uma disciplina de graduação, para os cursos de Engenharia, voltada para o desenvolvimento tecnológico, inserido no contexto ambiental. Vem também, especificamente, alertar todo o contingente humano, envolvido na rota de produção do cimento, das condições ambientais críticas da fabricação deste produto e, dos riscos humanos relacionados à presença de contaminantes, na queima/co-processamento de combustíveis alternativos (resíduos), em seus fornos de produção de clínquer. Esta abordagem permitirá sugerir um monitoramento mais eficaz do processo de produção e, também, a adoção de normas legisladoras mais atuantes tanto nos processos de produção de cimento que utilizam combustíveis convencionais, como nos que fazem uso dos resíduos em seus fornos. Espera-se, ainda, que haja uma revisão na especificação do cimento portland, que, atualmente, é única, independente do combustível utilizado.

1.1 OBJETIVOS

A queima de resíduos industriais nos fornos de clínquer tem sido tema de discussão em âmbito internacional por estar relacionada a implicações no que diz respeito às emissões atmosféricas e à qualidade do cimento produzido.

Várias são as pressões tecnológicas para que se estude o impacto ambiental de contaminantes desses resíduos na produção de cimentos com especificação ambiental adequada. Por isso, adotou-se nesse estudo, uma abordagem inovadora e centrada no produto, cimento portland, através de uma linha de pesquisa, com visão educacional voltada às tecnologias atualmente empregadas, que investiga a incorporação de contaminantes ao cimento.

O que se pretende nesse trabalho não é apresentar uma forma de periciar, mas sim, questionar a entrada do uso dos resíduos industriais nas cimenteiras.

Sabe-se que os resíduos industriais são incinerados em função de seu poder calorífico, mas, geralmente, aumentam sobremaneira o volume de cinzas. Além disso, os metais contaminantes, presentes nos resíduos, tendem a poluir o ar do entorno das fábricas, pois se transformam em vapor durante o processo.

Sendo assim, o presente estudo tem como meta atingir os seguintes objetivos:

1) Objetivo principal:

- abordar os possíveis danos ambientais causados pela utilização de resíduos industriais nos fornos das unidades de cimento e, propor uma disciplina ambiental para o ensino superior, que aborde uma visão crítica dos processos e tecnologias atualmente empregados.

2) Objetivos específicos:

- realizar alguns ensaios laboratoriais em corpos-de-prova, confeccionados com cimento branco contaminado, para avaliação do cimento;
- realizar alguns ensaios laboratoriais em raspas de borracha butadieno/estireno e butadieno/acrilonitrila, a fim de quantificar a presença de íons de arsênio e enxofre, pois, pneus inservíveis, que são utilizados como resíduo na queima em fornos de clínquer, podem apresentar esses dois contaminantes, em sua composição, tão tóxicos ao ser humano e ao meio ambiente;
- apresentar e analisar de forma crítica as normas legais vigentes para a fabricação do cimento no que tange a procedência dos resíduos e análise do produto final;
- sugerir como a educação ambiental de base, voltada para um aprendizado ambiental ligado aos processos químicos industriais, pode contribuir na mudança de paradigma, ao se utilizar tecnologias mais limpas.

Há de se considerar a poderosa influência da educação ambiental no gerenciamento do binômio economia/ambiente. Tanto a sociedade e a natureza afetam-se mútua e de forma eqüitativa, sendo ambas importantes, pois crescem ou fenecem juntas. Todo cidadão deve, dentro do possível, estar consciente da importância do meio ambiente, ter envolvimento e comprometimento ao trabalhar e desenvolver habilidades, tentando encontrar soluções para os atuais problemas e, prevenir-se dos futuros.

As considerações finais desse trabalho, irão procurar, dentro do que foi abordado, focalizar e inserir a integração do desenvolvimento da queima de resíduos em processos de produção de cimento à educação ambiental, bem como ao contexto do desenvolvimento sustentável necessário.

1.2 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO

O trabalho em questão é apresentado através de oito capítulos. No capítulo 1, são apresentados a introdução e objetivos do tema, bem como a organização do texto e a metodologia. No capítulo 2, o referencial teórico do trabalho, que enfoca: a origem do cimento e seu histórico, seu processo de fabricação e, a utilização de resíduos em fornos de clínquer. Já, o capítulo 3, discorre a legislação reguladora da utilização de resíduos industriais em fornos de clínquer e, também as Normas ISO 14.000.

O capítulo 4 aborda alguns tipos principais de resíduos industriais gerados através da indústria do petróleo e a utilização de pneus inservíveis como combustíveis alternativos.

O capítulo 5 apresenta alguns acidentes ambientais noticiados, relacionados à fabricação do cimento.

O capítulo 6 corresponde à fase experimental, com a impregnação de amostras de cimento branco com soluções de sulfato de cobre, cromato de potássio, cloreto de cádmio e cloreto de níquel e, a determinação quantitativa dos íons de metais pesados presentes nas soluções lixiviadoras dessas amostras (Cu^{2+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} e Ni^{2+}) por Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma de Argônio. Ainda, será tratada nesse capítulo, outra fase experimental onde, serão analisados os teores de íons de enxofre e arsênio em amostras de raspas de borracha butadieno/estireno e butadieno/acrilonitrila, liberados após sua queima, também, por Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma de Argônio.

O capítulo 7 trata da visão da educação ambiental em relação aos problemas ambientais gerados, não somente pela utilização dos resíduos em cimenteiras, mas, da forma geral, como a sociedade tem se envolvido com os mesmos. É apresentada uma proposta para a criação de uma disciplina ambiental nos cursos de graduação de Engenharia.

As considerações finais, conclusões e propostas de trabalhos futuros serão explanadas no capítulo 8.

O texto será concluído com as referências bibliográficas consultadas e apêndices com métodos, materiais e equipamentos utilizados na fase experimental.

1.3 METODOLOGIA

Esse trabalho foi realizado em três etapas distintas, a saber:

1ª parte: Estudo descritivo baseado na utilização e gerenciamento de resíduos industriais pelas unidades cimenteiras, através de pesquisa bibliográfica, em diversas fontes de informações. Essa etapa inclui:

a) informações sobre os resíduos, principalmente os eleitos para o estudo em questão, bem como uma breve descrição do processo de produção do cimento portland, principais tipos desse produto e, propriedades físicas e químicas;

b) legislações, ora em vigor, para empresas produtoras de cimento que desejam queimar e/ou co-processar resíduos em seus fornos;

c) riscos diversos que envolvem a incineração/co-processamento dos resíduos, pois, sabe-se dos riscos eminentes que envolvem o funcionamento de uma unidade cimenteira, mesmo quando não são incinerados/co-processados resíduos em seus fornos, por ser, “naturalmente”, o processo de produção de cimento, altamente poluidor: o estudo em questão vem propor como inovação a abordagem dos riscos que se adicionam quando são incinerados resíduos em fornos de clínquer;

d) alguns noticiários sobre acidentes envolvendo unidades cimenteiras;

2ª parte: Experimentos realizados em laboratório com o fim de desenvolver alguns roteiros práticos sobre contaminação de cimento e meio ambiente, com fins educacionais e, também como sugestão para normas e procedimentos relacionados ao cimento produzido a partir de resíduos industriais. Essa etapa foi realizada em duas partes, a seguir:

a) experimentos com corpos-de-prova de cimento branco impregnados com soluções de sulfato de cobre, cromato de potássio, cloreto de cádmio e cloreto de níquel. Os corpos-de-prova de cimento branco foram confeccionados com cimento branco e água, tendo uma superfície cônica aproximada de 50 cm^2 ($r_1=2,5\text{cm}$, $r_2=1,5\text{cm}$ e, $h=4,0\text{cm}$). Depois, foram adicionados, aproximadamente, um grama de sulfato de cobre, de cromato de potássio, de cloreto de cádmio e cloreto de níquel a cada cinco corpos-de-prova, totalizando um número de 20 amostras. A seguir, os corpos-de-prova ficaram dois dias secando naturalmente e, depois, foram secos em estufa durante um período de 2 horas a temperatura de 120°C . Em seguida, foram realizados testes de lixiviação nos mesmos, com solução de ácido clorídrico $0,1\text{mol/L}$ e solução de hidróxido de sódio $0,1\text{mol/L}$ em períodos de 14 e 28 dias. As análises do material lixiviado foram realizadas por espectrometria de emissão com plasma de argônio indutivamente acoplado, a fim de detectar os íons metálicos de cobre, cromo, cádmio e níquel.

b) experimentos efetuados com raspas de borrachas butadieno/estireno (SBR1502) e, butadieno/acrilonitrila (NBR3350), pois as mesmas são borrachas livres de enxofre e arsênio, contaminantes estes, que se objetivou quantificar nessa etapa. O pneu inservível, um combustível alternativo bastante empregado em fornos de clínquer, acrescenta, quando incinerado, um tipo de poluição bastante perigoso, que é a poluição atmosférica face às emissões de SO_x , causando chuva ácida e, $\text{As}_2\text{O}_3/\text{As}_2\text{O}_5$, quando esse enxofre está contaminado por arsênio. As análises para os contaminantes enxofre e arsênio foram realizadas, também, por espectrometria de emissão ótica com plasma de argônio indutivamente acoplado.

c) o item referente às análises experimentais termina com uma análise crítica e sugestões sobre a inclusão de análises para outros elementos contaminantes, como os metais pesados, além do cobre, do cromo, do cádmio e do níquel. Quanto aos experimentos com as borrachas butadieno/estireno e butadieno/acrilonitrila, são para alertar a possível inclusão de análises dos teores de enxofre e arsênio nos gases provenientes da queima de pneus em unidades de cimento.

Há de se convir, que não existe especificação única, nem análises gerais, para o cimento e emissões, quando são utilizados resíduos de procedências diferentes nos fornos, pois, podem apresentar contaminantes de diferentes origens em sua composição.

3ª parte: Visão sob o prisma da educação ambiental

Este item apresenta uma abordagem sobre a história da educação ambiental em termos mundiais. Observa-se que a evolução da educação ambiental acompanha os grandes eventos ambientais no mundo.

Foi sugerida uma disciplina ambiental para os cursos de graduação em Engenharia, com proposta de um ensino ambiental voltado para um novo paradigma em termos de desenvolvimento tecnológico. A disciplina, em questão, pretende abordar os problemas ambientais decorrentes das tecnologias praticadas atualmente e, fazer com que o aluno critique e sugira mudanças para as mesmas, tendo como fim a sustentabilidade em relação ao contexto ambiental e, substituição/correção dos processos de produção ora empregados.

Por fim, foi feita uma análise do estudo ambiental em relação à tecnologia de produção do cimento e, foi constatado que, como a grande parte das tecnologias existentes, é abordada de uma maneira que não se têm informações reais sobre os efeitos ambientais relacionados (declarados e não declarados) e, nem tão pouco, dos problemas ocupacionais da cadeia que envolve a fabricação do cimento como um todo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 HISTÓRICO DA INDÚSTRIA CIMENTEIRA

O cimento é um material de propriedades adesivas, cerâmico que, em contato com a água, produz uma reação exotérmica de cristalização de produtos hidratados, ganhando assim, resistência mecânica (TAYLOR, 1997).

O cimento se origina do latim caementu, significa espécie de pedra natural. Sua origem remonta há cerca de 4.500 anos (TAYLOR, 1997).

Seu grande passo de desenvolvimento foi dado em 1756 pelo inglês John Smeaton, que conseguiu obter um produto de alta resistência por meio de calcinação de calcários moles e argilosos. Reconstruiu o Farol de Edystone, na Inglaterra (TAYLOR, 1997).

Em 1818, o francês Vicat obteve resultados semelhantes aos de Smeaton, pela mistura de componentes argilosos e calcários. Ele é considerado o inventor oficial do cimento artificial (TAYLOR, 1997).

A figura 2.1 apresenta o forno utilizado por Vicat para produção do cimento artificial.

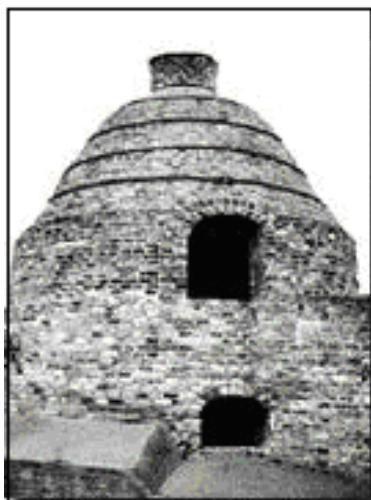


Figura 2.1: forno de Vicat

Fonte: Taylor, 1997

Em 1824, o construtor inglês Joseph Aspdin queimou pedras calcárias com argila, transformando-as em um pó fino. Percebeu que obtinha uma mistura que, após secar, tornava-se tão dura quanto às pedras empregadas nas construções. A mistura foi então patenteada no mesmo ano com o nome de cimento portland e, recebeu esse nome por apresentar propriedades semelhantes às rochas da ilha britânica de Portland (BATTAGIN, 2003).

No Brasil, a primeira tentativa de se fabricar cimento portland ocorreu, em 1888, na fazenda Santo Antônio, no interior de São Paulo (TAYLOR, 1997).

Depois, várias tentativas esporádicas foram feitas para o desenvolvimento da fabricação do cimento. Na ilha de Tiriri na Paraíba, chegou a funcionar uma unidade por um período de três meses. A usina Rodovalho funcionou de 1897 a 1918 (ABCP, 2002).

De 1912 a 1924 em, Cachoeiro de Itapemirim, funcionou outra fábrica, que esteve fechada, temporariamente, para sua modernização (ABCP, 2002).

O marco da instalação da indústria cimenteira no Brasil seja talvez, com a implantação pela Companhia Brasileira de Cimento Portland em 1924, de uma fábrica em Perus, Estado de São Paulo (ABCP, 2002).

2.2 BREVE DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

O cimento portland é constituído de um pó fino de tamanho aproximado de 50 μ , resultante de uma mistura formada pelo clínquer e outras substâncias tais como o gesso e escórias de silício, que dependendo das características desejadas para o cimento, comparecem em certas quantidades (FORMOSINHO, 2006).

O quadro 2.1, a seguir, apresenta a análise típica de matérias-primas para produção de cimento, encontradas na natureza.

Compostos	Giz	Argila	Calcário	Ardósia	Marga	Mistura Crua
SiO ₂	1,14	60,488	2,16	55,67	16,86	12,85
Al ₂ O ₃	0,28	17,79	1,09	21,50	3,38	3,24
Fe ₂ O ₃	0,14	6,77	0,54	9,00	1,11	2,11
Cão	54,68	1,61	52,72	0,89	42,58	41,35
MgO	0,48	3,10	0,68	2,81	0,62	3,28
SO ₃	0,07	0,21	0,03	0,30	0,08	0,18
K ₂ O	0,04	2,61	0,26	4,56	0,66	0,33
Na ₂ O	0,09	0,74	0,11	0,82	0,12	0,10
Perda ao Fogo	43,04	60,65	42,39	4,65	34,66	36,12

Quadro 2.1: Análise Típica de Matérias-Primas na Natureza (%)

Fonte: Taylor, 1997

O cimento mais comumente utilizado é composto de 96% de clínquer e 4% de gesso em massa, em sua composição. O clínquer é produzido a partir da transformação térmica em fornos giratórios a elevadas temperaturas, de um material rochoso contendo, normalmente, 80% de carbonato de cálcio (CaCO₃), 15% de dióxido de silício (SiO₂), 3% de óxido de

alumínio (Al_2O_3) e, quantidades menores de outros constituintes como o ferro, o enxofre e outros. Esses materiais são encontrados em jazidas de calcário, localizadas nas proximidades dos fornos de produção de clínquer. A matéria-prima é misturada e moída finamente, sendo submetida a um processo de aquecimento que leva à produção final do clínquer (BATTAGIN,2003).

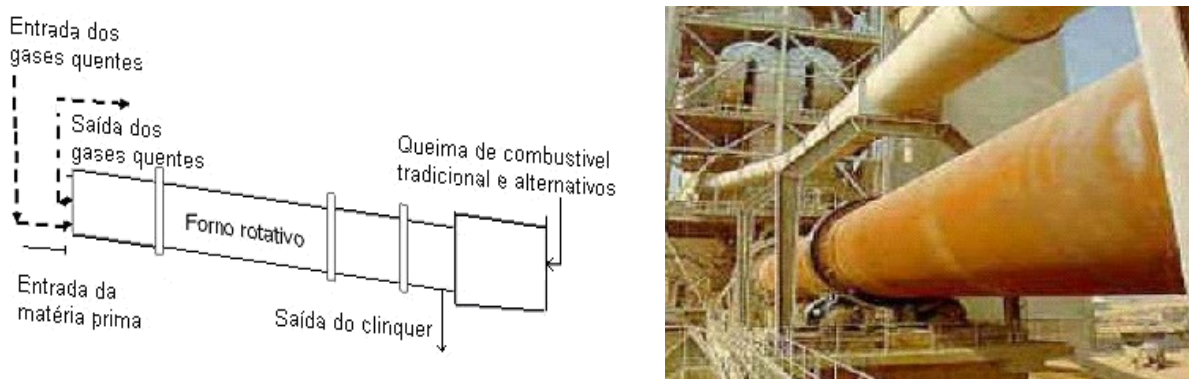


Figura 2.2: esquema e vista geral de um forno rotativo de clínquer

Fonte: Mainier, 2001

O quadro 2.2, a seguir, apresenta a composição típica do cimento com respectivos componentes e percentuais em peso.

Composição Química (em peso)	%
CaO	58,9 – 66,8
SiO ₂	19,0 – 24,2
Al ₂ O ₃	3,9 – 7,3
Fe ₂ O ₃	1,8 – 5,0
MgO	0,8 – 6,0
SO ₃	0,9 – 3,0

Quadro 2.2 : Composição Química Típica do Cimento Portland

Fonte: Taylor, 1997.

Por ordem de seqüência no processo industrial, inicialmente é evaporada a água presente, juntamente com outros materiais voláteis.

Entre temperaturas de 500-900 °C procede-se à descarbonatação do material calcário, que consiste na calcinação, com produção de óxido de cálcio (CaO) e liberação de dióxido de carbono (CO₂) gasoso (BATTAGIN, 2003).

A temperaturas entre 850 e 1250°C dá-se a sinterização que é a reação entre o óxido de cálcio e as substâncias sílico-aluminosas com formação do produto final, os aluminatos tri-cálcicos (3 CaO.Al₂O₃) e ferro aluminatos tetra clínquer, constituído por silicatos di-cálcicos (2 CaO.SiO₂) e, ferro-aluminato-tetra-cálcicos (4 CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃). A temperatura de saída do clínquer pode atingir 2.000°C (BATTAGIN, 2003).

Existem dois tipos principais de instalações de produção de clínquer: por via úmida e por via seca. Nas unidades por via úmida a matéria-prima é moída juntamente com a água sendo fornecida ao forno na forma de lama ou pasta. O quadro 2.3, a seguir, apresenta as principais reações para a fabricação do clínquer (DEGRÉE,1996).

TEMPERATURA	PROCESSO	CALOR TROCADO
100°C	Evaporação da água livre	Endotérmico
340°C	Decomposição do Carbonato de Magnésio	Endotérmico
550°C	Desidroxilação da argila e reação do SiO ₂ , Al ₂ O ₃ e Fe ₂ O ₃ com o calcário	Exotérmico
305°C a 1000°C	Decomposição do carbonato de cálcio	Endotérmico
1000°C a 1200°C	Formação do 2CaO.SiO ₂ desaparecimento do SiO ₂ livre	Endotérmico
1250°C a 1280°C	Início da formação de líquido	Endotérmico
1400°C a 1450°C	Complementação da formação de 3CaO.Al ₂ O ₃ e 4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃ . Desaparecimento de CaO livre por reação com o 2CaO.SiO ₂ , para formar o 3CaO.SiO ₂ .	Endotérmico

Quadro 2.3: Principais Reações na Fabricação do Clínquer

Fonte: Taylor, 1997.

Os fornos por via seca não usam água para moer a matéria-prima e esta é fornecida ao forno na forma de um pó fino (DEGRÉE, 1996).

A figura 2.3, a seguir, representa a primeira fase de moagem da matéria-prima para a produção de clínquer.

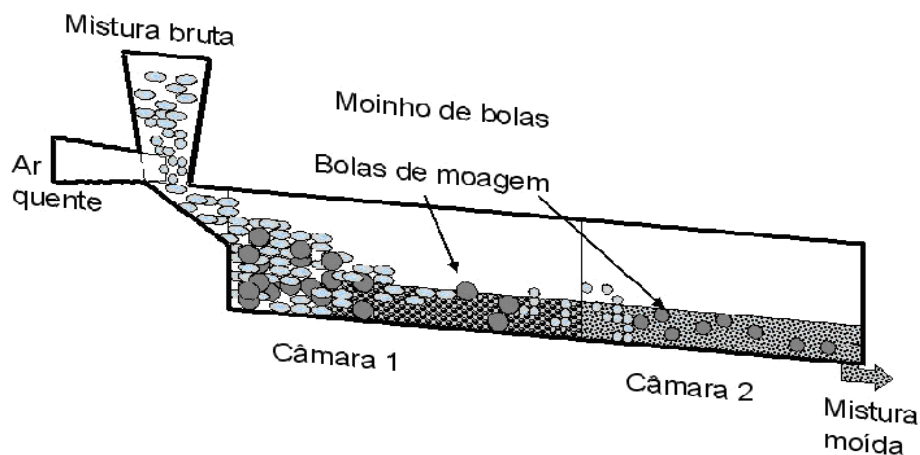


Figura 2.3: fase de moagem 1

Fonte: Baseado em Taylor,1997

A figura 2.4, a seguir, apresenta a segunda fase de moagem da matéria-prima para formação do clínquer.

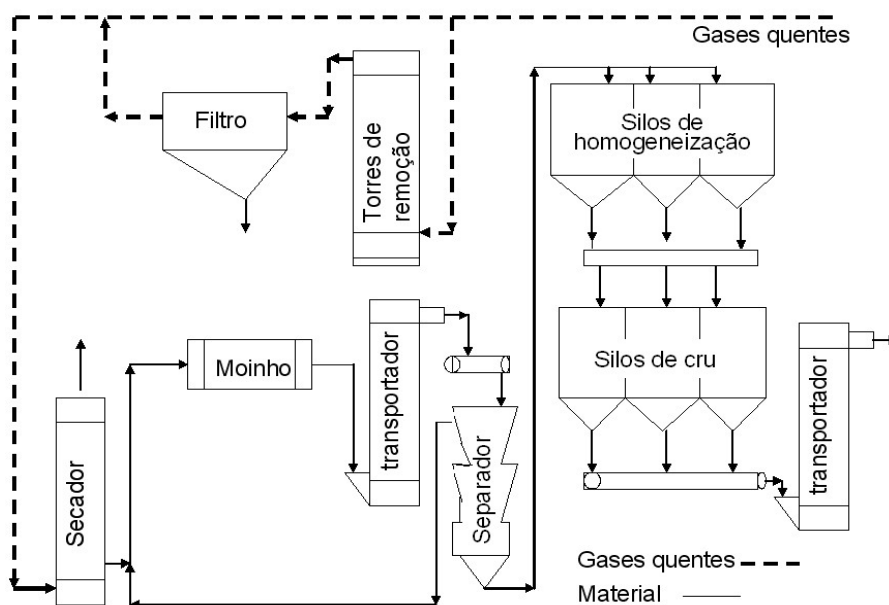


Figura 2.4: fase de moagem 2

Fonte: Baseado em Taylor,1997

Nos processos por via úmida existe a necessidade de um fornecimento de energia maior para evaporação da maior quantidade de água podendo chegar a um consumo de 5000 MJ / t de clínquer (IPPC, 1999).

As instalações normalmente utilizadas para produção de clínquer geralmente baseiam-se na existência central de um forno rotativo cilíndrico colocado em posição horizontal, porém, com uma ligeira inclinação onde circulam os gases de aquecimento resultantes da queima de um combustível em contra-corrente com a matéria-prima para produção de clínquer. Além disso, o forno de clínquer sofre uma baixa rotação empurrando a matéria-prima que entra no mesmo, na parte mais elevada para a extremidade inferior e já na forma de clínquer. Já o combustível utilizado é fornecido e queimado na parte mais baixa e, vai em contra-corrente com a matéria-prima até a extremidade oposta. O correto é revestir os fornos de clínquer com um material refratário para impedir a perda de calor para o exterior, permitindo que no forno se atinja temperaturas de até 2000 ° C (CCI, 2002).

A energia necessária à secagem, calcinação e sinterização do clínquer é obtida pela queima de uma variedade de combustíveis, dos quais os mais comumente empregados são o carvão mineral, gás natural e óleo combustível (BATTAGIN, 2003).

Segundo Cavalcanti (1998), são utilizados combustíveis alternativos como pneus usados, papel velho, resíduos de madeira, resíduos de indústrias de fármacos, petróleo, petroquímica, e outros, em período anterior à década de 70, porém, esse fato, atualmente, não se modificou, entretanto, nem sempre as normas são atendidas para este fim.

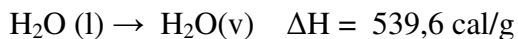
Ao se utilizar esses resíduos, além dos elementos maiores cálcio, silício, ferro e alumínio, outros elementos são introduzidos com os combustíveis tais como: magnésio, enxofre, sódio, potássio, manganês, fósforo e titânio e, elementos traços como cromo, chumbo, zinco, vanádio, níquel e muitos outros (BATTAGIN, 2003).

2.2.1 Principais Reações Químicas no Processo de Clinquerização

As principais reações que fazem parte do processo de cliquerização, com base em Taylor (1997) & Hewlett (2003), são as seguintes:

- a) Evaporação da água livre

Ocorre em temperaturas abaixo de 100°C, no primeiro estágio de ciclones.



b) Decomposição do carbonato de magnésio

A decomposição da magnesita (MgCO_3) em MgO e CO_2 tem início em 340°C.

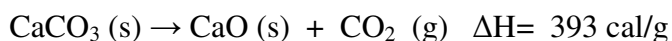


O MgO liberado vai dissolver-se na fase líquida (fundida), formada durante a queima e em parte formará soluções sólidas com as fases mais importantes do clínquer.

Na temperatura de clinquerização o MgO não se combina com os demais óxidos presentes, ficando livre na forma de periclásio¹.

c) Decomposição do carbonato de cálcio

Esta reação tem início a temperatura acima de 805°C, sendo 894°C a temperatura crítica de dissociação do carbonato de cálcio puro a 1 atm de pressão.



Esta reação de descarbonatação é uma das principais para obtenção do clínquer, devido ao grande consumo de energia necessária a sua realização e a influência sobre a velocidade de deslocamento de material no forno.

Segundo Criado & Gonzalez (1995), a cinética de decomposição térmica do carbonato de cálcio é representada teoricamente pela seguinte equação:

$$(d\alpha/dt) = K(t) f(\alpha) \quad (1)$$

Onde:

• α – grau de conversão da reação

¹ Cristais de óxido de magnésio (MgO)

- $K(t)$ – constante da taxa de reação segundo Arrhenius
- $f(\alpha)$ – função algébrica que depende do mecanismo da reação

Ainda sob a ótica de Criado & Gonzalez (1995), a taxa de decomposição reversível do carbonato de cálcio, pode ser expressa por:

$$K(t) = A e^{(-\Delta E/RT) (1-p/p^*)} \quad (2), \text{ onde:}$$

- A - fator exponencial
- E - energia de ativação
- p - pressão parcial de CO_2
- p^* - pressão de equilíbrio de CO_2
- R - Constante Geral dos Gases
- T - Temperatura e,

$$P^*/\text{kPa} = 1,87 \times 10^9 e^{(-19697/T)} \quad (3)$$

A combinação das equações 1 e 3 acima, fornece a equação cinética para a decomposição do carbonato de cálcio:

$$(da/dt) = A e^{(-\Delta E/RT) f(\alpha) (1-p/p^*)} \quad (4)$$

Quando a reação é isotérmica:

$$g(\alpha) = da/f(\alpha) = K(T) t$$

onde: $g(\alpha)$ e $f(\alpha)$ correspondem ao modelo cinético usado para reações no estado sólido, como o mecanismo de controle através da contração de volume. Neste caso $f(\alpha) = (1-\alpha)^{1/3}$ e $g(\alpha) = 3[1 - (1-\alpha)^{1/3}]$

Assim, a equação (4) pode ser escrita:

$$Y = \ln (da/dt) (1-\alpha)^{-2/3} / (1-p/p^*) = \ln A - E/RT, \text{ onde :}$$

$$E = 187 \text{ KJ/mol e } \ln (A/\text{min}^{-1}) = 21,7$$

A figura 2.5, a seguir, demonstra a dependência da temperatura de reação, do termo de correção da pressão para diferentes pressões parciais de CO_2 .

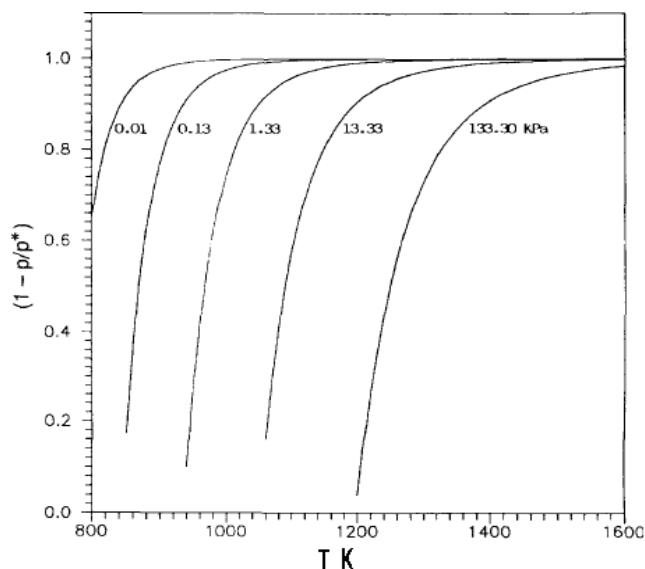


Figura 2.5: Influência da pressão de CO_2 na decomposição do carbonato de cálcio

Fonte: Criado et al, 1995

Observa-se que, na figura 2.5, a temperatura de reação depende do termo de correção de pressão ($1 - p/p^*$) a diferentes pressões de CO_2 . Assim, a taxa de reação decresce com o aumento da pressão parcial de CO_2 .

Nos fornos com pré-calcinadores, cerca de 94% da descarbonatação ocorre no pré-calcinador e o restante no forno. É imprescindível que a descarbonatação esteja completa para que o material penetre na zona de alta temperatura no forno (zona de clínquerização) (SMIDTH, 1999).

d) Desidroxilação das argilas

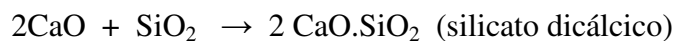
As primeiras reações de formação do clínquer iniciam-se a 550°C , com a desidroxilação da fração argilosa da farinha (cru).

A argila perde a água combinada, que oscila entre 5 e 7%, dando origem a silicatos de alumínio e ferro altamente reativos com o CaO que está sendo liberado pela decomposição do

calcário. A reação entre os óxidos liberados da argila e o calcário é lenta e, a princípio, os compostos formados contêm pouco CaO fixado. Com o aumento da temperatura a velocidade da reação aumenta e os compostos enriquecem em CaO.

e) Formação do $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (silicato dicálcico)

A formação do $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ tem início em temperatura de 900°C onde mesmo sílica livre e CaO já reagem lentamente. Na presença de óxidos de ferro e alumínio esta reação é acelerada.



f) Formação do $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ (silicato tricálcico)

O silicato tricálcico inicia sua formação entre 1200°C e 1400°C e, os produtos de reação são $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ e $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ e o restante de CaO não combinado.



A figura 2.6, a seguir, representa um fluxograma simplificado do processo de clinquerização.

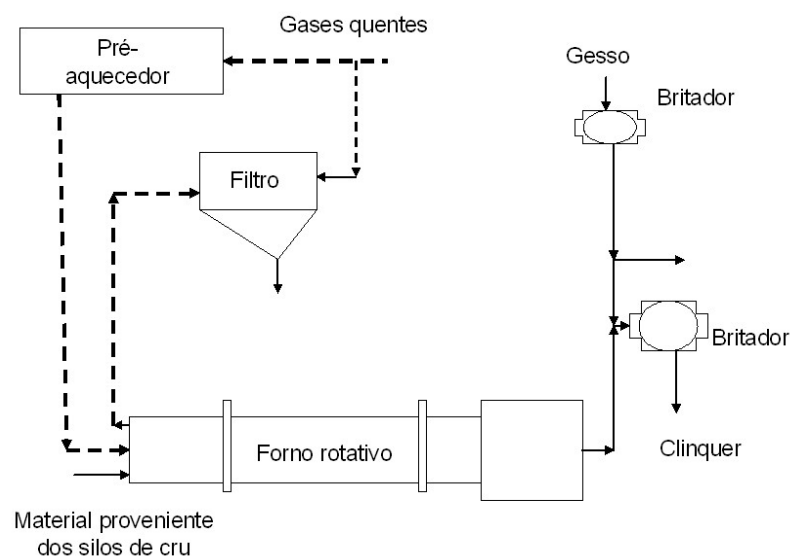


Figura 2.6: processo de clinquerização

Fonte: Baseado em Taylor, 1997

g) Primeiro resfriamento

Ao sair na extremidade do forno rotativo, onde o clínquer formado com tempo de residência máximo no forno de 3-4 horas, segundo Roberts (2002), com partículas de dimensões de 0,2 – 5 cm e, com uma temperatura acima de 1400°C, necessita de resfriamento rápido para seu manuseio e caracterizar suas propriedades químicas e cristalinas. Este resfriamento é realizado igualmente em fornos específicos para essa operação e, a mesma costuma ser feita com ar fresco. O ar aquecido produzido é, então, utilizado como comburente no queimador existente na extremidade do forno. A formação do clínquer e as reações térmicas necessárias para tal necessitam de tempos de residência para os gases resultantes de combustão de 4-6 segundos a temperaturas de 150-200°C e, saem pela chaminé nestas temperaturas (FORMOSINHO, 2006).

A complementação das reações de clinquerização pode ser afetada pelo resfriamento sofrido pelo clínquer. Um resfriamento lento leva a um cimento de baixa qualidade (FORMOSINHO, 2006).

O primeiro resfriamento ocorre dentro do forno, após o clínquer passar pela zona de máxima temperatura. Nesta etapa pode ocorrer a decomposição do $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ segundo a reação:



h) Segundo resfriamento

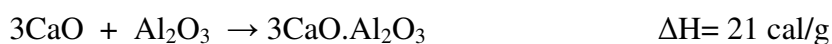
O segundo resfriamento ocorre abaixo de 1200°C, já no resfriador.

Este resfriamento lento também provoca uma maior deterioração dos cristais de $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ pela penetração, desta fase, nas bordas dos cristais, auxiliando a formação de $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$.

O óxido de magnésio não combinado terá sua cristalização nesta etapa. Quanto mais lento for o resfriamento, maior será o desenvolvimento dos cristais de MgO, aglutinando em zonas.

i) Termoquímica da calcinação

A formação dos compostos do clínquer consome pouca energia e os principais valores da formação a 1300°C são:



A figura 2.7, a seguir, é uma representação da forma do clínquer ao sair da etapa de resfriamento.



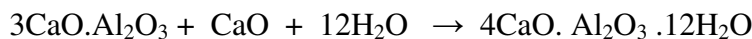
Figura 2.7: clínquer

Fonte: CETESB, 2003

2.2.2 Principais reações de hidratação do cimento

Os compostos anidros do cimento portland reagem com a água, dando origem a numerosos compostos hidratados. Em forma abreviada são indicadas algumas das principais reações de hidratação (TAYLOR, 1997):

O $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ é o primeiro a reagir, da seguinte forma:



O $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ reage a seguir:



O $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ reage muito mais tarde, do seguinte modo:



Os silicatos de cálcio anidros dão origem a silicatos monocálcicos hidratados e ao hidróxido de cálcio, que cristaliza em escamas hexagonais, dando origem à portlandita².

O silicato de cálcio hidratado apresenta-se com semelhança ao mineral denominado tobermorita³ e como se parece com um gel é denominado gel de tobermorita.

Porém a composição do silicato hidratado depende da concentração em cal da solução em que ele está em contato.

Reação de retardo do endurecimento - utilizando gesso

$3(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (trisulfoaluminato cálcico hidratado).



A figura 2.8, a seguir, apresenta um fluxograma simplificado da produção do cimento.

² Hidróxido de cálcio

³ Silicato de cálcio hidratado

⁴ Sulfo aluminato de cálcio

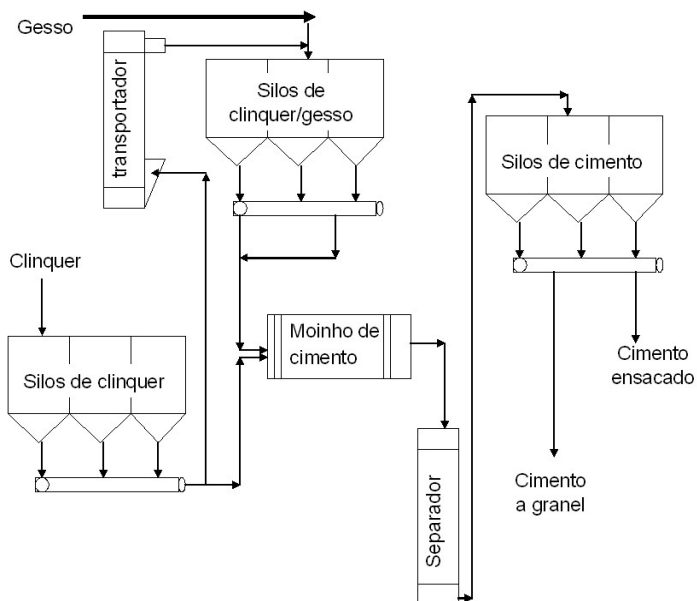


Figura 2.8: produção de cimento

Fonte: Baseado em Taylor, 1997

A seguir, são apresentados, no quadro 2.4, os tipos de cimento portland mais comuns bem como sua utilização, especificação comercial e, resistência à compressão.

Tipos de cimento	Resistência à Compressão (MPa)* 3 dias	Resistência à Compressão (MPa) 7 dias	Resistência à Compressão (MPa) 28 dias	Aplicação
CPIIF32-cimento portland comum	10	20	32	Obras diversas, concreto simples e armado, não é utilizado p/desenformas rápidas e nem uso em águas marinhas.
CPIIF40 – cimento portland	14	24	40	Desenformas rápidas, resistências mecânicas maiores em tempo menor. Usado na fabricação de pré-moldados; telhas,caixas d'água,etc.
AF32 – cimento de alto-forno	10	18	32	Seu emprego é generalizado em obras de concreto simples e concreto armado. É utilizado em concreto exposto às águas agressivas como água do mar e sulfatadas, dentro de certos limites.
POZ32 – cimento portland pozolânico	10	18	32	Emprego generalizado, não havendo contra-indicação desde que respeitadas suas peculiaridades como as menores resistências nos primeiros dias.
CPARI – cimento portland de alta resistência inicial	24 h 11	3 dias 22	7 dias 31	É especialmente empregado quando se necessita desenforma rápida.

Quadro 2.4: Tipos de Cimentos Mais Comuns

Fonte: Taylor, 1997

*pressão em Mega-Pascal

Os quadros 2.5, 2.6 e 2.7, a seguir, apresentam as siglas que classificam os diferentes tipos de cimento portland, bem como alguns aspectos de sua composição e propriedades físicas e químicas.

CP I	Cimento portland comum.
CP I - S	Cimento portland comum com adição.
CP II - E	Cimento portland composto com escória de alto forno.
CP II - Z	Cimento portland composto com pozolana.
CP II - F	Cimento portland composto com filter (calcário).
CP III	Cimento portland de alto forno.
CP IV	Cimento portland pozolânico.
CP V - ARI	Cimento portland de alta resistência inicial.
CP V - ARI - RS	Cimento portland de alta resistência inicial e alta resistência a sulfatos.

Quadro 2.5: Tipos de Cimento Portland

Fonte: Taylor, 1997

Tipos	Classe (MPa)	Finura		Tempo de Pega		Expansibilidade		Resistência à Compressão			
		# 200 (75 um)	Blaine (m ² /kg)	Início (h)	Fim (h)	A Frio (mm)	A quente (mm)	1 Dia (MPa)	3 Dias (MPa)	7 Dias (MPa)	28 Dias (MPa)
CPI	25	≤12,0	≥240						≥8,0	≥15,0	≥25,0
CPI - S	32	≤12,0	≥260	≥ 1	≤10,0	≤ 5,0	≤ 5,0		≥10,0	≥20,0	≥32,0
	40	≤10,0	≥ 280						≥15,0	≥ 25,0	≥40,0
CPII - E	25	≤12,0	≥ 240						≥8,0	≥15,0	≥25,0
CPII - Z	32	≤12,0	≥260	≥ 1	≤10,0	≤ 5,0	≤ 5,0		≥10,0	≥20,0	≥32,0
CPII - F	40	≤10,0	≥ 280						≥15,0	≥ 25,0	≥40,0
CP III	25								≥8,0	≥15,0	≥25,0
	32	≤ 8,0		≥ 1	≤12,0	≤ 5,0	≤ 5,0		≥10,0	≥20,0	≥32,0
	40								≥12,0	≥ 23,0	≥ 40,0
CP IV	25	≤ 8,0							≥8,0	≥15,0	≥25,0
	32			≥ 1	≤12,0	≤ 5,0	≤ 5,0		≥10,0	≥ 20,0	≥ 32,0
CP V - ARI		≤ 6,0	≥ 300	≥ 1	≤10,0	≤ 5,0	≤ 5,0	≥ 14,0	≥ 24,0	≥ 34,0	
CP V - ARI - RS		≤ 6,0	≥ 300	≥ 1	≤10,0	≤ 5,0	≤ 5,0	≥ 11,0	≥ 24,0	≥ 34,0	

Quadro 2.6: Exigências Físicas para o Cimento Portland

Fonte: Taylor, 1997

Tipos	Resíduo Insolúvel	Perda ao Fogo	MgO	SO ₃	CO ₂
	%	%	%	%	%
CP I	≤ 1,0	≤ 2,0	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 1,0
CP I - S	≤ 5,0	≤ 4,5			≤ 3,0
CP II - E	≤ 2,5	≤ 6,5	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 5,0
CP II - Z	≤ 16,0				
CP II - F	≤ 2,5				
CP III	≤ 1,5	≤ 4,5	- - -	≤ 4,0	≤ 3,0
CP IV	- - -	≤ 4,5	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 3,0
CP V - ARI	≤ 1,0	≤ 4,5	≤ 6,5	* *	≤ 3,0

Quadro 2.7: Exigências Químicas para o Cimento Portland

** ≤ 3,5% para C₃A ≤ 8,0% e ≤ 4,5% para C₃A > 8,0%

Fonte: Taylor, 1997

2.3 UTILIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS NA INDÚSTRIA CIMENTEIRA

Com o objetivo de reduzir os custos de produção relacionados à energia, a indústria cimenteira ampliou sua disposição para incinerar resíduos industriais nos fornos rotativos de clínquer de cimento, substituindo parte dos combustíveis convencionais por diversos tipos de resíduos gerados em outras unidades industriais. Essa possibilidade de substituição energética tem se desenvolvido nos últimos anos, tendo em vista, entre outros aspectos, a preparação de *blends* compostos por misturas de diferentes tipos de resíduos, visando a uma maior eficiência energética. Em alguns casos, o resíduo é processado com a finalidade única de substituição dos componentes inorgânicos da farinha crua, ou seja, da alumina, da sílica ou do óxido de ferro, não havendo geração de energia térmica (BRAGA, 2000).

No que diz respeito à carga térmica, esta é necessária de forma contínua e é de cerca de mil toneladas de combustível para queima nas plantas menores e, mais de cinco mil toneladas, nas plantas de maior porte (SANTI & SEVÁ, 1999).

Para o processamento de 3.600 toneladas de clínquer em um único forno por dia, é necessário um forno rotativo de maior capacidade que, consumindo somente óleo

combustível, consumirá cerca de 300 toneladas desse energético, ou seja, dez caminhões-tanque (SANTI & SEVÁ, 1999).

No Brasil, o número de plantas cimenteiras instaladas é constituído por 47 fábricas de clínquer consumindo o equivalente a 39,48% do consumo final de energéticos no país (SANTI & SEVÁ, 1999).

Por volta dos anos 1979-1981, o óleo combustível teve seu preço triplicado por causa da dependência nacional criada do petróleo importado (LEMARCHAND, 1999).

Houve, então, a criação de cotas para fornecimento de óleo combustível às indústrias, não devendo ultrapassar os consumos praticados em 1979 (LEMARCHAND, 1999).

Assim, foram criados os incentivos e subsídios a algumas fontes alternativas de combustíveis e energia térmica, através da assinatura de protocolos para a utilização do carvão mineral nacional pelas indústrias de aço, cimento e papel e celulose: a concessão de subsídios para o emprego da energia elétrica nos sistemas de geração de calor, e os incentivos e subsídios para a produção de álcool combustível como substituto da gasolina nos automóveis (SANTI & SEVÁ, 1999).

Em setembro de 1979, as indústrias de cimento assinaram o “Protocolo de Redução e Substituição do Consumo de Óleo Combustível na Indústria Cimenteira”, onde, se comprometeram a atingir no final de 1984, a substituição total do óleo combustível consumido em suas plantas pelo carvão mineral nacional e, adotar medidas de conservação de energia no nível da fábrica (SANTI & SEVÁ, 1999).

A seguir, o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento assinou um protocolo com o Sindicato Nacional da Indústria de Extração de Carvão para garantia do fornecimento de carvão mineral ao setor cimenteiro, com a interveniência dos Ministérios das Minas e Energia, Transporte e Indústria e Comércio. A indústria cimenteira já havia substituído cerca de 15%, do óleo combustível em 1980 e, em 1985, havia substituído cerca de 95% do valor de óleo combustível antes consumido (SANTI & SEVÁ, 1999).

A figura 2.9, a seguir, representa os consumos de energias elétrica e térmica na produção de cimento nos períodos de 1980-1997, no Brasil.

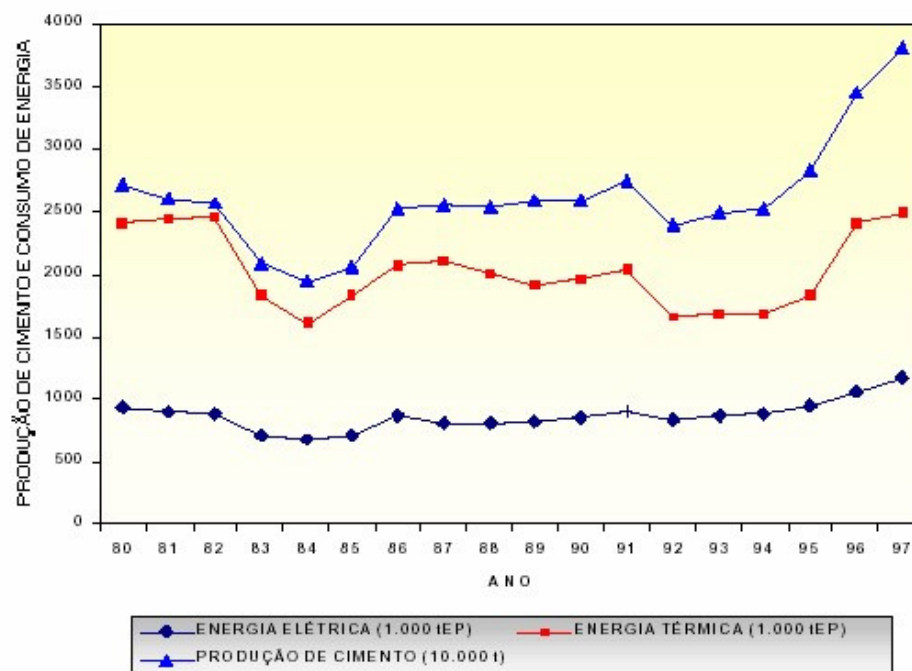


Figura 2.9 – produção de cimento x energia térmica e energia elétrica -1980-1997 (tep* $\times 10^3$)

* produção de energia primária

Fonte: VIII Congresso Brasileiro de Energia (1999)

Como pode ser observado, houve um decréscimo no consumo térmico no período 80-85, refletindo as ações das indústrias para assegurar menores consumos de energéticos nas plantas de cimento. Conforme informações do setor cimenteiro, atualmente, o consumo de energias elétrica e térmica é equivalente a este período e, a produção de cimento alcançou 35 milhões de toneladas anuais, mantendo-se nesta faixa (ABCP, 2004).

Dentre as medidas que envolveram a diminuição do consumo de energéticos pode-se citar a melhoria da preparação do cru e da moagem do clínquer:

- redução das perdas de energia nos gases de exaustão do forno;
- redução do excesso de ar de combustão;
- redução da infiltração de ar falso nos fornos;
- aumento do calor sensível para pré-aquecimento do ar de combustão, com a redução das perdas de pó e, a redução das perdas por radiação e convecção.

Porém, os maiores ganhos foram conseguidos através da conversão dos processos por via úmida para os processos por via seca, por utilização de adições ativas no cimento e pela introdução dos sistemas de pré-aquecimento e calcinação (IPPC, 1999).

Uma fração importante da energia térmica liberada na combustão nos processos por via seca é utilizada para descarbonatação do calcário e, assim, uma tonelada de clínquer necessita de um mínimo de 1.700-1.800 MJ, sendo que nos processos por via úmida, esse valor pode chegar a triplicar (RDC & KEMA, 1999).

2.4 RESÍDUOS INDUSTRIAIS: ALTERNATIVA DE FORNECIMENTO

O interesse pela redução dos índices de consumo de combustíveis, buscando um desenvolvimento sustentável e, pensando na geração de resíduos, deve-se eliminá-los de forma correta, com monitoramento e controle, o que tem sido o norte das indústrias nos últimos anos. Assim, a técnica do co-processamento em fornos de cimento vem de encontro a essas necessidades.

Segundo Komatsu (2004), a inclusão da co-incineração de resíduos perigosos nas atividades desenvolvidas pelas empresas cimenteiras significou uma oportunidade de duplo ganho para as empresas de cimento. Em primeiro lugar, elas reduzem custos operacionais, devido à diminuição da compra de combustível e, em menor grau, de algumas matérias-primas. Além disso, na maioria das vezes, elas cobram das empresas geradoras de resíduos pelo tratamento dos mesmos.

As primeiras queimas de resíduos em fornos de produção de clínquer foram realizadas nos anos 70. No Canadá foram realizados testes com resíduos clorados em fornos por via úmida. Na Europa, a França realizou testes em 1978 e, no mesmo ano, a Suécia também incinerou resíduos clorados (KIHARA, 1999).

Já, os Estados Unidos, iniciou suas atividades de queima de resíduos industriais, em fornos de cimenteiras, na década de 70. A partir de então, o desenvolvimento da queima de resíduos tem sido acelerada em todo mundo (CAVALCANTI, 1998).

Segundo estimativas OFICEMEN (1998), no ano de 1997, foram processados, na União Européia, mais de 400.000 t de pneus e 600.000 t de resíduos líquidos como combustíveis alternativos nos fornos de clínquer das fábricas de cimento.

Segundo Kumar (2006), a prática da incineração de resíduos provenientes da metalurgia e afins, atualmente, é bastante intensa nos maiores produtores mundiais de cimento, como a China e a Índia, não havendo preocupações adicionais, de caráter ambiental, a partir dessa prática e, só se preocupam com as características mecânicas da mistura de cimento, areia e brita (concreto).

Segundo Uchikawa (1992), no Japão, a incineração/co-incineração, data dos anos 80 e, no ano de 1990, foram queimados 26 tipos de resíduos industriais como substitutos de combustível, correspondendo a uma economia de 110.000 t de carvão.

2.4.1 Consumo Nacional

Sendo a co-incineração a operação de reaproveitamento e destinação final em uma única operação de queima de resíduos industriais em fornos de clínquer, segundo alguns autores, a parte orgânica dos resíduos é transformada completamente em cinzas e, a inorgânica, incorporada ao clínquer através da combinação dos seus elementos com os das matérias-primas utilizadas, constituindo-se assim novos compostos. Porém, não existe confirmação dos impactos significativos dessa co-incineração sobre o meio ambiente, quer seja através das emissões ou, através de elementos que não são incorporados ao clínquer e venham contaminar a matriz cimento (SANTI & SEVÁ, 1999).

Segundo Kikushi et al (2006), em testes laboratoriais de incineração, com resíduos industriais com alta concentração de cloro, foi observado um aumento da fixação de dioxinas e contaminantes similares no clínquer produzido.

Já Leg et al (2006), observou um acréscimo da incorporação de metais pesados, ao clínquer produzido a partir da queima de resíduos industriais de cobre.

De acordo com Çelic (2007), testes realizados com resíduos provenientes da fabricação de ouro não interferem nas características físicas do cimento, entretanto, não foram mencionados os possíveis efeitos ambientais decorrentes de seu uso, como, por exemplo, a

incorporação de cianeto à matriz clínquer/cimento. Provavelmente, a partir da queima do cianeto formaria CO_2 e N_2 , porém, é possível a fixação desse elemento no clínquer como sais de metais pesados.

Os problemas ligados à sustentabilidade nas fábricas de cimento dizem respeito ao suprimento de combustível e, são percebidos há muito tempo. A indústria cimenteira já dependeu enormemente do óleo combustível (derivado do petróleo) e, que nas décadas de 60-70 era majoritariamente importado (SANTI & SEVÁ, 1999).

Logo após, a indústria cimenteira converteu seu consumo energético em parte para carvão mineral e parte para carvão vegetal e, acrescentou através da década de 80-90, o uso de resíduos renováveis (vegetais e agroindústria) e, o uso de resíduos industriais e de sucatas, vários deles considerados como perigosos (ABCP, 2004).

No período de 1991-2003, foi co-incinerado no Brasil cerca de 1,5 milhões de toneladas (representando uma faixa anual de 125 mil t/ano), entretanto, em 2004 o total chegou a 400 mil toneladas de resíduos consumidos nas cimenteiras (ABCP, 2004).

Os quadros 2.8 e 2.9, a seguir, apresentam os resíduos industriais normalmente utilizados e, os proibidos para queima em fornos de clínquer.

Borras Oleosas	Borras Ácidas
Pneus	Borrachas não Cloradas
Borras de Tintas	Solventes
Ceras	Resinas Fenólicas e Acrílicas
Carvão Ativado Usado como Filtro	Elementos Filtrantes de Filtros de Óleo

Quadro 2.8: Resíduos Possíveis de Utilização

Fonte: cimento.org/co-processamento.htm, 2006

Resíduos Domésticos
Resíduos de Serviços de Saúde
Resíduos Radioativos
Substâncias Organocloradas
Agrotóxicos
Explosivos

Quadro 2.9: Resíduos Proibidos de Utilização

Fonte: cimento.org/co-processamento.htm, 2006

O problema continua sendo considerado através do custo de combustível, mas envolve transtornos ambientais explícitos para essa indústria e as pessoas diretamente envolvidas com essa atividade produtora (SANTI & SEVÁ, 1999).

O quadro 2.10, a seguir, apresenta a evolução da matriz energética do Grupo Holcim de produção de cimento, no Brasil, que no período de três anos, vem incrementando cada vez mais a prática do co-processamento em suas unidades produtoras.

Tipo de Combustível (%)	2000	2001	2002
Co-processamento	1,9	3,6	7,3
Moinha **	43,9	37,1	53,8
Combustível Tradicional	50,5	58,9	36,8
Outros	3,7	0,4	2,1

Quadro 2.10: Grupo Holcim: Evolução da Matriz Energética*:2000-2002

* total das três fábricas (Barroso, Cantagalo e Pedro Leopoldo)** Finos de carvão mineral e vegetal, finos de coque

Fonte: Relatório de Sustentabilidade Holcim, 2003

É fato, que em muitas regiões, cresce o volume de resíduos renováveis consideravelmente, e entre eles, citam-se os bagaços, cascas, cocos, ramos, galhos, serragem, lamas de prensagem de alimentos, extração de óleos, e celulose entre outros (SANTI & SEVÁ, 1999).

Já, em outras, cresce o volume de resíduos e sucatas de origem industrial, tais como, as cinzas de caldeiras, escórias de fornos, material de despoeiradores, lamas do tratamento de efluentes industriais, borras de separação de água/óleo da indústria petrolífera, lama das estações de tratamento de efluentes de plantas químicas e petroquímicas, entre elas, os pneus usados. Para reduzir a geração desses resíduos e a sua toxicidade há de se equilibrar a contaminação ambiental e humana com a sustentabilidade (SANTI & SEVÁ, 1999).

A queima dos materiais acima citados só pode ser realizada em condições especiais, em incineradores licenciados, que são poucos, e tornam o custo de incineração muito alto, uma faixa de U\$10.000,00 a U\$ 20.000,00 por tonelada processada. A partir daí, houve a abertura de precedentes para a absorção desses resíduos pelas unidades cimenteiras com o intuito de substituir ou complementar as matérias-primas e combustíveis (ALVES, 1993).

Algumas cimenteiras, por exemplo, próximas de usinas siderúrgicas, podem comprar sua carga com uma parte das escórias de base calcária, proveniente dos fundentes dos alto-fornos (MARCIANO, 1997).

Porém, a utilização dos resíduos industriais como combustíveis em lugar dos convencionais, tem se mostrado como uma das mais controvertidas opções de destinação dos resíduos e, na indústria cimenteira, em especial, ela passa a receber também, esses resíduos para co-processamento (LEMARCHAND, 1999).

Esses fornos, para processamento desses resíduos, exigem características operacionais específicas, pois, as temperaturas de funcionamento são elevadas, da ordem de 1.500°C e, exigem disponibilidade de oxigênio, havendo muita turbulência (Número de Reynolds da ordem de 100.000).

Os fabricantes de fornos têm uma concepção tecnológica para utilização de combustíveis convencionais e, esses resíduos, na sua maior parte, têm características bem diferentes, principalmente pela presença de metais pesados, de compostos organoclorados, com cadeias vinílicas ou aromáticas, de compostos que se formam em estágios específicos da

combustão, ou do resfriamento de gases, como as dioxinas⁵ e os furanos⁶, que estão cada vez mais em evidência, no panorama internacional, no que diz respeito ao controle ambiental.

A figura 2.10, a seguir, demonstra as fórmulas estruturais das dioxinas e furanos.

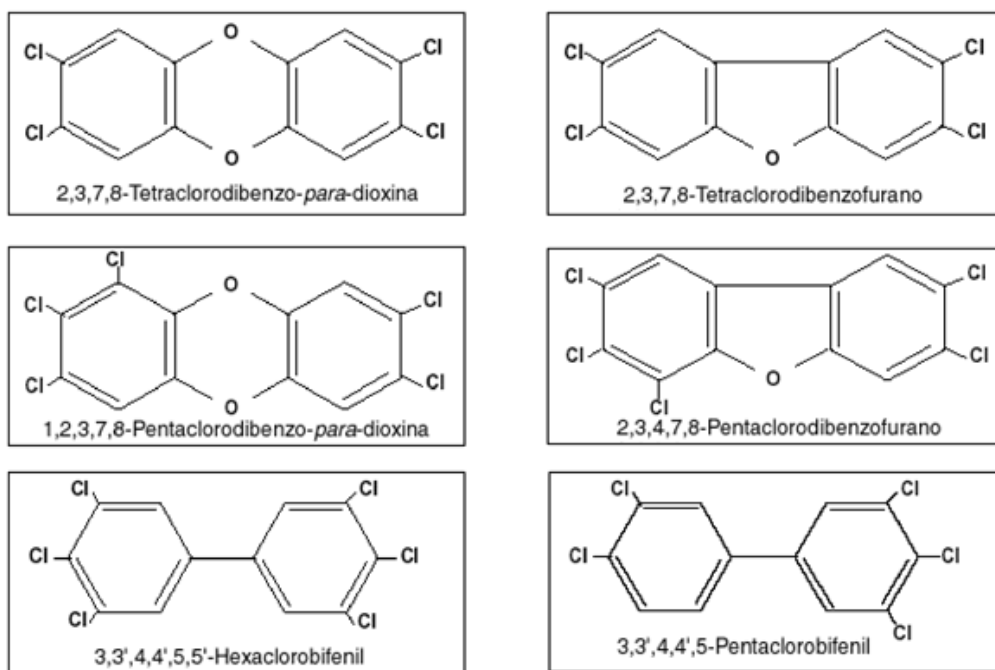


Figura 2.10: dioxinas e furanos

Fonte: Morrison, 1996

A substituição dos combustíveis pelos resíduos se dá pelas características energéticas do mesmo, face ao seu emprego na queima dos fornos de clínquer.

A figura 2.11, a seguir, apresenta o consumo específico de energéticos e energia elétrica para o setor de cimento em um período de 34 anos (1970-2004).

⁵ Substâncias químicas orgânicas cloradas heterocíclicas em caráter hexagonal

⁶ Substâncias químicas cloradas semelhantes às dioxinas com exceção de um átomo de oxigênio em sua estrutura

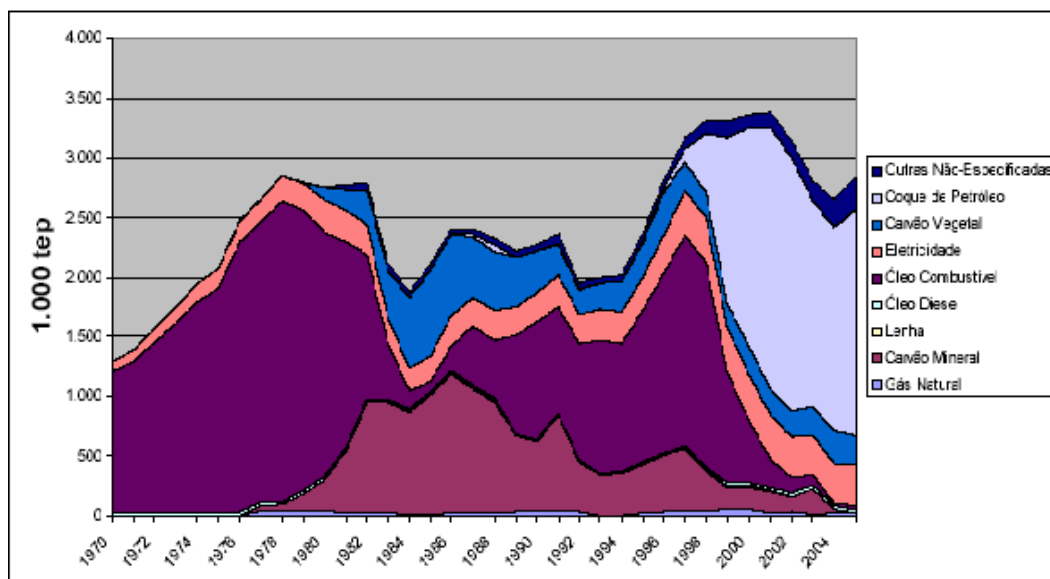


Figura 2.11: consumo específico de combustíveis alternativos e eletricidade nas unidades cimenteiras brasileiras: 1970/2004

Fonte: MME & EPE, 2004

Os resíduos recebem uma classificação de perigosos, inertes ou não-inertes pela ABNT (2004), que os classifica de acordo com sua periculosidade tendo como base as características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, e níveis patogênicos. Inclui também, as características de concentração dos mesmos quando solubilizados em água.

A figura 2.12, a seguir, apresenta o esquema de um forno rotativo típico utilizado na queima de resíduos industriais.

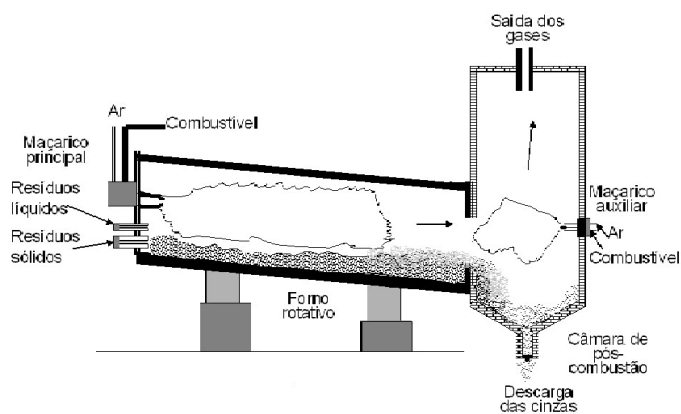


Figura 2.12: esquema de forno rotativo típico para queima de resíduos industriais.

Fonte: Baseado em Formosinho, 2006

A seguir, é apresentada no quadro 2.11, uma síntese de alguns tipos de resíduos utilizados em cimenteiras e alguns fornecedores nacionais.

Resíduo	Origem, descrição e taxas de geração
Tar	Dow Brasil (indústria química)-resíduo compostos de dímeros e trímeros de TDI ⁷ (1.300 t/mês; PCI = 6.480 kcal/kg)
Borra ácida	Petrolub Lubrificantes (indústria de re-refino de óleos usados) resíduo gerado no processo de sulfonação do óleo usado (300 t/mês ; PCI = 4.569 kcal/kg)
Cake	Novelis do Brasil (Alcan) (indústria metalúrgica de alumínio)-escória das torres de filtragem; processo de fabricação de alumina (460 t/mês; PCI = nd))
Resíduo de catalisador	Fábrica Carioca de Catalisadores-resíduo oriundo da bacia de contenção da EDTI (400 t/mês; PCI = nd)
Areia de fundição (areia no-bake, areia shell, areia verde e areia finos DISA)	Magoteaux (indústria metalúrgica de fundição)-resíduo gerado no processo de moldagem de peças fundidas (1.050 t/mês; PCI= nd))
Lodo biológico	Rhodiaco (indústria química de plásticos)-lodo da estação de tratamento de efluentes industriais (1.500 t/mês; PCI = 3.956 kcal/kg)
Resíduo de PTA ⁸	Rhodiaco (indústria química de plásticos)-resíduo da matéria-prima para fabricação de PET (500 t/mês; PCI = 10.941 kcal/kg)
Revestimento de cubas (SPL) ⁹	Albrás (indústria metalúrgica de alumínio)-revestimento gasto de cubas (1.500 t/mês; PCI = 300 kcal/kg)
Resíduos oleosos	Replan – Petrobrás (refino de petróleo)-borra oleosa da limpeza dos tanques, amostras de hidrocarbonetos, borra de limpeza da EDTI (250 t/mês; PCI = 4.775 kcal/kg)
Carbonáceos	Alcoa (indústria metalúrgica de alumínio)-resíduo proveniente do descarte de produto fora de especificação e da recuperação do banho eletrolítico do carvão escumado das cubas de redução (340 t/mês; PCI = 2.508 kcal/kg)
SPL	Alcoa (indústria metalúrgica de alumínio)-resíduo da substituição do revestimento gasto das cubas de redução (200 t/mês; PCI = 516 kcal/kg)

⁷ tolueno diisocianato

⁸ Ácido tereftálico purificado

⁹ Spent potling – revestimento gasto de cuba

Borra ácida	Proluminas Lubrificantes (indústria de re-refino de óleos usados)-resíduo gerado no processo de sulfonação do óleo usado (700 t/mês; PCI = 4.313 kcal/kg)
Torta ácida	Proluminas Lubrificantes (indústria de re-refino de óleos usados)-resíduo gerado no processo de clarificação do óleo (200 t/mês; PCI = 3.938 kcal/kg)
Resíduo de negro de fumo	Columbian Chemicals Brasil (indústria química)-resíduos de pós dispersos no ar que se depositam na área externa e são lavados e coletados em piscina de decantação (500 t/mês; PCI = 204 kcal/kg)
Resíduo catódico (SPL)	Vale Sul (indústria metalúrgica de alumínio)-resíduo catódico (600 t/mês; PCI = 715 kcal/kg)

Quadro 2.11: Tipos de Resíduos e alguns Fornecedores Nacionais

Fonte: Santi & Cremasco , 2006

Ao se queimar resíduos, de especificação variável e, de comportamento pouco conhecido, pode-se estar sujeito a problemas no trato dos materiais mais voláteis como vazamentos, derramamento no manuseio e transporte, e na estocagem dos resíduos (SANTI, 2003).

Poderão ocorrer, também, problemas no funcionamento e na durabilidade dos queimadores de combustível, dos materiais de revestimento dos fornos, do precipitador eletrostático e das chaminés (SANTI, 2003).

Acrescido a esses problemas, a composição dos produtos de combustão que deixam a chaminé e, ainda a limpeza dos fornos em suas paradas para manutenção. Não se deve deixar de considerar as características de durabilidade do cimento produzido e os efeitos dos seus componentes contaminantes. (SANTI, 2003).

Trezza (2003) realizou testes para caracterização das propriedades físico-químicas do clínquer produzido a partir da queima de resíduos e, verificou que suas propriedades físicas podem sair de especificação quando utilizam, em especial, esse ou aquele resíduo industrial.

Bagnoli (2005) realizou testes de lixiviação em amostras de resíduos industriais e cimento portland e, concluiu que ambos teores de metais pesados e organovoláteis estavam

acima dos teores permitidos na legislação vigente. Os testes completos para o cimento portland ainda não estavam concluídos.

2.4.2 Suprimento Regional de Energéticos

Embora seja grande a variedade de resíduos processados, tais como, o bagaço de cana, casca de arroz, cascas de coco, resíduos de madeira, pneus, moinha de carvão vegetal, lenha, alcatrões, coque de petróleo, moinha de coque, rejeitos que contenham carvão, turfa e outros, alguns se destacam, conforme a época e a região considerada e, pelas quantidades empregadas, significando às vezes, proporções importantes de outros combustíveis substituídos por esses resíduos (MARCIANO, 1997).

Segundo levantamentos entre os anos de 1976-1995, de Marciano (1997), os resíduos utilizados pelas fábricas de cimento brasileiras foram: casca de arroz, moinha de carvão vegetal e, resíduos de madeira, todos renováveis, e mais coque de petróleo e sucatas de pneus. Segundo análise realizada pelo SNIC (2005), existe a comprovação de que muitos dos resíduos empregados são os disponíveis nas regiões onde as fábricas de cimento estão instaladas, reduzindo sobremaneira os custos com frete.

Existe uma configuração variável com os “eixos de coleta” de combustíveis, envolvendo refinarias, zonas de carvão, arrozais, pátios de estocagem e descarte das siderúrgicas, locais de extração mineral de carvão e outros (SNIC, 2005).

Isso, devido ao fato, de que as quantidades, a serem transportadas, serem elevadas. Por exemplo, cimenteira de grande porte (dois milhões de toneladas anuais), deve ser suprida com mais de cento e cinquenta mil toneladas de óleo combustível, cujo poder calorífico está na faixa de 45,5 MJ/kg. Ao substituir esse óleo por um resíduo vegetal ou industrial, os fornos consomem 250 mil ou 300 mil toneladas desses resíduos (SNIC, 2005).

São ilustrados alguns exemplos regionais a seguir:

As fábricas de cimento localizadas nos estados do Rio Grande do Sul e Goiás e o Triângulo Mineiro, processaram resíduos provenientes de casca de arroz no período de 1987-1995 por serem regiões tradicionalmente produtoras de arroz, chegando a substituir 30% dos combustíveis. Já resíduos oriundos do carvão vegetal, das usinas siderúrgicas, são consumidos

em sua grande parte nas cimenteiras localizadas no estado de Minas Gerais (SANTI & SEVÁ, 1999).

Algumas fábricas de coque de petróleo suprem as fábricas de cimento próximas à capital paulista. São incineradas mais de 110 mil toneladas de coque de petróleo, desde 1987 (SNIC, 2005).

2.5 CIMENTO PRODUZIDO A PARTIR DA QUEIMA DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

2.5.1 Introdução

Alguns tipos de resíduos não devem ser utilizados em fornos de clínquer, muitas vezes por restrições ambientais (legislação) e, também, pelas características do processo de fabricação de clínquer (SANTI & CREMASCO, 2006).

Primeiramente, deve-se verificar o objetivo da utilização do resíduo, se para substituição parcial de combustível ou, como substituto parcial de matéria-prima, ou, ambos os fins.

O resíduo, para ser considerado um substituto de combustível, deve fornecer energia térmica ao processo na etapa de combustão e, quando considerado substituto parcial de matéria-prima, conter componentes majoritários como cálcio, sílica, alumínio e ferro, que são os materiais mineralizadores e/ou fundentes (MAZZER, 2004).

Quando for definida uma utilização, deve-se avaliar suas propriedades físico-químicas, pois determinados contaminantes presentes no resíduo, ao serem queimados no forno, deverão ter suas quantidades limitadas (MAZZER, 2004).

A taxa máxima de alimentação do resíduo, que será queimado no forno, é estabelecida através de testes em branco, previamente efetuados. Tem, por finalidade, evitar que os limites de emissão estabelecidos pela legislação se excedam, bem como não causar impactos ambientais, não afetar as condições de segurança e saúde pública, não causar prejuízos às instalações e equipamentos e, qualidade dos produtos clínquer/cimento (SANTI & CREMASCO, 2006).

2.5.2 Fundamentos

As sociedades desenvolvidas precisam da indústria para produzir energia e bens que mantenham seu estilo de vida. As atividades industriais abrangem processamento de alimentos, mineração, produção petroquímica e de plástico, metais e solventes, papel e celulose, e a manufatura de bens de consumo.

O resíduo industrial é o rejeito que resulta dos processos de produção das indústrias. Esse resíduo é um dos maiores responsáveis pelas agressões fatais ao meio ambiente. Nele estão incluídos produtos químicos (cianeto, pesticidas, etc.), metais (mercúrio, cádmio, chumbo, cobre) e solventes químicos que ameaçam os ciclos naturais onde são despejados. Os resíduos sólidos são amontoados e enterrados; os líquidos são despejados em rios e mares; os gases são lançados no ar. Assim, a saúde do ambiente e, conseqüentemente, dos seres que nele vive, torna-se ameaçada, podendo causar grandes tragédias (SILVA, 2002).

Uma grande quantidade de resíduos gerada possui um significativo conteúdo energético. Essa fonte de energia potencial é uma das primeiras razões do interesse da indústria cimenteira pela queima de resíduos. Devido ao fato do resíduo ser queimado como combustível no processo de fabricação e também, o valor energético ser recuperado, esta atividade é designada modernamente como reciclagem. Tal prática é condizente com a moderna política mundial de gerenciamento de resíduos, cuja primeira meta é reduzir a quantidade de resíduos gerados (adoção de tecnologias limpas) e, se o resíduo é gerado, precisa ser reciclado ou reutilizado (SILVA, 2002).

Atualmente, as empresas adotam dois tipos de rotas tecnológicas: o tratamento de resíduos no final do processo (end of pipe) e a tecnologia limpa (clean technology) (SILVA, 2002).

A primeira rota tecnológica engloba a concentração e a disposição controlada dos resíduos em áreas específicas, dispersão de efluentes em menor escala e/ou transformações de resíduos em agências ambientais. Para evidenciar este tipo de processo, pode-se citar duas técnicas na eliminação de resíduos sólidos. Os resíduos podem ser destruídos em incineradores a alta temperatura com absorção seletiva dos gases queimados. A cinza resultante é acondicionada e, descartada em áreas protegidas. A outra técnica seria a utilização

do próprio resíduo como combustível auxiliar nos fornos de certas indústrias (SILVA, ALMEIDA & GIANETTI, 2002).

Já a tecnologia limpa pode ser definida como o conjunto de métodos e técnicas que objetiva a minimização dos resíduos e tem como objetivo a preservação do meio ambiente, adotando normas da gestão ambiental (VIRTUOSO, 2004).

As matérias-primas e a energia necessária ao processo devem ser otimizadas e integradas ao ciclo produção-consumo de tal forma, a minimizar o impacto ambiental (VIRTUOSO, 2004).

A operação, as condições operacionais e os equipamentos envolvidos devem ser gerenciados com base na gestão crítica, que visa a diminuir a possibilidade de falhas e danos (UNEP, 2007).

Enfim, a tecnologia limpa deve ter como principal objetivo propiciar uma melhor qualidade de vida ao homem, ou seja, deve ser um direito do cidadão, no presente e no futuro. Deve causar o menor impacto ambiental possível ao meio ambiente (UNEP, 2007).

As companhias cimenteiras chegam a estar co-processando os resíduos industriais porque querem satisfazer às autoridades ambientais e, também, aos interesses das indústrias e, os materiais mais freqüentemente utilizados para esse propósito, são os resíduos carbônicos provenientes de processos industriais diferentes tais como óleos, solventes, lamas de borras de hidrocarbonetos e álcoois. Porém, não é levada em consideração a constituição química dos materiais oxidados e sais, que venham a ficar impregnados no cimento, quando este é processado a partir da queima desses resíduos. Contudo, deve ser enfatizado que as especificações para o cimento produzido utilizando, gás natural ou resíduos industriais, são as mesmas, e a sociedade não é informada dos riscos da toxidez provocada pela presença de contaminantes no cimento (SANTI & CREMASCO, 2006).

Apresenta-se a seguir, no quadro 2.12, uma comparação do sistema produtivo convencional e da produção mais limpa em relação ao meio ambiente, tecnologias empregadas e, material humano envolvido.

Sistema Produtivo Convencional	Produção mais Limpa
Os poluentes são controlados por filtros e métodos de tratamento do efluente.	Evita-se poluir na origem e em todo o processo por meio de medidas preventivas.
O controle ocorre após a produção, quando surgem os problemas.	O planejamento produtivo inclui a prevenção e a mínima geração de resíduos.
As questões ambientais são administradas por peritos.	Todos na empresa zelam pela redução permanente dos resíduos.
Avanços ambientais são obtidos com aperfeiçoamento da tecnologia.	Só tecnologia não basta. Aspectos humanos também são envolvidos.
O foco da qualidade está na constante melhoria. do atendimento das necessidades dos usuários e consumidores.	Além de satisfazer o consumidor, a produção deve provocar o mínimo impacto ambiental possível.

Quadro 2.12: Sistema Produtivo Convencional versus Produção Mais Limpa

Fonte: Gianetti, F. et al, 2006

3 LEGISLAÇÃO REGULADORA DA UTILIZAÇÃO DOS RESÍDUOS INDUSTRIAIS NOS FORNOS DE CLÍNQUER

3.1 NORMATIZAÇÃO E LEGISLAÇÃO APLICÁVEL PARA OS FORNOS DE CLÍNQUER

Para orientação, quanto à legislação federal que dispõe sobre a contaminação do meio ambiente, deve-se consultar a Lei 6902 / 6938 “Política Nacional do Meio Ambiente” e a Lei 9605 “Lei de Crimes Ambientais” e a Resolução CONAMA 313/2002 que dispõe sobre o “Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais”.

Já, para a orientação em nível federal, existem as NBRs com procedimentos de classificação, transporte e armazenagem (entre outros) dos resíduos, como segue a apresentação no quadro 3.1, a seguir (EMBRAPA,2006).

O quadro 3.1, a seguir, apresenta a normatização para queima de resíduos.

Norma/Resolução/ Decreto	Aplicação
NBR 10004	Resíduos sólidos, quanto a seus riscos ao meio ambiente e saúde pública: manuseio e destinação adequados;
NBR 12235	Armazenamento de resíduos sólidos perigosos;
NBR 14725	Ficha de informação de segurança de produtos químicos;
Decreto nº 4074 04/01/02	Regulamenta a pesquisa, produção, transporte, armazenagem, classificação de resíduos;
Resolução CONAMA 005 – agosto 1993	Definições, classificação e procedimentos para o gerenciamento de sólidos da saúde, portos terminais rodoviários e aeroviários;
Resolução CONAMA 283-julho 2001	Dispõe sobre o tratamento e a destinação final dos resíduos dos serviços da saúde;
Resolução RDC nº 33 - fevereiro 2003	Aprova o regulamento técnico para o gerenciamento de resíduos de serviços da saúde;
Resolução CONAMA 334 – abril	Dispõe sobre os procedimentos de licenciamento ambiental

2003	para o recebimento de embalagens vazias de agrotóxicos;
Resolução CONAMA 316–outubro 2002	Dispõe sobre o registro de produtos destinados à remediação e dá outras providências;
Resolução CONAMA 06 – junho 1988	Dispõe sobre procedimentos e critérios para funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos;
Resolução CONAMA 264 – agosto 1999	Aplica-se ao licenciamento de fornos de produção de clínquer para atividades de co-processamento de resíduos;
Resolução CONAMA 20 – 1986	Trata da classificação das águas e estabelece limites para emissão de efluentes;
Resolução CONAMA 263– nov/1999	Trata do descarte de pilhas e baterias;
NBR842/8418 ABNT	Apresentação de projetos de aterros de resíduos industriais perigosos – procedimento;
NBR 10157ABNT	Aterros de resíduos perigosos - critérios para projeto, construção e operação – procedimento;
NBR 13.896 ABNT	Aterros de resíduos não perigosos - critérios para projeto, implantação e operação – procedimento;
NBR 13.895 ABNT	Construção de poços de monitoramento e amostragem – procedimento;
NBR 11.174/1.264 ABNT	Armazenamento de resíduos classe II – não inertes e III – inertes;
NBR 1.183/ABNT	Armazenamento de resíduos sólidos perigosos;
NBR 13.221ABNT	Armazenamento de resíduos sólidos perigosos;
NBR 11.175 / NB 1265 ABNT	Incineração de resíduos sólidos perigosos padrões de desempenho - procedimento;
NBR 13.894 ABNT	Tratamento no solo (landfarming) -procedimento;
NBR 10.005 ABNT	Lixiviação de resíduos– procedimento;
NBR 10.006 ABNT	Solubilização de resíduos – procedimento;
NBR 10.007 ABNT	Amostragem de resíduos – procedimento;
NBR 10.703 ABNT	Degradação do solo – terminologia;
NBR 13.221 ABNT	Transporte de resíduos
NBR 14.283 ABNT	Resíduos em solos – Determinação da biodegradação pelo método respirométrico.

Quadro 3.1: Normatização para Queima de Resíduos

Fonte: EMBRAPA, 2006

Na edição da Resolução CONAMA específica de nº 264 de agosto de 1999, foram considerados os seguintes procedimentos para queima de resíduos em fornos de produção de clínquer (EMBRAPA, 2006).

- • Tratamento térmico: todo e qualquer processo cuja operação seja realizada acima da temperatura mínima de 800 °C.
- • Os resíduos recebidos pelo sistema de tratamento térmico deverão ser documentados, por meio de registro, do qual conste sua origem, quantidade e caracterização.
- • A adoção de sistemas de tratamento térmico de resíduos deverá ser precedida de um estudo de análise de alternativas tecnológicas que comprove que a escolha da tecnologia adotada está de acordo com o conceito de melhor técnica disponível.
- • Os resíduos de origem industrial e as misturas de resíduos recebidos pelo sistema de tratamento térmico deverão ter os seguintes registros:
- • Origem e processo produtivo do gerador e quantidade.
- • Composição química e características físico-químicas do resíduo que comprovem sua compatibilidade com as condicionantes de operação.

Já para o funcionamento do forno de clínquer, a lei federal que determina as condições de funcionamento do mesmo é a deliberação Normativa COPAM nº 26 de 28 de julho de 1998. Segundo a mesma, o forno de clínquer deverá atender às seguintes condições gerais:

- • monitorar queda de temperatura normal de trabalho;
- • monitorar queda do teor de O₂ no sistema;
- • monitorar mau funcionamento dos monitores de CO, O₂ e temperatura;
- • evitar valores de CO entre 1.000 e 300.000 ppm por mais de dez minutos corridos;
- • evitar valores de CO superiores a 600.000 ppm em qualquer instante;
- • inexistência de depressão no forno;

- evitar falta de energia elétrica ou queda brusca de tensão;

Essas normas, entretanto, apresentam algumas falhas e possibilitam que as empresas, apesar de não praticarem suas atividades corretamente, estejam em conformidade com a lei. A prática de queima dos resíduos em geral desconsidera as possíveis reações e formação de novos compostos durante o processo de *blendagem* (mistura de resíduos).

Além disso, as normas não definem uma frequência mínima para análises dos resíduos a serem incinerados, permitindo que se incinere resíduos sem saber se ao menos sua composição e propriedades se modificaram com o tempo.

3.2 NORMAS AMBIENTAIS E ISO 14.000

A exigência da sociedade em relação à qualidade ambiental dos produtos oferecidos no mercado tem estimulado uma gama cada vez maior de empresas a aderir às normas ambientais. Essa tendência está praticamente consolidada nos países desenvolvidos e, a adição das tecnologias limpas, ou menos poluidoras, têm ajudado ao Brasil a repensar seus sistemas produtivos. Para dar maior credibilidade nesse sentido, as empresas têm procurado se comprometer aderindo à série ISO 14.000 que dispõe as diretrizes da gestão ambiental.

Essa série surgiu por ocasião da Conferência de Meio Ambiente e Desenvolvimento (ECO 92), sediada na cidade do Rio de Janeiro - Brasil, para atender à demanda por uma norma internacional, capaz de padronizar os procedimentos em nível mundial. A partir dessa Conferência criou-se um grupo designado de Technical Committee nº 207 da International Organization for Standardization, para elaborar uma série de normas relativas à gestão ambiental que receberam o código 14.000, com o intuito de serem reconhecidas como a série ISO 14.000.

Com essa norma as organizações empresariais têm parâmetros para criar sua sistemática de gestão voltada aos aspectos ambientais. Uma das principais diretrizes aponta para que cada empresa assuma um compromisso com objetivos e metas ambientais tais como: a otimização e aproveitamento de matérias-primas, redução de desperdícios, redução da poluição gerada e difusão de informações sobre preservação ambiental aos funcionários e entorno da empresa (ALMEIDA, 1998).

Essas determinações já deveriam ser seguidas pelas empresas, independente de norma, pois, é preciso apenas trabalhar de forma organizada, ser responsável com seus clientes, obedecer às leis e se preocupar com o bem-estar da sociedade em que funcione (ALMEIDA, 1998).

O número de empresas certificadas pela norma ISO 14.000, está crescendo de forma rápida na atualidade, numa demonstração de que esta ferramenta de controle ambiental está tendo boa aceitação. Esse fenômeno não é diferente no Brasil, embora o número de empresas certificadas ainda seja muito pequeno (LIMA & SILVA, 2000).

O quadro 3.2, a seguir, apresenta uma coletânea das normas ISO 14.000, bem como sua abordagem para o controle ambiental nas empresas.

Número	Identificação
ISO 14.001	Sistema de gestão ambiental -especificações com diretrizes para uso
ISO 14.004	Sistema de gestão ambiental – diretrizes gerais sobre princípios, sistemas e técnicas de apoio
ISO 14.010	Diretrizes para auditoria ambiental – princípios gerais
ISO 14.011	Diretrizes para auditoria ambiental –procedimentos de auditorias – auditoria de sistema de gestão ambiental
ISO 14.012	Diretrizes para auditoria ambiental – critérios de qualificação para auditores ambientais
ISO 14.040	Análise de ciclo de vida – princípios gerais e diretrizes
ISO 14.050	Vocabulário de gestão ambiental
ISO GUIDE 64	Guia para inclusão de aspectos ambientais nas normas e produtos
ISO 14.015	Diretrizes para auditoria ambiental – diretrizes para avaliação de locais e entidades
ISO 14.020	Rotulagem ambiental e declarações – princípios básicos
ISO 14.023	Rotulagem ambiental e declarações – auto-declarações ambientais – termo e definições
ISO 14.024	Rotulagem ambiental e declarações – rótulos ambientais tipo I – princípios e procedimentos

ISO 14.025	Rotulagem ambiental e declarações – rótulos ambientais tipo III – princípios e procedimentos
ISO 14.031	Avaliação da performance ambiental
ISO 14.032	Avaliação da performance ambiental – estudo de caso ilustrando a ISO 14.031
ISO 14.041	Análise de ciclo de vida – análise de inventários
ISO 14.042	Análise de ciclo de vida – avaliação de impactos
ISO 14.043	Análise de ciclo de vida – interpretação de resultados
ISO 14.049	Exemplos de aplicação da ISO 14.041
ISO 14.061	Informações para auxiliar organizações de gestão de florestas no uso da ISO 14.001 e da ISO 14.004

Quadro 3.2: Coletânea de Normas ISO 14.000

Fonte: Almeida, 1998

As normas e legislações referentes à utilização dos resíduos industriais, tanto no lugar de combustíveis, como no co-processamento das unidades cimenteiras, deveriam ser melhor aplicadas com o fim de evitar os agravamentos ambientais inerentes à falta de um controle admissível, bem como, de ética na utilização dos resíduos.

A literatura, sobre o assunto em questão, deve ter o cuidado em substituir o termo co-processamento (processo) por co-incineração (queima) a fim de dar uma conotação mais real e crítica, do que realmente representa a utilização dos resíduos nas unidades de cimento.

A resolução CONAMA 313/2002 obriga as cimenteiras e indústrias fornecedoras de resíduos que “declarem” a composição, caracterização e origem de um *blend*, mas, como fazê-lo, de forma real, se são compostos, na maior parte das vezes, de resíduos de diversificadas procedências?

A deliberação normativa COPAM nº 26 de 28 de julho de 1998 para os fornos de clínquer indica valores para a liberação de CO (monóxido de carbono) entre 1000 e 300.000 ppm, com uma tolerância máxima de 600.000 ppm, significando uma faixa muito ampla entre o valor mínimo e o valor máximo (600 vezes maior), para um composto extremamente tóxico, como o monóxido de carbono, ao ser humano e ao meio ambiente.

A velocidade com que as empresas brasileiras estão se certificando segundo as normas ISO 14.000 é muito baixa e, não condiz com a atual realidade ambiental. É mais uma ferramenta de controle ambiental que só é aplicada mediante a aceitação e boa vontade do empresariado.

4 ALTERAÇÕES AMBIENTAIS E RISCOS ASSOCIADOS AO EMPREGO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS COMO COMBUSTÍVEIS

4.1 HISTÓRICO

As unidades produtoras de cimento são conhecidas por seu elevado grau de poluição associado à emissão de material particulado e de compostos gasosos como os óxidos de carbono, enxofre e de nitrogênio.

Os poluentes atmosféricos presentes nas emissões das unidades de cimento dependem dos processos utilizados bem como do funcionamento dos fornos de clínquer. Outro aspecto determinante diz respeito às características das matérias-primas e combustíveis utilizados.

O uso intenso de combustíveis nos fornos rotativos das fábricas de cimento e a diversificação crescente, com um leque disponível no mercado, cada vez mais amplo de combustíveis básicos - os fósseis, derivados do carvão mineral e do petróleo, e uma infinidade de resíduos industriais, e os de biomassa, carvão vegetal e resíduos agrícolas, multiplicam-se as possibilidades de combinações ou misturas de diversos combustíveis, conhecidas como *blends*. Portanto, diversificando-se a composição das emissões de gases e poeiras para a atmosfera, bem como dos tipos de contaminantes que podem ficar retidos no próprio produto vendido. Sendo o cimento de uso generalizado e, sendo os mercados desse produto valiosos, existem muitas jazidas de calcário e fábricas de cimento em quase todos os Estados da Federação Nacional (BEN, 1995-2003).

A questão ambiental determinada pela parte considerável da indústria cimenteira e da queima de um grande fluxo anual de combustíveis é de porte elevado e, é implicada pelo fato de que, ao mesmo tempo, que se generaliza a utilização das instalações das unidades de cimento para incineração de resíduos industriais, os fornos de clínquer não são projetados e nem licenciados para tal, com uma diversificação físico-química também crescente, por causa

da grande variedade de resíduos e de *blends* que são queimados sucessivamente na mesma fábrica (SANTI, 2004).

Sendo assim, esse estudo propõe a necessidade de uma inovação, em relação à especificação computada ao cimento, quando o mesmo é produzido a partir da queima de resíduos industriais de origem diversificada.

Além disso, a disponibilidade diversificada de resíduos industriais combustíveis concorre para a circulação desses resíduos entre diversos locais, comprometendo um raio geográfico maior com seus riscos ambientais, o mesmo acontecendo com a poluição ambiental provocada e disseminada a partir do cimento produzido nesta incineração.

A co-incineração de resíduos industriais em fornos de clínquer é prática que se remonta à época das crises do petróleo e, atualmente, está sendo vista como uma ação coordenada entre as indústrias cimenteiras e as indústrias geradoras de resíduos, contextualizadas mais na esfera ambiental e menos na esfera energética e, considerada pelos geradores de resíduos, com aprovação dos órgãos de meio ambiente, como uma solução definitiva para a destinação de seus rejeitos industriais (FORMOSINHO, 2006).

Deve-se destacar também que, na fabricação de cimento, como em qualquer outra atividade industrial de grande porte, os riscos estão associados à escala das operações, ou seja, dependem das quantidades de resíduos que são manipuladas, transportadas, preparadas, alimentadas e incineradas e, do grau de periculosidade desses materiais. A escala do empreendimento determina, portanto, a extensão dos riscos a que estarão expostos os trabalhadores, a população e o meio ambiente (MARINGOLO, 2001).

Acrescido aos constituintes principais (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), os minérios empregados como matérias-primas do cimento são constituídos por uma série de outros minerais secundários como haletos, sulfetos e álcalis e por pequenas concentrações de outros elementos tais como chumbo, zinco, tálio, cádmio, cromo, níquel e arsênio (SANTI & SEVÁ, 1999).

Esses materiais não interferem de maneira significativa na demanda de energia térmica do processo, mas podem interferir na operação dos equipamentos devido às reações químicas

que se formam durante a fabricação, entre a fase de pré-aquecimento e de formação do clínquer no forno.

É possível esperar que, com a queima de compostos cloretados, fluoretados e sulfetados, vão conseqüentemente surgir problemas de corrosão nos equipamentos e a queima/oxidação de metais como Tl, Cd, Pb e As criando problemas ambientais muito sérios para a sociedade.

O quadro 4.1, a seguir, apresenta as concentrações de metais normalmente encontradas no cimento produzido a partir de combustíveis convencionais.

Metais	Concentração média no cimento normal	Concentração máxima no cimento normal
Arsênio	71	117
Antimônio	4	9,1
Berílio	-	7
Chumbo	75	900
Cádmio	1,12	2,4
Cromo	422	740
Cobalto	-	58
Cobre	-	139
Níquel	129	383
Merúrio	0,039	2
Selênio	-	15
Tálio	2,68	4,7
Zinco	-	840
Estanho	-	36

Quadro 4.1: Concentração de Metais no Cimento Produzido a partir de Combustíveis Convencionais (mg/kg)

Fonte: Formosinho, 2006.

O quadro 4.2, a seguir, apresenta as concentrações máximas permitidas de metais pesados na água potável permitidos pela EPA e pelo Ministério da Saúde, no Brasil.

Metais	Concentração (mg/L)
Alumínio	0,2
Arsênico	0,05
Bário	1,0
Cádmio	0,005
Cromo	0,05
Cobre	1,0
Chumbo	0,05
Ferro	0,3
Magnésio	Não determinado
Manganês	0,05
Mercúrio	0,001
Selênio	0,01
Prata	0,05
Sódio	160

Quadro 4.2: Concentração de Metais Pesados na Água Potável

Fonte: FUNASA, 2001

Ao compararmos os quadros de concentrações de metais para o cimento (quadro 4.1) e água potável (quadro 4.2), pode-se verificar concentrações muito mais elevadas desses contaminantes no cimento. Fica o questionamento de não haver uma legislação, com atuação eficaz, que faça valer, também, as concentrações máximas permitidas desses contaminantes no cimento, a fim de evitar poluições ambientais por intermédio de lixiviação, inalação humana, e, o simples lidar com o cimento, produto industrial largamente consumido pelo homem.

As emissões de gases e material particulado das chaminés das unidades de cimento, que não são retidos pelos equipamentos anti-poliuição (filtros, ciclones, precipitadores eletrostáticos), podem provocar, devido a sua toxicidade, alterações ambientais e graves comprometimentos à saúde da população de entorno.

A seguir, o quadro 4.3 apresenta um balanço de massa de metais nos fornos das cimenteiras, com sua respectiva distribuição no clínquer, poeiras e gases, permitindo perceber que a concentração desses elementos é bastante considerável nos mesmos.

Metal	Clínquer (%)	Particulados (%)	Gás (%)
Co	≈93	≈7	≈0.05
Cu	≈88	≈12	≈0.02
Cr	91-97	3-9	0.001-0.01
Zn	80-99	1-9	0.004-0.05
Cd	74-88	5-20	0.01-0.1
Pb	72-96	2-25	0.00-0.03
Tl	0	99.9	0.1-0.03
Hg	0	40-60	40-60

Quadro 4.3: Balanço de Massa de Metais nos Fornos das Cimenteiras: no Clínquer, nas Poeiras e nos Gases

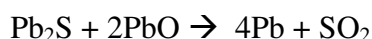
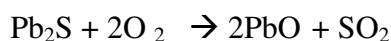
Fonte: RDC & KEMA, 1999

A matéria-prima para a produção do cimento contém, normalmente, muitos dos elementos da tabela periódica, dos quais se sobressaem os metais, pelos efeitos que podem ter na saúde e no ambiente. Como os elementos não se gastam nem se formam, os seus efeitos poderão ser somente influenciados, quer pela modificação do seu estado de oxidação, quer pela sua concentração nos efluentes, resultante das diversas volatilidades às altas temperaturas do processo. Os metais são usualmente classificados consoante a sua capacidade de volatilização com a temperatura, em metais não-voláteis ou refratários (Cu, Ba, Cr, Zn, As, Be, Co, Mn, Ni, V, Al, Ca, Fe, Ag, Ti, etc.), semi-voláteis (Pb, Cd, Se, Sb, K, Na) e muito voláteis (Hg, Tl). Vários destes metais, como o Na, K, Ca, Fe, Al, Sb, Co e Mn são inertes ou pouco tóxicos. Outros como o Hg, Tl, As e o Pb são altamente tóxicos.

O comportamento dos metais durante o processo da formação do clínquer é fundamentalmente dependente de sua facilidade de volatilização. Os metais não-voláteis permanecem na fase particulada e saem normalmente integrados com o clínquer. Os metais semi-voláteis, podem ter ciclos internos dentro do forno como o sódio e o potássio, e têm

tendência a concentrar-se nas partículas que circulam a suspensão na parte mais fria da linha de queima, podendo ser removidos pelo sistema de despoeiramento, ou sair com as partículas pela chaminé. Os metais muito voláteis sairão normalmente com os gases efluentes das chaminés (SANTI & SEVÁ, 1999).

Ao se introduzir a queima de resíduos industriais no processo, os compostos químicos e vários outros, contidos nos resíduos, também influirão nas reações intermediárias que ocorrem no forno de clínquer, formando outros compostos que aumentarão o poder tóxico dos efluentes atmosféricos dos fornos e, que podem estar agregados ao clínquer e, ao cimento produzidos. Dentre essas reações pode-se citar:



O quadro 4.4, a seguir, dispõe a composição centesimal das substâncias que, uma vez processada a queima, estarão presentes nas cinzas resultantes desse processo, quando são processadas misturas de combustíveis nos fornos de clínquer.

Óxidos	Concentração (%)	Metais	Concentração (ppm)
CaO	7,22%	Co	1100ppm
SiO ₂	49,13%	Cr	905ppm
Al ₂ O ₃	15,09%	Cu	6850ppm
Fe ₂ O ₃	12,44%	Pb	36500ppm
MgO	1,48%	Zn	25700ppm
Na ₂ O	2,48%	Mo	123ppm
K ₂ O	2,77%	Ni	266ppm
TiO ₂	1,93%	Sb	152ppm
MnO	0,12%	Sr	380ppm
P ₂ O ₅ (PO ₄) ³⁻	1,67%	Mn	857ppm
S (SO ₄) ²⁻	4510ppm	Ti	10400ppm

Quadro 4.4: Composição Esperada de alguns Óxidos e Metais das Cinzas quando são Incineradas Misturas de Combustíveis nos Fornos de Clínquer

Fonte: RDC & KEMA, 1999

Verifica-se, no quadro 4.4 acima, a grande concentração de metais e seus óxidos nas cinzas provenientes da queima de misturas de combustíveis em fornos de clínquer. Ao serem misturadas ao clínquer produzido podem contaminá-lo e, também ao cimento produzido, com teores acima dos esperados para esses elementos e seus compostos.

O quadro 4.5, a seguir, transcreve as poluições atmosféricas, possíveis e associadas, à queima de combustíveis de origem diversificada.

Poluição associada	Tipos de combustíveis
Vazamento, emanções, incêndio e explosão nos estoques e linhas de suprimento.	Combustíveis fósseis e carvão vegetal, inclusive os riscos de incêndio no transporte do carvão vegetal e de coque de petróleo.
Emissão de material particulado.	Maior emissão associada ao carvão mineral, óleos pesados, lenhas e resíduos vegetais.
Emissão de óxidos de enxofre.	Significativo no carvão mineral, eventual na lenha e derivados, baixo no gás associado ao petróleo, presente na queima de pneus usados.
Emissão de óxidos de nitrogênio.	Associado à utilização de combustíveis de origem fóssil, carvão vegetal, lenha, cascas palhas, cocos, bagaço, etc
Emissão de hidrocarbonetos.	Maior emissão através da queima de carvão mineral, óleos pesados, lenhas e resíduos vegetais.
Emissão de metais pesados e seus compostos.	Teores significativos no carvão mineral, vários tipos de petróleo e seus derivados.

Quadro 4.5: Poluição do Ar Devido à Queima de Combustíveis de Origem Diversificada

Fonte: Santi & Sevá, 1999

O material particulado emitido pelas fábricas de cimento serve de veículo para a emissão de substâncias tóxicas, pois pode condensar em sua superfície metais pesados como o chumbo, mercúrio, cádmio e tálio, bem como compostos orgânicos formados e volatilizados durante a formação do clínquer. Um estudo realizado pelo órgão ambiental americano Environmental Protection Agency (EPA), demonstra que dibenzo-para-dioxinas e

dibenzofuranos podem ser emitidos para a atmosfera a partir de plantas produtoras de cimento. Esses compostos são formados dentro do próprio forno de clínquer, em fase de resfriamento, mas ainda em temperaturas superiores a 150°C (EPA, 1998).

Os óxidos e sais de metais com baixos pontos de fusão/ebulição (As_2O_3 , TeO_3 , TeO_2 , SeO_3 , SeO_2) saem também, de uma forma volátil, contribuindo para a poluição da cimenteira e seu entorno.

Os fornos de clínquer operam de forma equivalente quando queimam combustíveis convencionais e resíduos. Porém, os níveis de dioxinas e furanos, quando são processados resíduos, se multiplicam por 80 vezes. Esses fatos, além dos riscos conjuntos de suprimento de resíduos, evidenciam a necessidade de se considerar os riscos ambientais envolvidos para além dos limites das unidades cimenteiras, pois, o risco de exposição das pessoas às substâncias tóxicas aumenta com a utilização dos resíduos (SCORECARD, 2003).

Segundo Giannopoulos et al (2007), a co-incineração de frações de emulsões de óleo combustível, representa um acréscimo considerável nas emissões de NO_x .

4.2 RISCOS E CONDIÇÕES PARA O CO-PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS:

Segundo Ferrari (2002), as premissas básicas para a utilização de resíduos em fornos de clínquer são:

- •nem todos os tipos de resíduos poderão ser utilizados em fornos de clínquer, devido às restrições ambientais (legislação) e, também ao próprio processo de fabricação de clínquer;
- •a verificação da utilização do resíduo para substituição parcial de combustível e/ou como substituto parcial de matéria-prima;
- •a consideração de que um resíduo possa ser considerado como combustível, devendo fornecer energia térmica ao processo;

- quando o resíduo for considerado para substituição parcial da matéria-prima deverá conter como componentes majoritários: cálcio, sílica, alumínio e ferro. Estão incluídos, nesse caso, os materiais mineralizadores e/ou fundentes;
- avaliação das características físico-químicas, pois, determinados contaminantes do resíduo deverão estar nas quantidades limitadas em relação à taxa de alimentação do resíduo ao forno;
- a taxa máxima de alimentação do resíduo ao forno é estabelecida por balanços materiais, com base em testes em branco, previamente efetuados.

Ainda, na ótica de Ferrari (2002), a seguir serão apresentadas as condições gerais para o co-processamento de resíduos industriais:

1- Características de um forno de clínquer:

- O forno de clínquer deverá estar adequado para a incineração de resíduos industriais diversificados. São algumas delas:
- o forno tem que estar apto a operar a altas temperaturas, o que também é necessário para a destruição de alguns resíduos orgânicos perigosos. O material no forno, para produção de clínquer, precisa alcançar temperaturas de 1.400 a 1.500°C e o aquecimento deste material requer uma temperatura de chama de 3.200°C. O tempo de residência a temperaturas acima de 1.100°C é de 6 a 10 segundos;
- a necessidade de turbulência dos gases no sistema forno com número de Reynolds superior a 100.000, condição altamente favorável ao processo de combustão e destruição dos resíduos;
- o forno de clínquer possui um ambiente naturalmente básico, que neutraliza os gases ácidos pela própria natureza de sua matéria-prima;
- a eliminação completa de resíduos é esperada, pois a cinza produzida na incineração dos resíduos é incorporada na massa de clínquer produzida;

- a interrupção do fluxo de resíduos caso haja algum contratempo em relação às condições normais de operação.

Os fornos de clínquer são necessariamente básicos em função da relação entre as quantidades de CaO e SiO_2 . Assim, a relação CaO/SiO_2 deverá ser maior do que um, ou seja, o CaO em maior quantidade do que o SiO_2 , caracterizando a basicidade do sistema forno.

2- As operações na fábrica de cimento licenciada para a queima de resíduos industriais devem atender às seguintes etapas, onde é estabelecido um cronograma para a remessa dos resíduos em conjunto com a indústria geradora.

As operações com o resíduo na fábrica de cimento são divididas em duas etapas:

1ª: recepção do resíduo até o seu preparo (pré-condicionamento) para posterior alimentação no forno. Esta etapa compreende as seguintes atividades:

- recuperação;
- estocagem temporária;
- pré-qualificação e segregação;
- pré-condicionamento para alimentação ao forno que, constitui-se das seguintes etapas:
 - acondicionamento em embalagens padrões;
 - preparo para compor mistura (*blend*) de resíduos sólidos;
 - preparo para compor mistura (*blend*) de resíduos pastosos;
 - preparo para compor mistura (*blend*) de resíduos líquidos;
 - preparo para compatibilizar os resíduos com o sistema de combustíveis sólidos da fábrica ou alimentação via matérias-primas.

2ª O co-processamento, propriamente dito, que compreende:

- sistema de transbordo, elevação e alimentação dos resíduos acondicionados em embalagens padrões;
- sistema de estocagem, e transporte de mistura de resíduos sólidos;
- sistema de estocagem, bombeamento, transporte e injeção de mistura de resíduos pastosos;
- sistema de estocagem, bombeamento, transporte e injeção de mistura de resíduos líquidos;

4.3 MONITORAMENTO NECESSÁRIO AO FUNCIONAMENTO DE UMA UNIDADE CIMENTEIRA EM RELAÇÃO À CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

Segundo trabalho desenvolvido pela Engenharia Ambiental–PUCPR, (2002), são necessárias as seguintes observações para buscar o monitoramento ambiental das unidades de cimento que consomem resíduos industriais:

- As altas temperaturas e os longos tempos de residência nos fornos das unidades de cimento têm motivado o uso dos fornos de clínquer para queima de resíduos líquidos perigosos inflamáveis, como, por exemplo, solventes e combustíveis fora de especificação;
- Os derivados de resíduos de petróleo, como o coque de petróleo, entre outros, têm sido incinerados muitas vezes sem qualquer cuidado com o tipo de emissões que provocam, além das contaminações do clínquer e cimento produzido, a partir dos elementos tóxicos, presentes em sua composição;

Tendo em vista a forte tendência do empresariado, que quer dar destino ao resíduo produzido em sua unidade, bem como os proprietários de cimenteiras, que desejam diminuir seus custos de produção ao queimar um resíduo de menor custo que os combustíveis convencionais, torna-se necessário um alerta para o mínimo de cuidados ambientais a serem seguidos no que tange a essas decisões. Sendo assim, é necessário o monitoramento nos

pontos das emissões provenientes dos fornos de cimento e na área de influência da fábrica para uma maior qualidade ambiental.

O monitoramento ambiental de uma unidade de cimento deverá ser realizado pela indústria e, seus registros estarem à disposição do órgão de controle ambiental seguindo as orientações abaixo (PUC-PR, 2002):

- •Deverão ser monitorados parâmetros periódicos e não periódicos de acordo com a composição dos resíduos que são alimentados ao forno e, dentre os pontos de amostragem críticos para o controle, pode-se citar:
 - •Amostragem e análises dos gases da chaminé;
 - •Amostragem e análises do clínquer produzido;
 - •Elaboração de relatórios e documentação segundo exigências do órgão ambiental controlador;
 - •Monitoramento da qualidade do ar no entorno da unidade;
 - •Controle da especificação final do cimento produzido quando se usa resíduos industriais em fornos de clínquer.

O monitoramento contínuo é feito a partir da análise e registro de um ou mais parâmetros sempre que a instalação estiver em operação, na chaminé do forno são monitorados os efluentes de O_2 , material particulado, óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono(CO). Depois, são realizadas as médias mensais dessas substâncias (PUC-PR, 2002).

Já o monitoramento periódico é efetuado a partir da análise e registro semestrais onde são coletados óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre(SO_2), fluoretos, cloro, metais e cianetos, POP's (composto orgânico poluidor persistente no ambiente) selecionado p-xileno por ser de maior quantidade presente nos resíduos alimentados ao forno, compostos orgânicos voláteis totais e material particulado(PUC-PR,2002).

Há de se questionar a inclusão de um rótulo declarando se o cimento a ser consumido foi produzido a partir da queima/co-incineração de resíduos, bem como os principais tipos de contaminantes esperados no produto.

Outro questionamento diz respeito à periodicidade com que são realizados os monitoramentos de substâncias altamente tóxicas como os óxidos de nitrogênio, carbono e enxofre, entre outras, e que, dependendo do resíduo incinerado/co-incinerado podem ter seus teores automaticamente elevados, não sendo então, suficientes e, confiáveis, amostragens assim espaçadas e, utilizados, como referência, os valores médios desses teores.

4.4 RISCOS LIGADOS À SAÚDE DOS TRABALHADORES, SAÚDE PÚBLICA E MEIO AMBIENTE

Existem dois tipos principais de riscos que estão associados ao funcionamento de uma unidade industrial: os determinísticos e os probabilísticos. São os riscos determinísticos, onde as partes interagem de uma forma perfeitamente permissível, podendo-se prever sem o menor risco ou erro, seu estado seguinte. Quanto aos probabilísticos, poderá ser oferecida uma previsão detalhada do risco relacionado à determinada operação.

Do ponto de vista dos riscos determinísticos, na esfera da produção do cimento, estes, apresentam-se na forma dos acidentes de ordem ocupacional com a introdução de resíduos industriais de quaisquer natureza, responsáveis pela provocação de intoxicação imediata e aguda nos operários, vindo a quebrar a confiabilidade em termos de processo, no que diz respeito à utilização ou não de combustíveis alternativos nos fornos de clínquer (BRAGA, 2000).

Quanto aos probabilísticos, as unidades de cimento podem apresentar uma contaminação química gradual de seus operários, vindo a se manifestar ao longo do tempo. Outro risco probabilístico, relacionado às cimenteiras, diz respeito ao caráter ambiental quando contaminantes emitidos são transferidos, por exemplo, através de algum fator climático (ventos e/ou chuvas), para arredores e vizinhanças da unidade. Existem riscos probabilísticos relacionados à rota da utilização de resíduos em cimenteiras desde seu local de origem até a unidade cimenteira, envolvendo todos que participam de alguma forma desta operação (BRAGA, 2000).

As características do processo tecnológico e as propriedades físico-químicas e toxicológicas das matérias-primas e insumos empregados na fabricação do cimento, fazem com que as plantas cimenteiras apresentem riscos para a saúde dos trabalhadores, para a saúde pública e, para o meio ambiente, associados, principalmente, à exposição ao material pulverulento, que permeia toda a cadeia de produção e, às emissões de substâncias poluentes, que ocorrem de forma continuada, e mesmo em concentrações reduzidas, caracterizando o risco crônico (ALBERT, 1997).

O leigo, o homem comum, não tem a dimensão da contaminação. Para ele, a contaminação é o particulado, pois ele vê e toca nas partículas que sujam seu telhado, seus móveis e as plantas de sua horta. Entretanto, não tem a dimensão para entender que os gases poluentes não declarados (As_2O_3 , SeO_2 , SeO_3 , TeO_2 , TeO_3) podem causar problemas ambientais na esfera da saúde pública.

Segundo Smailyte (2004), em plantas de cimento portland da Lituânia, estudos de investigação da incidência de câncer nos trabalhadores da cimenteira comprovaram o risco excessivo, principalmente, para os trabalhadores que lidam diretamente com o processo e, estão expostos à poeira. O estudo foi realizado para um percentual de 93,8% do grupo de risco.

É fonte de risco, portanto, todo o circuito do processo de fabricação de cimento: a mineração e o beneficiamento do calcário, a homogeneização e moagem de matérias-primas, a fabricação do clínquer, a moagem e a expedição do cimento. Nesta rota há emissão de material particulado, constituído pelas matérias-primas, clínquer e cimento, de vapores de sais metálicos e de gases formados no processo de combustão, além das emissões fugitivas geradas em vários pontos da planta industrial. A disseminação do risco continua com o uso final do cimento (FREITAS et al, 2001).

De forma sintética, pode-se associar os riscos às seguintes etapas da cadeia de fabricação e uso do cimento:

1ª: geração, manipulação, embalagem e transporte de resíduo, da fonte geradora até a porta da fábrica de cimento ou para a unidade de preparação de *blends*;

2ª: preparação dos resíduos e *blends*;

3ª: fabricação e despacho do cimento;

4ª: utilização do cimento.

Na etapa de geração e transporte do resíduo da fonte geradora até a entrada do material no forno, há riscos de acidentes com vazamentos ou derramamentos de materiais perigosos. Há riscos de emissão de substâncias voláteis, quando presentes na massa do resíduo, ou de poeiras geradas nas eventuais operações de pré-tratamento (moagem e mistura). Se o resíduo é inflamável, há risco de incêndio e explosão, com formação de nuvens de poluentes atmosféricos perigosos (DANTAS, 2000).

Nesta etapa, os motoristas e ajudantes que participam diretamente das atividades ligadas à indústria do cimento, estão sujeitos à contaminação pela exposição às substâncias tóxicas dos resíduos, tanto quanto os trabalhadores da unidade cimenteira. Os vapores e particulados, contendo essas substâncias, e, as substâncias formadas nos eventuais cenários de acidentes podem vir, portanto, a desenvolver doenças ocupacionais. Essas doenças estarão associadas ao tipo de contaminante presente no resíduo incinerado. Portanto, quanto maior a diversidade de resíduos utilizados, maior o risco de doenças de origem diversificada (DANTAS, 2000).

As plumas de emissão de gases poluentes/particulados podem gerar problemas num raio de 50 km de acordo com os ventos e condições climáticas reinantes. Isto significa um problema extra-muro, ou seja, deixa o entorno da fábrica e, a pluma de contaminação se dirige às comunidades vizinhas. Assim, a proximidade das cimenteiras às cidades pode gerar graves focos de contaminação ambiental.

Acrescido aos riscos dos motoristas e ajudantes, se, durante o transporte ocorrer algum acidente, o risco de contaminação por exposição aos resíduos ou aos poluentes gerados em reações não controladas, se estende aos policiais rodoviários, aos bombeiros, aos policiais militares, aos agentes da defesa civil e dos órgãos ambientais (SANTI, 2004).

No que diz respeito à etapa de preparação dos resíduos e *blends*, a mesma agrega novos riscos à cadeia de produção de cimento: a manipulação, moagem, peneiramento, mistura e o transporte de grandes quantidades de resíduos perigosos e de *blends*, podendo

haver a emissão de particulados, de substâncias voláteis (COV) para o ambiente de trabalho e, para a atmosfera (SANTI, 2004).

Quanto aos trabalhadores da fábrica de cimento, que incinera resíduos industriais, quando os resíduos são destinados diretamente ao forno de clínquer e, das unidades de preparação de *blends* os que trabalham nas áreas de recebimento, estocagem, processamento e transferência de resíduos, estão sujeitos à exposição crônica aos vapores orgânicos, inalação de particulados, fluoretos, compostos de metais pesados, mercúrio na forma de particulado e, a tantas outras substâncias químicas perigosas, que podem ser exaladas ou emitidas durante a manipulação dos materiais, uma vez que os sistemas operacionais são abertos (DANTAS, 2000).

Mais uma vez, volta-se a ressaltar a importância do conhecimento físico-químico dos resíduos. O *blend* diversificado, oriundo de diversas misturas, é difícil de ter uma especificação. Pequenas quantidades de produtos tóxicos nem sempre podem ser relacionadas, pela dificuldade das análises, além de serem dispendiosas. Será que o empresariado concorda em fazer análises físico-químicas de produtos quando as mesmas são caras?

A etapa de fabricação do cimento destaca-se pelo movimento dos componentes perigosos dos resíduos no sistema de produção de clínquer, caracterizado pelas extensas e complexas reações químicas que ocorrem dentro do forno rotativo, onde substâncias tóxicas, também são introduzidas pelas matérias-primas que, além do carbonato de cálcio e dos óxidos de silício, alumínio e ferro, contêm ainda pequenas concentrações de uma série de outros minerais secundários e metais pesados. Os compostos formados no processo de fabricação de clínquer podem ser emitidos para a atmosfera juntamente com o material particulado e com os gases de combustão, ou serem incorporados ao clínquer (SPRUNG, 1985; SANTI & SEVÁ, 1999).

Na etapa final, que se constitui no emprego do cimento na construção civil e na fabricação de pré-moldados, estão em atividade vários profissionais como os pedreiros, os mestres de obras, os ajudantes que, estão expostos aos riscos de contaminação com o produto que incorporou materiais tóxicos, sujeitos, por isso aos mesmos agravos à saúde que acometem os trabalhadores das áreas de moagem e ensacamento do cimento (SANTI & SEVÁ, 1999).

No caso do concreto armado, o processo exotérmico, pode, dependendo do teor de contaminantes, emitir localmente compostos tóxicos para a atmosfera.

O quadro 4.6, a seguir, apresenta os vários riscos e decorrências possíveis ao se utilizar resíduos industriais em fornos de clínquer, ao longo da cadeia de produção do cimento.

Riscos	Possíveis decorrências
Transporte do resíduo: Vazamento ou derramamento de substâncias tóxicas	Contaminação do solo, lençol freático, danos à fauna e flora.
Estocagem de resíduos: vazamento ou derramamento	Intoxicação de pessoas, incêndio (resíduos inflamáveis).
Identificação incorreta de resíduos	Explosão, intoxicação de pessoas, poluição atmosférica.
Moagem dos resíduos	Explosão, corrosão de equipamentos.
Alimentação de resíduos	Exposição dos trabalhadores a substâncias tóxicas, incêndio.
Poluição atmosférica; emissão de substâncias poluidoras pelas chaminés da planta	Comprometimento da saúde pública; danos à flora e fauna, poluição das águas superficiais.
Alteração na qualidade do cimento pela incorporação da fração inorgânica dos resíduos	Exposição dos trabalhadores da construção civil, desenvolvimento de doenças ocupacionais.
Acúmulo de resíduos na planta industrial	Exposição dos trabalhadores às substâncias tóxicas.

Quadro 4.6: Riscos ao se Utilizar Resíduos em Fornos de Clínquer

Fonte: Santi & Sevá, 1999

Outro aspecto que deve ser considerado nas discussões e, principalmente, nas decisões sobre a escolha dos combustíveis e sobre os riscos aceitáveis na fabricação de cimento com emprego de resíduos, é o Princípio da Precaução, que requer que as decisões sobre os processos industriais, as substâncias químicas perigosas e os resíduos perigosos ocorram quando uma dada inovação tecnológica ainda se encontra sendo testada e, não na ponta final do processo, quando a tecnologia já está implantada e empregada em larga escala (SANTI, 2004).

Ainda com respeito ao Princípio da Precaução, este é a garantia contra os riscos potenciais que, de acordo com o estado atual do conhecimento, não podem ser ainda

identificados. Este princípio afirma que a ausência da certeza científica formal, a existência de um risco de um dano sério ou irreversível requer a implementação de medidas que possam prever esse dano.

Quando se alerta para os termos co-incineração e co-processamento, o primeiro dá uma clara visão de que se está queimando resíduos industriais, entretanto, quando se define co-processamento parece ser uma forma ingênua de tratar do assunto que é a incorporação de resíduos ao cimento e /ou emitir gases poluentes para a atmosfera.

O Princípio da Precaução deve ser avaliado na seqüência resíduo-processo-meio ambiente-sociedade.

Na década de 1980, o cientista alemão Hans Jonas caracterizou o Princípio da Responsabilidade. Nas suas obras, esse autor realizou uma grande reflexão sobre a importância da valorização do conceito do risco e da necessidade da comunidade científica levá-lo em conta de forma mais responsável. O cientista achava que os pacientes e participantes de pesquisas não tinham condições de entender adequadamente a noção de risco e os próprios riscos que lhes eram propostos. Achava que os pesquisadores e profissionais é que deveriam, além de informar, resguardar as pessoas de possíveis situações de riscos previsíveis (GOLDIM, 2002).

Nas unidades cimenteiras, o que se observa é que as autoridades públicas, ao concederem licenças para a co-incineração de resíduos, em vista do estágio atual do conhecimento científico e tecnológico e da inadequação das próprias exigências dos regulamentos e normas vigentes estão desconsiderando as premissas do Princípio da Precaução, uma vez que as quantidades crescem e os tipos de resíduos destinados aos fornos se diversificam rapidamente, sem que tenham sido realizados estudos e pesquisas para avaliar a eficácia desta tecnologia, no que se refere ao potencial e ao grau de disseminação dos riscos para a saúde humana e para o meio ambiente. Observa-se uma postura atrasada dos entes públicos em relação aos riscos e sua disseminação em larga escala. E, também, uma falta de compromisso pelas consequências indesejáveis que deles possam advir (SANTI, 2004).

O Princípio da Precaução foi proposto em 1992 e, objeto de um seminário realizado na França no ano 2000, onde sua aplicação foi discutida em diversas áreas, além da saúde e do ambiente, como a Comunicação Social e o Direito. Esse Princípio não é uma nova criação,

mas sim o amadurecimento de uma idéia antiga e, alguns pontos de sua definição mereciam ser mais debatidos ou até reformulados como, por exemplo, a caracterização do que é certeza científica formal (GOLDIM, 2002).

Ainda, segundo Goldim (2002), o Princípio da Precaução não deve ser encarado como um obstáculo às atividades assistenciais e principalmente, de pesquisa. É uma proposta atual e necessária como uma forma de resguardar os legítimos interesses de cada pessoa em particular e da sociedade como um todo. O Princípio da Precaução é fundamental para a abordagem de questões tão atuais e importantes como a produção de alimentos transgênicos e a clonagem de seres humanos. Reconhecer a existência da possibilidade da ocorrência de danos e a necessidade de sua avaliação com base nos conhecimentos, já disponíveis, é o grande desafio que está sendo feito a toda comunidade científica mundial.

A co-incineração de resíduos é um processo inusitado e complicador na esfera das indústrias cimenteiras e, exigiria dos responsáveis uma visão mais cuidadosa e criteriosa no que diz respeito à carga de riscos que envolvem essa operação.

A educação ambiental, voltada aos processos, deve ser vista na visão do Princípio da Precaução. A educação é sempre um vetor de aclarar e desvelar os procedimentos industriais não declarados.

Sendo assim, é proposta uma inovação no que diz respeito ao levantamento dos riscos envolvidos nessa operação, tanto ambientais quanto operacionais, além da questão da qualidade do cimento produzido a partir dessa “inovação” de processo.

4.5 RESÍDUOS INDUSTRIAIS DERIVADOS DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO: O COQUE DE PETRÓLEO

Em relação a sua constituição, o coque de petróleo é um combustível fóssil sólido, derivado do petróleo, de cor negra e forma aproximadamente granular ou tipo agulha, e que se obtém como subproduto da destilação do petróleo (fundo da coluna de destilação), num processo denominado cracking térmico. Este produto representa cerca de 5 a 10% do petróleo total que entra na refinaria. A sua utilização como combustível advém da sua fácil liberação de energia térmica no processo de combustão (ALMEIDA et al, 2006).

Segundo CONCAWE (1993), o coque de petróleo existe nas seguintes formas básicas:

- “green coke” – primeiro produto obtido do processo semi-contínuo e que contém uma quantidade significativa de hidrocarbonetos (cerca de 15%) e, incluem os hidrocarbonetos aromáticos;
- “calcined coke” – produto derivado do “green coke” ao qual foram retirados os hidrocarbonetos por ação do calor (temperaturas superiores a 1.200 °C) em condições redutoras, sendo que sua constituição física é tipo pó;
- “fluid coke” – produto obtido num processo contínuo utilizando o leito fluidizado, sendo que este tipo de coque também contém menos voláteis que o “green coke” e uma granulometria em regra, inferior a 6 mm;
- “flexi coke” – produto também obtido num processo contínuo utilizando o leito fluidizado, mas cuja maioria do coque é gaseificado, com vista a obter um gás de baixo poder calorífico na própria refinaria, mas com um teor de voláteis ainda inferior e com granulometria ainda mais fina;

O quadro 4.7, a seguir, apresenta a composição do coque verde de petróleo quanto seus componentes, metais pesados presentes e, algumas propriedades físicas.

análise elementar	%
Carbono fixo	84-97
Enxofre	0,5-7,5
Material Volátil	2-15
Hidrogênio	Até 5
Cinzas	0,1 - 0,8
principais metais analisados	mg/kg
Ferro(Fe)	50-2.000
Vanádio(V)	5-5.000
Boro(B)	0,1-5,0
Níquel(Ni)	10-30.000
propriedades	
Massa Específica (g/cm ³)	0,7-0,9
Poder Calorífico Inferior,PCI (MJ/kg)	34,33 a 36,01

Quadro 4.7: Composição do Coque Verde de Petróleo

Fonte: Norma Técnica CPRH N.1007, ABM News, 2004

Segundo a ABM News (Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2004), por ser pouco conhecido como combustível, o uso de coque de petróleo se concentra no próprio setor do petróleo, cerca de 40%. Em seguida, vem a indústria do cimento, cerca de 16%, e, por último, o setor de energia, mais especificamente as termoeletricas (14%). Em escala menor, aparecem as siderúrgicas. Além do baixo custo de aquisição, o produto apresenta outras características positivas, como elevado poder calorífico ($PCI = 35 \text{ MJ/kg}$) e, o reduzido teor de cinzas. Dentre as desvantagens estão os elevados teores de enxofre e cinzas contendo metais pesados.

Dependendo das jazidas petrolíferas, o teor de enxofre combinado pode ser muito alto e, além disso, os petróleos pesados são ricos em metais pesados, tão perniciosos ao meio ambiente e à saúde humana.

Segundo Roskill (2003), a produção de coque de petróleo aumentou, desde 1991 cerca de 4%, representando uma produção de $83 \times 10^6 \text{ t}$ atingindo $88 \times 10^6 \text{ t}$ em 2005, sendo que os maiores valores foram registrados nos países asiáticos, América do Norte e Europa.

Os maiores produtores de coque de petróleo (70% da produção mundial) utilizam 75% deste montante como combustível (ABM News, 2004).

Dentre as funções do coque, além da utilização como combustível, está sua utilização para produção de eletrodos de carbono e grafite para posterior produção de alumínio eletrolítico (ABM News, 2004).

É claro que o coque para a produção de alumínio tem um valor agregado muito maior do que o coque para a produção de cimento, considerando que o teor de enxofre para esta produção é muito menor.

Em relação a sua utilização como combustível, destacam-se seu uso na co-geração em refinarias para produção de eletricidade, uso nas cimenteiras e, centrais termoeletricas. Pode ainda ser útil na produção de dióxido de titânio, indústria do cloro-alcali, algumas aplicações elétricas, uso como carbonetos, coquearias e fundições (ALMEIDA et al, 2006).

Quanto ao consumo, o Japão é o maior importador mundial e na Europa, países como Itália e Turquia constituem o maior mercado de coque (principalmente como combustível para a indústria cimenteira) (ROSKILL, 2003).

Segundo Rohan (2001), existem estudos apontando para a utilização do coque de petróleo nas fábricas de cimento americanas e instalações de co-geração.

Na Itália, o uso do coque de petróleo como combustível foi regulado pelo Decreto-Lei nº 22 de 07 de março de 2002 (publicado na Gazzeta Ufficiale nº 57 de março de 2002), porém, com restrições, é atualmente utilizado em complexos petroquímicos, em centrais de produção de energia elétrica, obrigando-se a possuir sistema de dessulfurização e desnitrificação para tratamento de efluentes gasosos.

No Chile, o coque de petróleo é utilizado há mais de 20 anos, sendo as cimenteiras as primeiras a utilizá-lo, porém, em 1999, houve uma grande contestação ambiental a seu uso (ALMEIDA et al, 2006).

Em países como Espanha, Grécia e leste da Europa, utiliza-se o coque de petróleo em indústrias de cerâmica (ALMEIDA et al, 2006).

Portugal consome coque de petróleo em cimenteiras e, atualmente estuda estender seu uso em unidades produtoras de cerâmica (ALMEIDA et al, 2006).

4.5.1 Toxicidade para o Ambiente, Saúde e Segurança do Uso do Coque de Petróleo

Quanto aos ensaios de lixiviação para o meio ambiente, a literatura científica não dá informações sobre a toxicidade do coque de petróleo (CONCAWE, 1993).

No que se refere à toxicidade para a saúde e segurança do homem, um relatório (CONCAWE, 1993), resume os estudos sobre o assunto assim:

- não é possível que tenha efeitos de toxicidade aguda ou grave por via oral ou dérmica;
- não é mutagênico;

- •em locais de trabalho com o coque de petróleo, resultaram irritações na pele, olhos e vias respiratórias;
- •não foi possível estabelecer uma relação de causa-efeito entre a exposição ao coque e a ocorrência de câncer.

Entretanto, a toxicidade do coque depende exclusivamente de sua fabricação e de sua origem do petróleo. Os teores elevados de compostos orgânicos voláteis (COV) podem resultar em um coque que pode gerar contaminações ambientais e/ou de saúde pública.

4.5.2 Legislação para Utilização do Coque Verde de Petróleo (CVP)

As Resoluções CONAMA nº 008 de 06-12-1990 e nº 003 de 06-12-1990 definem para a utilização de coque verde de petróleo nas indústrias de cimento e cal:

- •Ficam fora das condições acima especificadas, para as demais aplicações do coque verde de petróleo, as indústrias de cimento e cal para consumos superiores de CVP (Coque Verde de Petróleo) maiores do que os indicados bem como os teores de enxofre superiores a 5 %, considerando que o ambiente do forno é alcalino (presença de sais de cálcio e magnésio) e o SO₂ formado é absorvido no processo, transformando-se em sulfatos de cálcio e magnésio;
- •As indústrias que se enquadram nesse critério devem informar à CPRH (Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos), a substituição dos combustíveis tradicionais pelo CVP, a quantidade consumida e as características do produto, bem como sua origem. A CPRH, nesses casos, exigirá um relatório anual em relação ao monitoramento de emissões pela chaminé;
- •As empresas que utilizam o CVP devem manter registro do consumo e teor de enxofre, os quais deverão estar nos limites impostos por esta Norma CPRH N 17.

O quadro 4.8, a seguir, apresenta uma relação entre o teor máximo de enxofre permitido no coque verde de petróleo versus seu consumo diário nos fornos.

Consumo de Coque Verde de Petróleo em kg/dia	Teor Máximo de Enxofre no Produto em %
Até 6.000	6-7
De 6.100 a 16.000	5-6
De 16.100 a 20.000	4
De 20.100 a 24.000	3
De 24.100 a 28.000	2
Acima de 28.000	1

Quadro 4.8: Consumo Versus Teor de Enxofre no Coque Verde de Petróleo

Fonte: Norma Técnica CPRH N.1007, ABM News, 2004

No caso dessas indústrias e para fins de controle das emissões, principalmente de material particulado total (MPT) e dióxido de enxofre (SO_2), a CPRH exigirá que anualmente seja apresentado relatório de monitoramento dessas emissões, na chaminé.

4.5.3 Perspectivas Para o Uso do Coque de Petróleo

A longo prazo, a capacidade de produção de coque de petróleo apresentará expansão. Sua taxa de crescimento prevista deverá ser, até maior do que a de consumo, fazendo com que os preços, em termos mundiais, venham a decair (Perspectivas Dynamis, 2004).

Atualmente, o grande obstáculo para o crescimento do uso do coque é a restrição de sua clientela, resumida nas companhias de cimento e empresas geradoras de energia (Perspectivas Dynamis, 2004).

Como a indústria cimenteira não tem crescido o esperado, a produção de coque tem se direcionado para as termoeletricas das quais apenas 50% fazem uso desse combustível (Perspectivas Dynamis, 2004).

Outra alternativa de mercado, que vem surgindo, é a queima nas próprias refinarias de petróleo e, já existem tecnologias desenvolvidas por algumas empresas tais como a Exxon Mobile, Chevron Texaco, Shell e outras para utilização do coque de petróleo na geração de eletricidade e obtenção de produtos petroquímicos e hidrogênio (Perspectivas Dynamis, 2004).

Nos Estados Unidos, existe o interesse de se usar o coque em plantas termoelétricas futuras, em associação com as empresas petrolíferas. Cada planta dessas consumiria de 2 a 4 milhões de toneladas de coque por ano. Isso provocaria a absorção do incremento anual previsto na produção mundial de coque, o que poderia vir a ser um fator de influência no preço desse combustível (Perspectivas Dynamis, 2004).

No entanto, deve-se considerar que aumentará significativamente a quantidade de CO₂ para o ambiente.

4.6 BORRAS DE PETRÓLEO

A Norma N-2622 Petrobrás (1998), define borra oleosa como o resíduo constituído pela mistura de óleo, sólidos e água, com eventual presença de outros contaminantes, normalmente classificados como Classe II (não inertes) e em alguns casos como Classe I (tóxicos ou perigosos) pela Norma Brasileira NBR 10.004 (ABNT, 2004).

A maioria dos resíduos oleosos da indústria do petróleo era disposta em lagoas ou diques de borras oleosas. Na década de 80 utilizou-se a técnica de espalhamento dessas borras em grandes áreas (landfarmings), misturando-as com o solo, nutrientes (N,P,K) e calcário, facilitando, assim, sua degradação por organismos do solo (ALVES, 2003).

O quadro 4.9, a seguir, fornece a origem dos resíduos e sua destinação quando são provenientes da indústria do petróleo.

Resíduos	Origem	Destinação
Limpeza tanques de petróleo. Borras de diques de tanques.	Regiões de Produção, terminais e refinarias.	Landfarming, lagoas ou diques de borras.
Resíduo de limpeza de tanques de derivados.	Refinaria, terminais e bases de distribuição.	Landfarming, lagoas ou diques de borras.
RESÍDUO de limpeza, separador de água e óleo.	Regiões de produção, refinarias, terminais e bases de distribuição.	Landfarming, lagoas ou diques de borras.
Resíduo de limpeza de caixas e canaleta do sistema de efluente.	Regiões de produção, refinarias, terminais bases de distribuição.	Landfarming, lagoas ou diques de borras.
Resíduo oleoso salino.	Regiões de produção (dessalgadora).	Armazenagem em tambores, lagoas ou diques de borras.
Cascalho (rocha) oleoso(a) de perfuração.	Distritos de perfuração	Lagoas ou diques de borras.
Resíduo de limpeza de equipamentos em geral.	Regiões de produção e refinarias.	Landfarming, lagoas ou diques de borras.

Quadro 4.9: Origens dos Principais Resíduos Sólidos na Indústria do Petróleo e sua Destinação Atual

Fonte: Amaral & Domingues, 1990

No início dos anos 90, a progressiva saturação dos landfarmings e os problemas causados por chuvas, aeração e homogeneização corretas da mistura, começaram a impedir a expansão das refinarias, além de aumentar os riscos ambientais, pois a chuva pode lixiviar os metais pesados presentes no óleo que, infiltrando-se no terreno, poluem as águas subterrâneas (NEDER,1998).

A figura 4.1, a seguir, apresenta um landfarming de resíduos industriais de petróleo.



Figura 4.1: lagoa de resíduos industriais de petróleo

Fonte: CCI, 2002

Assim, borras de petróleo passaram a ser doadas às companhias cimenteiras para sua queima em fornos, ficando, no entanto, seu transporte por conta da empresa que as produz, como a Petrobrás, sem agregação de qualquer valor (AIRES,1999).

Os resíduos sólidos oleosos, em sua maioria, são chamados de borra oleosa (oil sludge), por suas características físico-químicas (AIRES,1999).

A figura 4.2, a seguir, apresenta a mistura de borra e serragem para queima em fornos de clínquer.



Figura 4.2: mistura de borra com serragem para queima em fornos de clínquer

Fonte: CCI, 2002

A simples acumulação da borra oleosa sobre o solo já constitui um impacto ambiental que precisa ser diminuído com a minimização dos resíduos na fonte (ALVES, 2003).

A legislação ambiental brasileira não apresentava qualquer tipo de preocupação até 1979, no que diz respeito à disposição dos resíduos sólidos. A partir dessa época começaram a surgir as primeiras normas e regulamentações a respeito do assunto, determinando normas e disposições finais mais adequadas (ALVES, 2003).

Durante muitos anos, a maior preocupação com os resíduos oleosos consistia na redução do teor de óleo nos mesmos a fim de recuperar assim, uma parcela com valor comercial, restando, ao final do processo, um resíduo sólido ou semi-sólido conhecido como borra do petróleo, o qual por não ser comercializável, era acumulado em diques e lagoas. Esse tipo de acondicionamento constitui um risco, pois, os compostos organovoláteis tendem a ir

para a atmosfera além de haver a contaminação do solo e dos recursos hídricos subterrâneos (AMARAL & DOMINGUES,1990).

Os resíduos sólidos, ou extremamente viscosos, devido às próprias dificuldades inerentes ao estado físico da matéria, tornaram difíceis e demoradas o desenvolvimento de técnicas apropriadas de disposição e tratamento, mesmo com a realização de combinações de processos (URURAHY,1998).

Basicamente, em se tratando dos processos de tratamento de resíduos sólidos do petróleo, esses podem ser físico-químicos ou biológicos (URURAHY,1998).

Os processos físico-químicos geralmente se baseiam na exploração das diferentes propriedades químicas dos contaminantes, tais como acidez, potencial de precipitação, solubilidade e coeficiente de partição (PRINCE & SAMBASIVAM,1993).

Já, os processos biológicos de tratamento exploram a eliminação natural de dejetos por via bioquímica, incorrendo em custos energéticos bem reduzidos (URURAHY,1998).

Um dos tratamentos indicados para a borra de petróleo consiste em sua incineração em fornos de clínquer da indústria de cimento, mas, a magnitude do impacto ambiental que isso representa é ainda muito séria, podendo contaminar o ambiente e o cimento produzido, com seus contaminantes (Ururahy,1998).

A figura 4.3, a seguir, ilustra um misturador em parafuso muito utilizado na homogeneização dos resíduos industriais para queima em fornos de clínquer.



Figura 4.3: homogeneização de resíduos em misturador em parafuso

Fonte: CCI, 2002

A seguir, é apresentada na figura 4.4, uma esteira transportadora comumente encontrada em unidades cimenteiras que praticam a queima de resíduos industriais em seus fornos.



Figura 4.4: esteira de transporte de resíduos industriais para queima

Fonte: CCI, 2002

Como visto anteriormente, a composição química de uma borra é bastante diversificada e, isto remete ao fato de que para a queima, pode se constituir um grande problema de poluição ambiental quando usada como combustível em indústrias de cimento.

Da mesma forma, os metais, queimados nas cimenteiras, a partir das borras de petróleo, irão constituir um risco ambiental sério do ponto de vista ocupacional, circunvizinhanças e toda conhecida e citada cadeia que envolve a produção do cimento.

4.7 METAIS/SEMI-METAIS NORMALMENTE PRESENTES EM RESÍDUOS INDUSTRIAIS E SEUS EFEITOS NA SAÚDE HUMANA

O quadro 4.10, a seguir, apresenta os metais/semi-metais tóxicos mais comumente encontrados em resíduos industriais de várias procedências, bem como seus efeitos sobre a saúde humana.

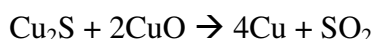
Alumínio	Produção de artefatos; serralheria; soldagem de medicamento se tratamento convencional de água.	Anemia por deficiência de ferro, intoxicação crônica.
Arsênio	Metalurgia, Manufatura de vidros e fundição.	Câncer (seios paranasais).
Cádmio	Soldas, tabaco, baterias e pilhas.	Câncer de pulmões e próstata, lesão nos rins.
Chumbo	Fabricação e reciclagem de baterias de autos, indústria de tintas, pintura em cerâmica, soldagem.	Saturnismo (cólicas abdominais, tremores, fraqueza muscular, lesão renal e cerebral).
Cobalto	Preparo de ferramentas de corte e furadoras.	Fibrose pulmonar (endurecimento do pulmão) que pode levar à morte.
Cromo	Indústrias de corantes, esmaltes, tintas, ligas com aço e níquel, cromagem de metais.	Asma (bronquite), câncer.
Mercúrio	Moldes industriais; certas indústrias de cloro-soda, garimpo de ouro, lâmpadas fluorescentes.	Intoxicação do sistema nervoso central.
Níquel	Baterias, aramados, fundição e niquelagem de metais, refinarias.	Câncer de pulmão e seios paranasais.
Fumos metálicos (Cobre e outros)	Vapores (de cobre, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco) da soldagem industrial ou da galvanização de metais.	Febre dos fumos metálicos (febre, tosse, cansaço e dores musculares) – parecido com pneumonia.

Quadro 4.10: Alguns Metais/semi-metais versus Riscos versus Fontes Geradoras

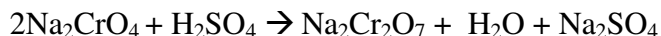
Fonte: Salgado, 1996

No caso do cobre, a exposição à poeira e finos de cobre pode causar irritação nos olhos, nariz e garganta, semelhantes à gripe e associados ao sabor metálico na boca, febre e calafrios, bronco constrição e tosse.

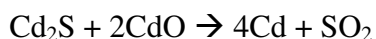
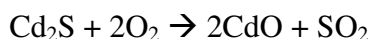
Os níveis excessivos desse metal no organismo inibem os grupos sulfidríla das enzimas, tais como glicose-6-fosfatase¹⁰ e glutathione redutase¹¹, os quais são responsáveis por proteger o organismo contra os danos provocados pelos radicais livres. A intoxicação aguda por cobre causa a erosão do epitélio gastrointestinal associado à necrose do fígado e dos rins. Além disso, o elemento cobre causa doenças ligadas à genética. Ao serem queimados resíduos com certos compostos de cobre têm-se as reações, a seguir.



Quanto ao elemento cromo, sua principal via de introdução no organismo é a respiratória e, a absorção pelas vias aéreas superiores e pulmões pode causar câncer. Os compostos de cromo podem interagir com o DNA resultando em danos estruturais e funcionais do mesmo, com efeitos celulares, causando aberrações cromossômicas. A seguir, são demonstradas algumas reações de compostos de cromo quando presentes nos resíduos incinerados.



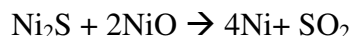
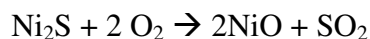
O cádmio, absorvido pelos pulmões e alvéolos é encontrado em tamanho diminuto na forma de fumos. Sua maior concentração é nos rins e fígado, sendo que o pâncreas e vértebras também concentram cádmio. A placenta humana representa uma barreira parcial à exposição fetal ao cádmio. A seguir, são apresentadas reações envolvidas na incineração em presença de compostos de cádmio.



¹⁰ Enzima para transformação de glicose 6 fosfato para glicose

¹¹ Antioxidante celular

O níquel apresenta-se na atmosfera sob a forma de sulfato de níquel e seus óxidos. Estudos epidemiológicos demonstram um risco aumentado de cancro nasal e pulmonar dos trabalhadores expostos. Apresenta, também, riscos ao sistema imunológico. A seguir, são apresentadas algumas reações quando são incinerados compostos de níquel.



4.8 PNEUS USADOS COMO COMBUSTÍVEIS EM FORNOS DE CLÍNQUER

4.8.1 Introdução

Em 1839, Goodyear descobriu, por acaso, o tratamento da borracha natural, a vulcanização, a mistura de borracha com enxofre que, ao ser derramada no fogo quente, ficava mais elástica e, percebeu que a borracha carbonizada, mesmo depois de congelada, não mudou suas características (ANIP, 2004). A equação de vulcanização ocorre da seguinte forma, conforme a figura 4.5, a seguir:

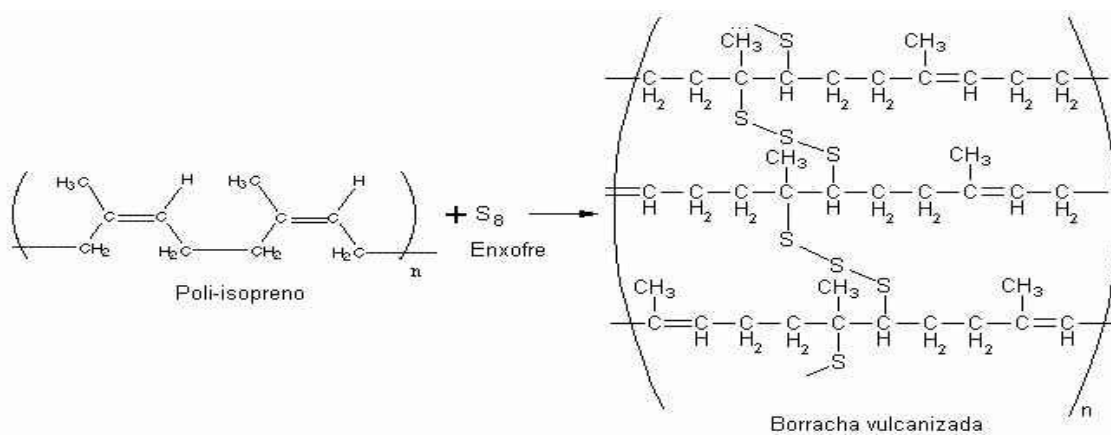


Figura 4.5: vulcanização da borracha

Graças a isso, a humanidade tem, através dos anos, desfrutado de um útil e necessário invento, que proporciona desempenho, economia e conforto útil, ao funcionamento de veículos terrestres, automotores, utilitários como bicicletas, tratores, máquinas agrícolas, caminhões, etc. Acredita-se que a produção mundial de pneus, seja de, aproximadamente, um bilhão de unidades (ANIP, 2004).

Os pioneiros na fabricação de pneus remontam ao século XIX. São elas: a empresa Dunlop (inglesa) absorvida pela Pirelli (italiana), a francesa Michelin e as norte-americanas Goodyear e Firestone, a última hoje consorciada com a japonesa Bridgestone (ANIP, 2004).

Essas empresas no Brasil produzem, hoje, anualmente, 45 milhões de pneus, um terço dessa produção é exportada, outro terço vai para as montadoras equipar veículos e o último terço para reposição da frota (ANIP, 2004).

Como é de domínio público, os pneus usados, espalhados, dentro e fora das lixeiras, constituem um perigo ambiental sob vários aspectos, sendo, no entanto, classificados na lista europeia de resíduos como resíduo não perigoso. Os depósitos de pneus abandonados constituem uma bomba, caso haja a possibilidade de incêndios (CAPONERO, 2000).

A queima de pneus, ou de qualquer outro resíduo em fornos de cimento, deve seguir alguns critérios estabelecidos pelo órgão de controle ambiental responsável pelo Estado, no qual as cimenteiras estão instaladas. Este procedimento aplica-se ao licenciamento de atividades de reaproveitamento de resíduo sólido em fornos rotativos de clínquer (SANTI, 2004).

Em fornos de cimenteiras, a queima de pneus consiste no simples processo de introduzir e adicionar resíduos à carga que vai alimentar o forno para queima. Essa prática pode conduzir a resultados desastrosos, pois o processo de queima é realizado em contracorrente, ou seja, a carga vai sendo aquecida, progressivamente, antes de chegar à zona de combustão, podendo arrastar as substâncias voláteis antes de serem destruídas, por não poderem alcançar a temperatura necessária para tal.

Quanto ao tratamento de resíduos contendo materiais orgânicos voláteis este deverá ser realizado com a introdução dos resíduos na zona dos queimadores, deslocando-se a carga no sentido dos gases, pois, caso contrário, poderá haver a vaporização dos resíduos orgânicos na zona mais fria do forno, provocando sua saída sem terem sido destruídos.

O monóxido de carbono (CO) e compostos orgânicos voláteis (COV) poderão ocorrer principalmente em casos em que se efetue um fornecimento de combustível não totalmente controlado e/ou em que haja uma mistura pouco eficaz com o ar comburente, originando

localmente uma deficiência de oxigênio, tais como, a queima de pneus inteiros, principalmente, se forem de elevada dimensão.

O pneu deve ser triturado (cortado) para facilitar a queima homogênea e, de certo modo, o arame de aço também em pequenas quantidades, não atrapalha o processo de saída de massa líquida do clínquer.

Os pneus, ao serem queimados, liberam substâncias tóxicas gasosas, que provocam a chuva ácida, e, queimam durante meses. As chuvas ácidas se constituem da combinação dos gases provenientes da queima (SO_x) com a água, formando ácido sulfúrico (H_2SO_4), sendo extremamente prejudicial do ponto de vista ambiental à fauna e à flora do planeta. Outro grande prejuízo, causado pelas chuvas ácidas, se refere ao ataque corrosivo às edificações (prédios, monumentos) e, ainda, a lixiviação de ácido sulfúrico para o lençol freático, vindo a contaminar nossa água potável, tão escassa nos dias de hoje (LIEBERMAN, 2005).

Existe um grande inconveniente em termos ambientais no que diz respeito à emissão de grandes quantidades de SO_x e, em menor prazo, quando são incinerados pneus inteiros. As legislações pertinentes já fizeram essa correção, embora isso não elimine a possibilidade de algumas cimenteiras no mundo aderirem a essa prática (GÜNTHER, 2000).

Não deixa de ser uma prática, altamente perigosa, a queima de pneus inservíveis em fornos de clínquer, pois, dependendo da procedência do enxofre utilizado na vulcanização dos pneus, esses podem apresentar contaminantes adicionais, como o arsênio, que pode disseminar riscos de toxicidade ainda maiores na matriz clínquer/cimento produzida.

Ainda, com respeito à toxicidade devido à presença do elemento arsênio, estudos comprovam que o arsênio emitido em plantas de fundição de cobre na Bulgária, triplicam o número de defeitos congênitos em crianças nascidas de mulheres da região.

O arseniato de cobre, usado como preservante de madeira é extremamente carcinogênico e produz consequências ambientais graves ao ser lixiviado para o lençol freático. A ingestão de arsênio, bem como sua presença nos fumos de cigarro, causam câncer de pulmão. Representa alto risco ao ser humano ao se acumular no organismo, ligando-se a grupos sulfidríla.

Os riscos ambientais, provocados pela presença de arsênio nos resíduos queimados em cimenteiras, não são menores nem diferentes das outras aplicações industriais que envolvem o arsênio, devendo-se, por isso, haver maior cuidado ao se incinerar pneus, pois podem vir a estar contaminados com arsênio presente no enxofre do processo de vulcanização.

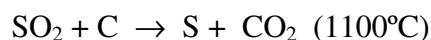
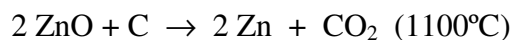
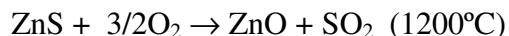
Outro aspecto da queima dos pneus diz respeito aos problemas ambientais relacionados ao estoque deste “combustível”, que pode provocar acúmulo de lixo, água e, conseqüentemente, desenvolvimento de larvas de insetos e outros animais nocivos, além de ocupar uma área física muito grande, devido ao seu volume (GÜNTHER, 2000).

O fato, relacionado ao estoque de pneus inservíveis, tem fomentado sobretudo o incentivo à prática da incineração/co-incineração de pneus inservíveis em fornos de clínquer, como uma maneira de auxiliar no descarte desse resíduo, entretanto deve-se estar atento às emissões adicionais de óxidos de enxofre e arsênio bem como sua adesão ao clínquer e ao cimento produzidos.

Os países desenvolvidos tentam vender a idéia de lucro ao se incinerar pneus em lugar de combustíveis convencionais, visando uma forma de se “livrar” desse incômodo ambiental junto aos países em desenvolvimento. Essa colocação deve-se ao fato, de que por mais que se incinere pneus, o volume de pneus inservíveis cresce numa progressão muito acima daquela que se pode consumi-los nos fornos industriais (GÜNTHER, 2000).

O enxofre, matéria-prima utilizada na vulcanização de pneus, é também, utilizado em vários segmentos industriais como na fabricação de ácido sulfúrico, fertilizantes, inseticidas, corantes, vulcanização de borrachas, etc. O enxofre pode ser proveniente de várias origens, tais como: depósitos geológicos de enxofre elementar removidos pelo processo Frasch, recuperação de enxofre de sulfetos metálicos e recuperação pelo processo Claus de enxofre proveniente de sulfeto de hidrogênio procedentes de gás natural ou de refinarias de petróleo (MAINIER & ROCHA, 2003).

Do ponto de vista de contaminações naturais, os minérios de arsênio, geralmente, sob a forma de sulfeto arsenioso (As_2S_3), encontram-se associados aos minérios sulfetados (FeS_2 , PbS , CuS e ZnS). O processamento industrial de recuperação de enxofre e metais como o cobre, o zinco e o chumbo constam essencialmente, da oxidação e redução, conforme mostram as reações, a seguir:



Da mesma forma, o sulfeto arsenioso (As_2S_3), associado ao minério de zinco, pode reagir, formando o arsênio e incorporando-se ao enxofre produzido conforme mostra a reação, a seguir. A contaminação é aleatória, pois, depende do teor de arsênio no minério.



Por outro lado, é muito pouco provável a contaminação com arsênio, quando o enxofre é obtido partir de depósitos geológicos ou quando é produzido a partir de sulfeto de hidrogênio (H_2S) existente no gás natural.

Atualmente, a produção mundial de enxofre é da ordem de 56 milhões de toneladas provenientes de diversos países e diversas origens. O preço médio é de 65 a 70 dólares por tonelada, embora o preço do enxofre, vá depender da utilização industrial, da pureza, da origem e/ou do processamento industrial. Para lotes de enxofre contaminado o preço é reduzido em valores de 20 a 40%. Por motivos técnicos, ou normas de especificação, o enxofre contaminado com arsênio não pode ser empregado na fabricação de ácido sulfúrico, fertilizante e outros compostos químicos de indústria de base, entretanto, na vulcanização de borracha para pneus, não foi encontrada nenhuma restrição.

Estudos mostram que a decomposição dos materiais que compõem um pneu é indeterminada. Segundo a ABCP (2004), no que diz respeito à incineração de pneus no Brasil, temos:

A indústria brasileira de cimento tem um potencial para co-incinerar 1,5 milhão de toneladas de resíduos por ano;

No Brasil, em 2004, havia 25 fábricas de cimento que incineravam pneus inservíveis, com capacidade instalada de 250.000 pneus;

No período de 2001 a 2004, foram incinerados 18 milhões de pneus nos fornos de clínquer das indústrias cimenteiras brasileiras.

O quadro 4.11, a seguir, demonstra a composição média de um pneu, normalmente utilizado como combustível alternativo nos fornos de clínquer.

Substância	% em peso
Carbono	70,0
Hidrogênio	7,0
Óxido de zinco	1,2
Enxofre	1,3
Ferro	15,0
Outros	5,5

Quadro 4.11: Composição Média de um Pneu

Fonte: Recipneu - pneus usados, 2001

Observa-se, na tabela acima, um percentual elevado de enxofre na composição média do pneu, confirmando a possibilidade de grande liberação de óxidos desse elemento para a atmosfera, quando são incinerados pneus inservíveis. Convém lembrar que as emissões devem estar relacionadas ao cimento produzido, ou seja, para cada tonelada produzida de cimento, que quantidades são emitidas de óxidos de enxofre e arsênio, quando são queimados, por exemplo, pneus inservíveis. Esses cálculos podem ser avaliados estequiometricamente, mas, deve-se levar em conta as várias reações químicas que ocorrem no forno, produzindo os mais diversos produtos que, dependendo de sua volatilidade, sairão nos gases, cinzas ou agregados ao clínquer/cimento produzidos.

4.8.2 Extração de energia

Os pneus usados são utilizados como combustíveis em vários processos, devido a seu poder calorífico que é de 33,6 MJ/kg, sendo maior do que o do carvão mineral (25,2-29,4 MJ/kg). Este alto poder calorífico incentiva sua utilização como combustível em processos de incineração, como nas indústrias de aço e cimento.

A queima de pneus ou de qualquer outro resíduo em fornos de cimento, como já mencionado, deve seguir alguns critérios estabelecidos pelo órgão de controle ambiental responsável pelo Estado onde a cimenteira está instalada.

Segundo resolução CONAMA (1999), para fazer uso dos pneus usados em fornos de cimento, a indústria interessada deverá se enquadrar nos seguintes requisitos:

A utilização de resíduos sólidos como combustível ou matéria-prima nos fornos de clínquer não deve gerar taxas de emissão maiores do que às devidas à incineração de resíduos convencionais;

O resíduo deverá ser gerado e/ou estar estocado em quantidade suficiente para justificar sua utilização em um teste de queima;

Somente serão analisadas solicitações de cimenteiras já instaladas, se devidamente reguladas e licenciadas;

O resíduo utilizado deve ser para fins de reaproveitamento de energia ou como substituto de matéria-prima, devendo possuir características similares às dos componentes normalmente empregados na produção do clínquer.

De acordo com Kihara (1999), para aprovação do uso de resíduos em fornos de clínquer, a empresa deve realizar dois testes:

Teste em branco – refere-se às medições realizadas no forno em funcionamento normal sem a utilização de resíduo, visando à avaliação das condições do processo industrial, bem como para a verificação quanto ao atendimento das exigências técnicas e/ou parâmetros estabelecidos pelo órgão estadual de controle ambiental;

Teste de queima – medições realizadas no forno em funcionamento normal com a utilização dos resíduos, para avaliação das condições operacionais dos processos, bem como se atende às exigências técnicas e/ou aos parâmetros estabelecidos pelo órgão estadual de controle ambiental. São monitorados, através de amostragens, os seguintes parâmetros:

- a- chaminé: material particulado; SO_x ; NO_x ; PCOP; HCl/Cl_2 ; substâncias inorgânicas classe I (cádmio, mercúrio e tálio), classe II (arsênio, cobalto, níquel, selênio e telúrio), classe III (antimônio, chumbo, cromo, cianetos, fluoretos, cobre, manganês, platina, paládio, rádio, vanádio e estanho; HF (ácido fluorídrico) (Resolução CONAMA nº 316,2002);

- b- alimentação (resíduo, matéria-prima, combustível): PCOP; substâncias inorgânicas Classes I,II,III (conforme descrito acima); enxofre, flúor, série nitrogenada, cloro;
- c- resíduos de equipamentos de controle de poluição (ECP) do forno– substâncias inorgânicas classes I,II,III (conforme descrito acima), enxofre.

O controle das emissões deve ser o resultado de coletas de efluentes gasosos obtidos no Teste de Queima subtraídos dos valores verificados para os mesmos parâmetros no Teste em Branco, sendo que o resultado obtido deve atender aos limites apresentados no quadro 4.12, a seguir:

Poluente	Limite de Emissão
Material particulado (MP)	70 mg/Nm ³
SOx (SO ₂)	280 mg/Nm ³
NOx (NO ₂)	560 mg/Nm ³
Ácido Clorídrico (HCl)	80 mg/Nm ³
Ácido fluorídrico (HF)	5 mg/Nm ³
Inorgânicos Classe I (Cd, Hg e Tl)	0,28 mg/Nm ³
Inorgânicos Classe II (As, Co, Ni, Te e Se)	1,4 mg/Nm ³
Inorgânicos Classe III (Sb, Pb, Cu, Fe, Mn, Pt, Pd, Rh, V)	3,7 mg/Nm ³
CO	120 ppmv/ Nm ³

Quadro 4.12: Limites de Emissão de Poluentes

Fonte: FEPAM – 1997

Obs: os parâmetros medidos, para o quadro 4.12, devem ser corrigidos pelo teor de oxigênio na mistura de gases de combustão, do ponto de descarga para 7% em base seca.

Os parâmetros: CO, O₂, hidrocarbonetos, temperatura do forno, pressão interna do forno e alimentação do resíduo, devem ser monitorados de forma contínua (KIHARA, 1999).

Cabe, aqui, ressaltar a validade do cálculo utilizado para os resultados dos teores de contaminantes com o emprego de resíduos, ao se subtrair os resultados dos teores de contaminantes quando se empregam combustíveis convencionais, pois, nesse caso só é computado o acréscimo referente à presença do resíduo no processo da queima e não, a constatação integral desses teores, quando da utilização dos mesmos.

4.8.3 Algumas Experiências na Destinação de Pneus Usados

O destino dos pneus usados ainda é um grande problema a nível mundial. Nos Estados Unidos existem, por exemplo, muitos pneus amontoados, podendo vir a causar grandes incêndios.

O quadro 4.13, a seguir, demonstra a destinação dos pneus usados nesse país. Observa-se que mais de 50 % dos mesmos, é queimado como combustível, apesar de suas perigosas emissões, principalmente de SO_x , face à presença constante de enxofre nesse resíduo.

Percentual	Aplicações
1,4%	Várias Aplicações
5,5%	Produtos processados (granulado, etc.)
5,9%	Exportação
31%	Deposição em aterros, armazenados ou em decomposição ilegal
51,4%	Usados como combustível

Quadro 4.13: Destino dos Pneus Usados nos EUA em 1999

Fonte: EPA, 1999

Em Portugal, porém, a situação dos pneus usados é ainda mais grave, sendo os pneus, despejados em locais impróprios, e sem qualquer tipo de tratamento. O resultado são paisagens agressoras ao ambiente e queima dos pneus a céu aberto sem qualquer controle ambiental. Essa queima promove a liberação de partículas (fumo negro), metais pesados, compostos orgânicos complexos e dioxinas, entre outros poluentes atmosféricos (RECIPNEU, 2001).

Não se pode afirmar que o enxofre usado na fabricação de pneus possui arsênio, entretanto, lotes de enxofre com arsênio têm um custo muito menor do que os de enxofre isentos de arsênio. Também se evidencia que o fato de se usar o enxofre, contaminado ou não com arsênio, não se constitui um problema de fabricação. O arsênio trará problemas ambientais e à saúde humana, mas, não interferirá nas características físicas do produto.

A queima de pneus é um excelente complemento para a redução da quantidade de combustível convencional, entretanto, deve-se alertar que a queima de pneus contendo enxofre e arsênio pode trazer problemas ambientais e de saúde pública.

A figura 4.6, a seguir, apresenta a quantidade de pneus usados que veio sendo utilizada em fornos de cimenteiras, em Portugal, ao longo dos anos 90.

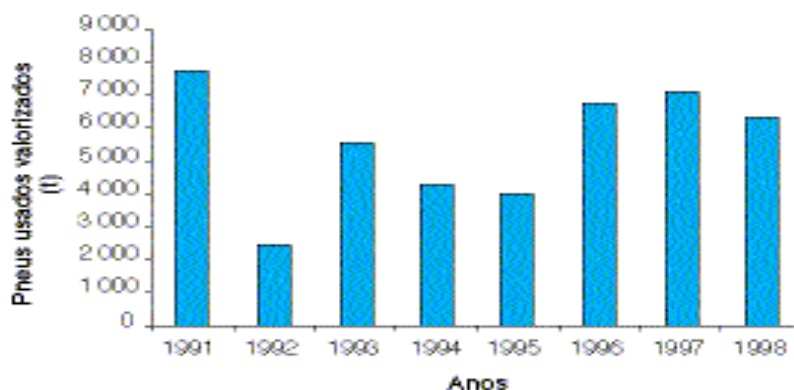


Figura 4.6: quantidade de pneus usados pelo setor cimenteiro

Fonte: INR, 1999

Segundo Pipilikaki (2005), estudos comprovaram, que, o uso de combustível derivado de pneus inservíveis em fornos de clínquer, não alteraram as especificações físicas do cimento produzido, tais como a resistência à compressão.

Na maioria dos estudos, que envolvem a queima de pneus inservíveis, não existem citações sobre as contaminações de ordem químico-ambiental do cimento produzido.

Observa-se que não é prioridade do Brasil, infelizmente, a prática da queima desenfreada de pneus inservíveis em fornos de clínquer, como pode ser observado nas informações da literatura para outros países produtores de cimento. Dessa forma, não é justo se imputar uma responsabilidade, a níveis de controle ambiental das emissões do planeta, aos países em desenvolvimento, pois, os países desenvolvidos têm contribuído de forma significativa para o aumento dessas emissões.

4.9 LIXIVIAÇÃO DE CIMENTO PRODUZIDO A PARTIR DA QUEIMA DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

A idéia, neste item, é analisar criticamente os cimentos produzidos a partir da queima de resíduos, pois, a lixiviação de cimentos convencionais não deve trazer problemas ambientais/contaminação ao ambiente e à saúde humana.

Ao se queimar CH_4 e outros hidrocarbonetos, é lógico que haverá formação de CO_2 entretanto, não serão adicionados contaminantes sólidos ao cimento, ao contrário do cimento produzido a partir de resíduos industriais incinerados ou co-processados.

Segundo a EPA (1992), o ensaio de lixiviação consiste em determinar a mobilidade de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no líquido, sólido ou em resíduos de vários estados físicos.

A lixiviação é um índice medido a partir de um fenômeno no qual, determinados compostos, são removidos de um sistema. Este índice é normalmente expresso, em termos de concentração desses compostos no lixiviado e, dessa forma, pode-se estudar seus efeitos nos seres vivos de uma forma geral (CONNER spud SPENCE, 1992).

De acordo com Lin et al (2001), o estudo do comportamento de metais submetidos à lixiviação traz informações importantes sobre as características do metal e matriz do cimento e seus principais riscos ao meio ambiente. O ensaio consiste em manter o material em estudo numa solução ácida, tornando os hidróxidos presentes solúveis, ficando no lixiviado a quantidade de íons metálicos original da amostra.

Ainda, segundo Lin et al (2001), o período inicial de lixiviação é conhecido como lavagem por ser acelerada, e, havendo uma difusão no sistema entre lixiviador e lixiviado. O ensaio não deve ocorrer com tempos de cura inferiores à 28 dias pois é necessário que o material esteja devidamente preparado ao ataque ácido.

Segundo Ruiz et al (2004), no que diz respeito aos ensaios de lixiviação, deve-se levar em conta a influência do pH das misturas, pois, dependendo desse valor, poderá haver maior mobilidade ou não, de um elemento ou outro. Por exemplo, o elemento zinco apresenta menor mobilidade em pHs ácidos.

Segundo a Norma ABNT – NBR 10.004 (2004), para resíduos sólidos – classificação, os limites máximos dos metais no extrato obtido nos testes de lixiviação são os seguintes para os elementos cromo, cádmio, chumbo, cobre e, zinco.

O quadro 4.14, a seguir, apresenta a concentração máxima permitida para alguns metais pesados no lixiviado.

Poluente	Limite máximo (mg/L)
cromo	5,0
cádmio	1,0
chumbo	5,0
cobre	1,0
zinco	5,0

Quadro 4.14: Concentração Máxima de Alguns Metais Pesados no Lixiviado

Fonte: ABNT, 2004

Observa-se, no que diz respeito aos limites de metais pesados permitidos no lixiviado, concentrações significativamente elevadas para estes elementos, tornando-se preocupante a forma como a legislação atua nesses casos ambientais tão críticos.

Por exemplo, Vargas et al (2005), realizou testes de lixiviação em blocos de cimento para pavimentação utilizando matéria-prima proveniente de aciaria de fornos elétricos em sua composição. A aciaria desses fornos apresenta composição química com elevados teores de metais pesados e, os testes concluíram o seguinte:

- houve maior lixiviação dos contaminantes com o aumento do tempo de cura das amostras dos blocos de cimento confeccionados com aciaria.
- o aumento da concentração de aciarias, na confecção dos blocos de cimento para pavimentação, acusaram uma maior lixiviação de contaminantes, como o chumbo e o cromo, nos testes realizados.

Ainda, dentro da inovação proposta nesse estudo, no que diz respeito ao acréscimo dos riscos quando são incinerados/co-incinerados/co-processados resíduos de qualquer natureza nos fornos de clínquer, foram realizados testes de lixiviação para os contaminantes, cobre, cromo, cádmio e níquel após impregnação de corpos-de-prova de cimento branco com

soluções de sulfato de cobre, cromato de potássio, cloreto de cádmio e cloreto de níquel. O material lixiviado, em fase líquida, foi analisado para teores de íons cobre, cromo, cádmio e níquel, através de análise por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma de argônio.

Esse tipo de análise pode ser estendido para os demais metais pesados, igualmente presentes nos resíduos industriais, que, ao serem incinerados/co-processados em fornos de cimenteiras, podem se alojar no clínquer e/ou na matriz de cimento.

Há de se questionar a inclusão de análises químicas de rotina, como uma inovação na especificação do cimento para esses elementos, buscando assegurar a diminuição dos riscos quando os mesmos se fazem presentes no processo. Além disso, precaver a população consumidora, quanto à utilização de um cimento com especificação comercial incompleta e duvidosa.

5 COMPROMETIMENTOS AMBIENTAIS NOTICIADOS RELACIONADOS À FABRICAÇÃO DO CIMENTO E QUEIMA DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

Neste capítulo, pretende-se complementar informações relacionadas aos riscos que envolvem a fabricação do cimento com exemplos de desastres ambientais, comprometimentos à saúde humana, luta de órgãos ambientalistas e, situação das populações de entorno das unidades cimenteiras, contra a poluição gerada pela rota de produção do cimento, principalmente, quando são utilizados resíduos em alguma parte do processo.

5.1 CETESB AVALIA DANOS AMBIENTAIS CAUSADOS POR ÓLEO

Data: 14/02 Fonte: A Tribuna

“Biólogos da CETESB estão desde ontem, dia 15/02 avaliando os danos ambientais provocados pelo vazamento de óleo combustível da fábrica da Cimento Votorantim, na quarta-feira, nos rios Piaçaguera, Mogi e no estuário de Cubatão-Santos, onde vivem espécies ameaçadas de extinção, como o guará-vermelho e o jacaré de papo-amarelo. Dessa avaliação, poderá resultar o valor da aplicação da multa à empresa, segundo o gerente ambiental da Cetesb em Cubatão, Pedro Paulo Chagas Marinho, que ontem sobrevoou de helicóptero a região afetada, em companhia da promotora de justiça da área. A CETESB constatou que houve danos à vegetação e percebeu óleo sobrenadante em cerca de quatro quilômetros da foz do Rio Piaçaguera, em direção à montante, desde as barreiras colocadas na confluência do Rio Mogi até o trecho do vazamento, na fábrica. Relatório, segundo a promotora, embora não tenham ainda sido registradas mortes de peixes ou crustáceos, foram vistos muitos caranguejos cobertos de óleo. O vazamento, de cerca de duas a três toneladas de óleo combustível, aconteceu na quarta-feira, em uma linha de alimentação da fábrica de cimento da Votorantim, em Cubatão. As medidas adotadas pela empresa, sob a supervisão da CETESB, com o auxílio da COSIPA e Refinaria Presidente Bernardes - Cubatão (RPBC) para evitar o

vazamento, conseguiram impedir, em princípio, que fossem atingidas áreas do estuário. A promotora vai aguardar os relatórios sobre a investigação das causas e as consequências do acidente para poder avaliar se entrará com algum tipo de medida judicial. Barreiras flutuantes de contenção e absorção do óleo foram colocadas em vários pontos dos rios Piaçaguera (para onde verteu o produto, vindo por canaletas pluviais) e Mogi (onde os resíduos foram percebidos, nas proximidades das unidades da Casa de Bombas de Captação 1 de Água da COSIPA)”.

5.2 COMISSÃO DE LUTA CONTRA A CO-INCINERAÇÃO

22 de fevereiro de 2002

Iniciados procedimentos jurídicos contra os testes de co-incineração	
22 de Fevereiro de 2002 - A Quercus e dois cidadãos de Setúbal apresentaram no Tribunal Administrativo de Círculo de Lisboa um recurso contencioso de anulação da autorização dada pelo Instituto de Resíduos para os testes que se iniciaram no Outão a 18 de Fevereiro, bem como um pedido urgente de suspensão de eficácia. 13 de Fevereiro de 2002 - A Quercus e a ADAs anunciaram em conferência de imprensa procedimentos jurídicos contra os testes da co-incineração. [Comunicado] [Texto do Recurso Contencioso de Anulação]	
Co-incineração: o Governo continua a esquecer o que é mais importante 18 de Fevereiro de 2002 - A Comissão de Luta contra a Co-incineração verificou em reunião que o Governo continua a não fazer os estudos epidemiológicos, continua a boicotar as alternativas à co-incineração, continua a esquecer-se de fazer o inventário de resíduos, e aprova testes que são verdadeiros atentados ao rigor científico. [mais informação]	Convenção de Estocolmo condena Co-Incineração ! O Governo diz lá fora uma coisa e cá dentro outra 100 países, entre os quais Portugal, assinaram em Maio de 2001 uma Convenção que diz que a co-incineração é um processo perigoso que deve ser eliminado o mais depressa possível, deste modo desmentindo de forma brutal o que o Ministro Sócrates e a CCI têm vindo a dizer [mais informação]
Portugal Espaço Livre de Queima de Tóxicos nem co-Incineração nem Incineração dedicada 8 de Setembro de 2001 - Reunidas em Souselas, diversas associações ambientalistas e cidadãos empenhados na questão da co-incineração desafiam o país a ter a coragem de assumir que não é preciso queimar tóxicos. [Texto completo]	A CCI comete erros inaceitáveis na comparação que faz entre a co-incineração e as lareiras Desde o início que a CCI nega ter-se enganado na comparação entre a co-incineração e as lareiras. Novos dados mostram de forma arrasadora que a CCI se enganou mesmo, e não tem a honestidade e a humildade para reconhecer que errou. [Mais informação] [Outros erros da CCI]

Iniciados procedimentos jurídicos contra os testes de co-incineração

22 de Fevereiro de 2002 - A Quercus e dois cidadãos de Setúbal apresentaram no Tribunal Administrativo de Círculo de Lisboa um recurso contencioso de anulação da autorização dada pelo Instituto de Resíduos para os testes que se iniciaram no Outão a 18 de Fevereiro, bem como um pedido urgente de suspensão de eficácia.

13 de Fevereiro de 2002 - A Quercus e a ADAs anunciaram em conferência de imprensa procedimentos jurídicos contra os testes da co-incineração.

Testes de Co-incineração em Souselas de Julho de 2001

5 de Novembro de 2001 - A Quercus, a ADAs, a ProUrbe e outros membros da Comissão de Luta contra a Co-Incineração, mostraram que, dentro das suas limitações, apenas se pode concluir dos testes que há emissões acrescidas na co-incineração. A conclusão oposta apresentada pela CCI só é possível com interpretações "altamente criativas" dos resultados.

Julho de 2001 - Testes de co-incineração em Souselas nada respeitam

A Comissão Científica Independente e o Governo iniciaram os testes em Souselas sem avisar ninguém, e sem esperar que o estudo epidemiológico à população de Souselas fosse completado. Se o estudo epidemiológico é para determinar a situação de base, como pode a CCI e o ministro Sócrates começar a co-incineração, mesmo que só para testes? Se a população é sujeita às emissões dos testes, o seu estado de saúde, particularmente ao fazerem-se as colheitas de sangue, será provavelmente alterado.

É um erro metodológico da mais alta gravidade, um erro de palmatória que levaria à reprovação de qualquer estudante de Ciência que o cometesse. Quem tivesse intenção deliberada de boicotar o estudo não teria feito melhor.

A Associação de Defesa do Ambiente de Souselas emitiu um comunicado a 23 de Julho de 2001.

Manifestação a 23 de Julho em frente à fábrica da Cimpor em Souselas

Para demonstrar o profundo desagrado que a atuação da CCI e do Governo suscitaram nas pessoas de Souselas e Coimbra, realizou-se uma manifestação em frente à fábrica de Souselas na tarde do dia 23 de Julho. Pretendia-se obter garantias de que os testes parariam imediatamente e não teriam lugar antes do estudo epidemiológico estar concretizado. Infelizmente, a manifestação foi quebrada com violência pelos caminhoneiros e com a conivência das autoridades, tendo resultado um ferido entre a população. Em declarações aos jornalistas, o membro da CCI José Cavalheiro, que se encontrava na fábrica, confirmou que já tinham sido iniciados os testes de queima de resíduos tóxicos, apesar de antes ter sido

desmentido pelo presidente da CCI que os testes já tivessem começado. Notícia do Diário As Beiras, 24 de Julho de 2001.

Notícia do Público, 24 de Julho de 2001 **Sempre havia testes !**

Apesar de o terem inicialmente negado, a CCI em conferência de imprensa a meio da tarde de 24 de julho acabou por confessar que sempre havia testes de co-incineração a decorrer desde a semana anterior. Anunciou ainda que iria intensificar esses testes até ao final da semana. Quanto à interferência com o estudo epidemiológico, a CCI afirmou que não havia qualquer perigo de os testes afetarem a população. Como já era de esperar, não apresentaram nenhuma argumentação sólida para o provar - é apenas continuação da sua irresponsável atitude de negação dos riscos.

5.3 CONTAMINAÇÃO RADIOATIVA DE EMPREGADOS DA CONSTRUÇÃO CIVIL QUE MANIPULAM CIMENTO – PUBLICADO EM MUNDO E VIDA VOL.2 (1),2000.

“Várias classes de trabalhadores estão expostas, em decorrência de suas atividades ocupacionais à contaminação radioativa devida à presença de urânio e seus descendentes nos materiais que eles manipulam profissionalmente. É o caso dos operários da construção civil que manuseiam cimento, o qual contém entre outros o polônio-210, altamente radiotóxico em razão de sua alta atividade específica e da emissão de partícula alfa de alto LET, à qual pode ocasionar câncer de pele. Normalmente, esses elementos são encontrados no cabelo, na pele e na urina desses trabalhadores”.

5.4 ACIDENTE COM MOTORISTA – FÁBRICA DE CIMENTO - CANTAGALO

Casos de intoxicação aguda e impregnação cutânea em motoristas das empresas transportadoras de resíduos químicos destinados às fábricas de cimento instaladas no município de Cantagalo, RJ, foram constatados pela população residente nas proximidades das fábricas e encaminhadas à Vigilância Sanitária daquele município e às ONGs, Greenpeace e Defensores da Terra.

Também foram identificados pelo Serviço de Saúde local, casos de intoxicação de motoristas por resíduos químicos e o aparecimento de sintomas de intoxicação, como irritação

na pele e nos olhos, vômito e diarreia nos empregados das fábricas de cimento. Os estudos realizados pelo centro de estudos de saúde do trabalhador avaliaram o processo industrial de processamento de resíduos em fornos das fábricas de cimento instaladas em Cantagalo “como sendo de altíssima gravidade para a saúde dos trabalhadores e para o meio ambiente do município” (MATTOS & RIBEIRO, 1997).

5.5 CONTAMINAÇÃO DE FARELO

Ocorreu um caso de contaminação com dioxinas na fabricação de cal e, foi destacado pela mídia em 1999, devido à disseminação ocorrida até a cadeia alimentar. Autoridades alemãs descobriram em 1998 níveis alarmantes de dioxina no leite e na manteiga. As pesquisas concluíram que a contaminação estava no farelo consumido pelo gado, que continha de dez a doze vezes a concentração permitida de dioxinas pelas autoridades européias (SANTI, 2004).

Foi constatado que a polpa cítrica utilizada no farelo tinha sido neutralizada com cal com elevados índices de dioxinas. As autoridades européias proibiram a importação desse farelo brasileiro, mas o consumo interno continuou a ser praticado.

5.6 CONTAMINAÇÃO DE ÓLEO COM MERCÚRIO

Outro caso foi a contaminação por mercúrio, de dois tipos de óleo cru (Oriente Médio e Argentina), processados, no período de 1994-1997 pela REFAP, RS. O teor de contaminação das matérias-primas chegou à 1.500-3.800 micro grama Hg/kg de petróleo e, nos resíduos pastosos chegou a 650.000 µg (SANTI, 2004).

A contaminação passou também para os combustíveis residuais (óleo combustível e gás combustível), queimados em fornos da própria REFAP e, provavelmente para os combustíveis vendidos pela refinaria em todo aquele período, inclusive para os fornos de cimento daquela região.

5.7 ACIDENTE COM RESÍDUOS: OCORREU EM ABRIL DE 2005 NO BAIRRO SÃO JOSÉ EM BARROSO, MG.

Os moradores reclamavam de um pó branco que escorria pela Rua Oliveira. Essa rua vai da fábrica até a pedreira cortando dois bairros. Moradores do bairro São José disseram que vários caminhões com esse pó estavam sendo enterrados na pedreira. Depois da reclamação, no mesmo dia, a fábrica mandou lavar a rua. O mais estranho é que, depois disso, os caminhões começaram a usar outra rota, por trás do bairro do Rosário, para chegar à pedreira, na zona rural. (relato de um morador de Barroso (MG), janeiro de 2006).

A figura 5.1, a seguir, mostra o entorno de uma fábrica de cimento em área urbana (SANTI, 2006).



Figura 5.1: fábrica de cimento em área urbana

Fonte: Santi, 2006

5.8 CASO RHODIA

Na primeira semana de maio/2005, homens com macacão branco e caveira preta no peito chegaram à fábrica transportando um resíduo de uma de suas fábricas, vindo da cidade de São Paulo e só foram embora depois que o resíduo desapareceu no forno. Depois disso, voltaram mais uma vez em 2005 (relato de um morador de Barroso, MG, janeiro de 2006) (SANTI, 2006).

5.9 PERGUNTAS REALIZADAS POR MORADORES DE BARROSO PRESENTES NO 1º SEMINÁRIO MINEIRO SOBRE CO-INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS, REALIZADO EM FEVEREIRO DE 2006 (SANTI, 2006).

“Quero saber sobre um cheiro ruim que vem pela cidade, principalmente à noite, que irrita os olhos, o nariz e a garganta. Pode ser prejudicial à saúde? Até as verduras da horta ficam esbranquiçadas, será, porquê?”

“Se temos um número de indústrias reduzido, o governo não deveria criar um meio de fiscalização periódica ou permanente quanto à possibilidade da poluição constante da indústria? A população não dispõe de recursos capazes de fazê-la e, às vezes, se sente prejudicada, sem poder se defender contra o poder econômico.”

“Os resíduos são perigosos apenas na queima ou existe risco de contaminação pelo resíduo cru?”

“Considerando que o elevado número de viagens por dia dos caminhões que transportam material de risco na área urbana de Barroso, MG implica em elevado risco para a população local: como tornar de conhecimento de toda a população os riscos conseqüentes desse tipo de transporte?”

“Qual a verdadeira relação entre os resíduos sólidos e a população do entorno das fontes poluentes, tendo em vista o grande número de casos de doenças respiratórias e o elevado número de casos de câncer?”

“Qual a possibilidade de Barroso receber uma percentagem do dinheiro recebido pela HOLCIM pela queima de resíduos químicos provenientes de outras indústrias?”

6 FASE EXPERIMENTAL

Os testes experimentais com corpos-de-prova representativos de cimento confeccionados de cimento branco, visaram demonstrar a presença, de elementos contaminantes, como os metais pesados, em cimentos produzidos a partir da queima de resíduos industriais e, propor uma metodologia para determinação dos teores desses elementos, quando presentes na matriz cimento.

Os experimentos específicos para as borrachas butadieno/estireno e butadieno/acrilonitrila, destinaram-se a estimar os teores de enxofre e, possivelmente arsênio, que, normalmente, podem estar presentes nos pneus.

Ambos os experimentos vêm ilustrar e enriquecer a proposta inovadora desse estudo, no que diz respeito aos riscos ambientais que se somam à produção de cimento a partir da utilização de resíduos industriais em fornos de clínquer.

Pretende-se, também, alertar aos educadores da área ambiental, da necessidade da inclusão desses tipos de experimentos em suas disciplinas ambientais, de forma a tornar a educação ambiental mais esclarecedora, fazendo com que os alunos fiquem mais conscientes da real situação do planeta em termos ambientais em função das rotas tecnológicas, atualmente empregadas.

6.1 CONTAMINAÇÃO DO CIMENTO POR COMPOSTOS METÁLICOS (SAIS)

6.1.1 Objetivo

Essa primeira fase de experimentos objetivou a avaliação dos teores de certos metais possivelmente presentes na matriz cimento, tendo sido escolhidos os contaminantes cobre, cromo, cádmio e níquel, respectivamente, representados sob a forma de seus sais, podendo ser encontrados nos processos de produção de cimento, principalmente quando são utilizados resíduos industriais como combustíveis e no co-processamento e/ou co-incineração.

6.1.2 Metodologia Experimental

Rota experimental

A figura 6.1, a seguir, apresenta um diagrama de blocos esquematizando a rota experimental desenvolvida nessa primeira fase de experimentos.

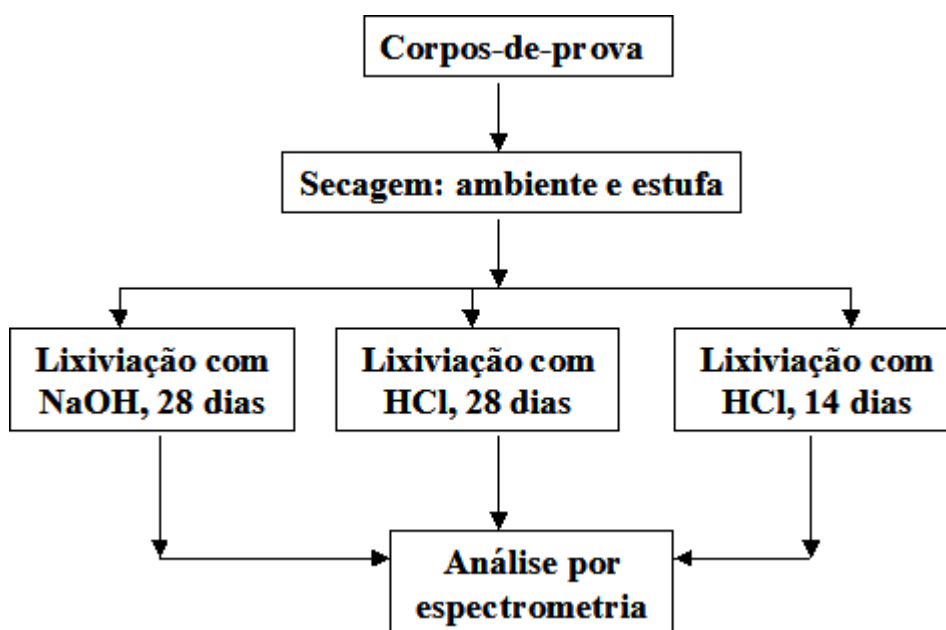


Figura 6.1: rota experimental: 1ª fase de experimentos

6.1.3 Preparação dos Corpos-de-prova

Os corpos-de-prova foram preparados a partir de cimento branco, normalmente isento dos contaminantes acima mencionados, em formas descartáveis, no laboratório de materiais.

Pesaram aproximadamente 50g e, em forma cônica, com aproximadamente 5,0 cm de diâmetro (maior) e 3,0 cm de diâmetro (menor) e, 4,0 cm de altura, conforme mostra a figura 6.2, a seguir:



Figura 6.2: corpos-de-prova de cimento branco

A figura 6.3, a seguir, apresenta os corpos-de-prova em recipientes onde ocorreu a operação de lixiviação em soluções de hidróxido de sódio (0,1mg/L) e ácido clorídrico (0,1mg/L).



Figura 6.3: corpos-de-prova em recipientes de lixiviação

6.1.4 Condições dos Experimentos de Lixiviação

Primeiramente, foram feitas impregnações dos corpos-de-prova, com soluções de sulfato de cobre, cromato de potássio, cloreto de cádmio e cloreto de níquel, em condições de temperatura e pressão ambientais normais (temp.aprox. de 25°C e pressão de 1 atm).

Depois, os corpos-de-prova, completamente secos em estufa de laboratório, a temperaturas de até 120°C, foram submetidos às soluções lixiviadoras de hidróxido de sódio 0,1 mg/L e ácido clorídrico 0,1 mg/L, em recipientes de 200 mL, sem agitação, completamente encobertos pela solução. Os tempos de ensaio foram de 14 dias para oito corpos-de-prova (ácido clorídrico 0,1 mg/L) e, de 28 dias, para oito corpos-de-prova com ácido clorídrico 0,1mg/L e, quatro corpos-de-prova com hidróxido de sódio 0,1 mg/L, respectivamente, conforme é habitual nesses procedimentos.

A figura 6.4, a seguir, demonstra os corpos-de-prova secando em estufa à temperatura de 120°C.



Figura 6.4: corpos-de-prova secando em estufa de laboratório

A tabela 6.1, a seguir, apresenta as condições de preparo dos corpos-de-prova de cimento branco utilizados nos experimentos de lixiviação de metais pesados. Os valores de pH para as soluções lixiviadoras de ácido clorídrico 0,1 mg/L foram corrigidos para pH 4-5, pois, segundo literatura consultada, é mais difícil a lixiviação de metais pesados da matriz

cimento em soluções lixiviadoras com valores de pH entre 6 e 9, sendo, este procedimento de correção, normalmente utilizado. O pH da solução lixiviadora de hidróxido de sódio 0,1 mg/L permaneceu em torno de 12 para os testes efetuados com a mesma.

Tabela 6.1: Preparação dos Corpos-de-prova Utilizados nos Testes de Lixiviação

Identificação da amostra	Peso de amostra (cimento branco, água e sal) (g)	Peso de sal (g)	% em peso de cátion em cada corpo-de-prova a ser lixiviado
Cim-Cu-1	32,8211	1,0650	0,83
Cim-Cu-2	34,9363	0,9467	0,69
Cim-Cu-3	36,3958	1,0085	0,70
Cim-Cu-4	25,9146	1,0300	1,02
Cim-Cu-5	36,2701	1,1353	0,80
Cim-Cr-1	47,6476	1,0087	0,57
Cim-Cr-2	37,8840	1,3355	0,94
Cim-Cr-3	20,8893	0,9890	1,26
Cim-Cr-4	38,6202	0,9933	0,69
Cim-Cr-5	49,5475	1,0137	0,55
Cim-Cd-1	28,3749	0,9945	1,41
Cim-Cd-2	36,1086	0,9541	1,06
Cim-Cd-3	36,6109	1,0417	1,14
Cim-Cd-4	36,3104	1,0447	1,16
Cim-Cd-5	37,3635	0,9899	1,07
Cim-Ni-1	46,8711	1,2996	0,78
Cim-Ni-2	47,4513	1,0354	0,62
Cim-Ni-3	29,9760	1,0740	1,01
Cim-Ni-4	43,6820	1,0909	0,70
Cim-Ni-5	49,4825	0,9512	0,54

6.1.5 ANÁLISES DOS TEORES DE ÍONS METÁLICOS PRESENTES NA LIXIVIAÇÃO

Foram realizadas análises do material lixiviado, por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), a fim de quantificar os contaminantes cobre, cromo, cádmio e níquel nos corpos-de-prova de cimento branco.

6.1.6 Descrição do equipamento:

A figura 6.5, a seguir, apresenta o espectrômetro de emissão ótica com fonte de plasma de argônio acoplado, marca Jobin Yvon, modelo Ultima 2, instalado no laboratório 108 do Instituto de Química (Universidade Federal Fluminense-UFF).

O equipamento é composto pelas seguintes partes principais:

- Amostrador automático;

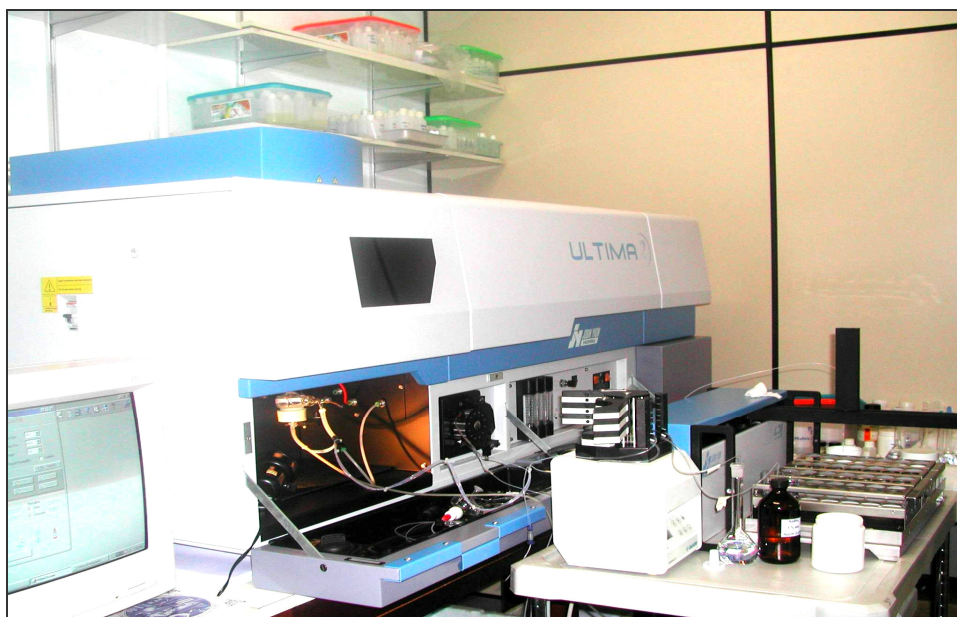


Figura 6.5: espectrômetro de emissão ótica com fonte de plasma de argônio indutivamente acoplado

O equipamento é composto pelas seguintes partes principais:

- Amostrador automático;
- Bombas Peristálticas para levar a amostra ao equipamento;
- Introduutor de gás (argônio);
- Nebulizador (transforma a amostra em aerosol);
- Câmara Ciclônica onde é formado o plasma, em presença do gás argônio;
- Gerador de rádio frequência para a formação do plasma;

- •Bobina indutora de campo magnético oscilante com linhas de força orientadas axialmente dentro de um tubo, formando elipses fechadas;
- •Espectrômetro leitor de comprimentos de luz;
- •Célula fotomultiplicadora para converter em corrente;
- •Placa de conexão a um computador para leitura em programas do equipamento, após uma calibração do equipamento para os elementos que se pretende analisar.

6.1.7 Método de Análise Empregado

O método de análise foi desenvolvido ao longo dos experimentos, pois a calibração do equipamento descrito acima, é diferente para cada elemento a ser analisado.

De modo sucinto, o método analítico de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, se destaca por ser uma técnica de grande precisão e exatidão, com capacidade de analisar simultaneamente elementos em faixas de concentrações muito diferentes. A Emissão Óptica com Plasma é uma técnica analítica moderna e eficaz para determinação de metais e outros elementos nas mais diversas amostras ambientais devido à alta sensibilidade (ppb a ppm) e seletividade alcançada, o que a torna imprescindível nos diversos laboratórios químicos.

Seu princípio fundamental consiste na excitação dos elementos a serem determinados pelo plasma indutivo de argônio.

A formação do plasma ocorre na tocha, a qual é constituída de três tubos de quartzo concêntricos, pelo interior dos quais flui argônio. Ao redor do extremo superior da tocha localiza-se uma bobina de indução (resfriada a água), em forma de espiral.

A energia necessária para a criação do plasma é produzida por um gerador de rádio frequência. A fonte de rádio frequência fornece corrente elétrica que circula pelos espirais da bobina, induzindo um campo magnético oscilante com linhas de força orientadas axialmente dentro do tubo, formando elipses fechadas conforme a figura 6.6, a seguir.

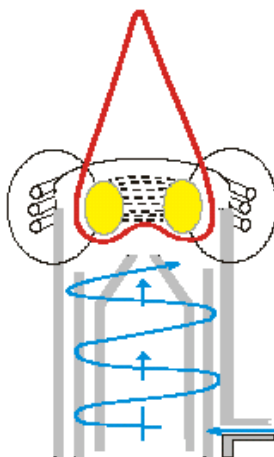


Figura 6.6: tubo e bobina indutora de campo magnético

O campo magnético induzido acelera os elétrons, os quais fluem em trajetórias anulares dentro da tocha, produzindo ionização por colisão, iniciando reação em cadeia com transferência energética, que produz aquecimento.

As amostras introduzidas no plasma estão no estado líquido na forma de um aerossol ou em finas partículas em suspensão num líquido. O diâmetro das partículas não pode exceder $5\ \mu$.

A amostra nebulizada é transferida para o plasma de argônio. Assim sendo, substâncias presentes são decompostas em átomos livres de íons e, nas condições do plasma, estes são excitados. A excitação ocorre sob uma temperatura de até 10.000 K (plasma de argônio). A intensidade da luz é emitida quando os átomos ou íons excitados retornam aos níveis de energia mais baixos e, são medidos. Cada elemento emite luz em comprimentos de onda característicos e estas linhas de emissão podem ser usadas para análise quantitativa depois de uma calibração (SKOOG et al, 2002).

Instrumento – ICP OES

Um espectrômetro de emissão é composto de quatro partes principais:

- ❖ Um Sistema de Introdução de Amostras que leva a amostra até o plasma.
- ❖ Um Gerador de Rádio Frequência que leva energia para o plasma.

- ❖ Um Sistema Ótico que analisa o espectro emitido pelo plasma.
- ❖ Um Sistema de Tratamento de Sinal que permite a análise quantitativa e qualitativa da luz emitida.

Operação do ICP – procedimentos

Otimização do sistema de controle do plasma: (i) programa de controle de gás (gás do plasma, sheath gás, gás auxiliar), (ii) controle do fluxo e pressão do nebulizador, (iii) programa de controle da bomba peristáltica e, (iv) potência do equipamento.

Método de análise: O método é criado de acordo com o tipo de amostra a ser analisada. Assim, as faixas de concentração da curva padrão de cada elemento, as linhas de trabalho, tempo de integração, razão do sinal/background são critérios que devem ser otimizados de acordo com o perfil do sinal do elemento. As Figuras 6.7 e 6.8, a seguir, mostram alguns parâmetros otimizados para um método de determinação de metais em sedimento.

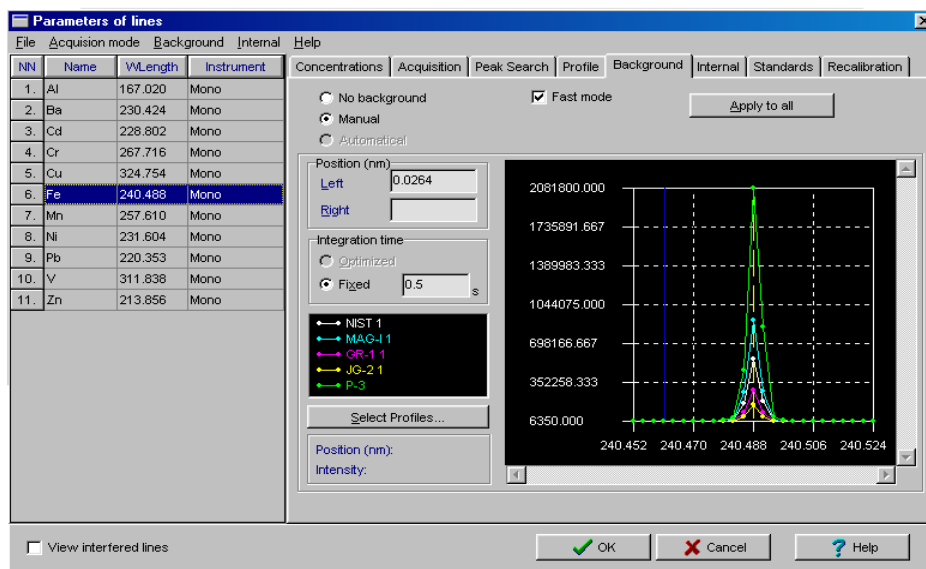


Figura 6.7: superposição de perfis para estimar a concentração do elemento a ser determinado

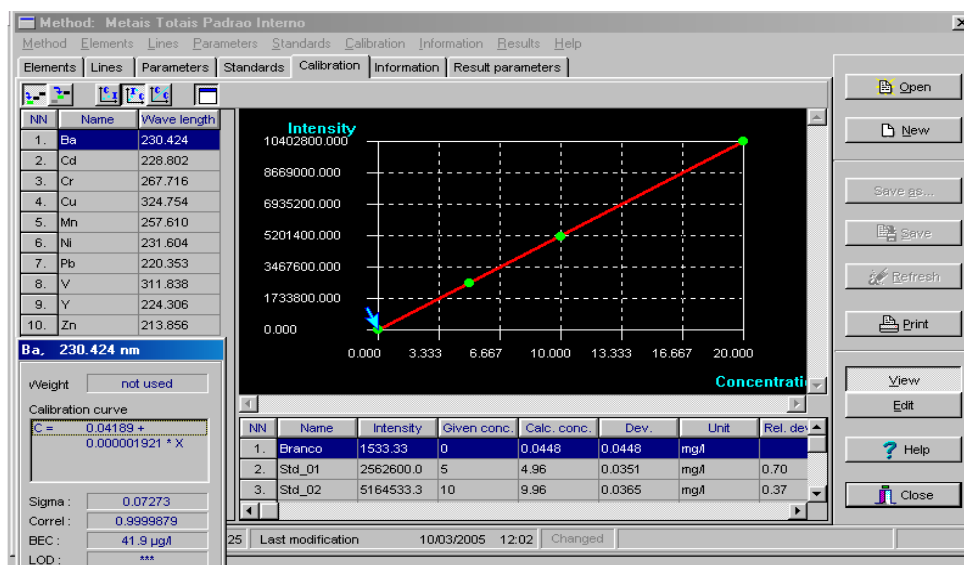


Figura 6.8: curva de calibração

Análise: para cada sequência de análise o programa possibilita colocar os valores da massa, volume, diluição, adição de padrão e subtração do branco, possibilitando que o fator de correção seja realizado automaticamente.

A figura 6.9, a seguir, demonstra o espectro em tempo real de análise para os elementos a serem analisados.

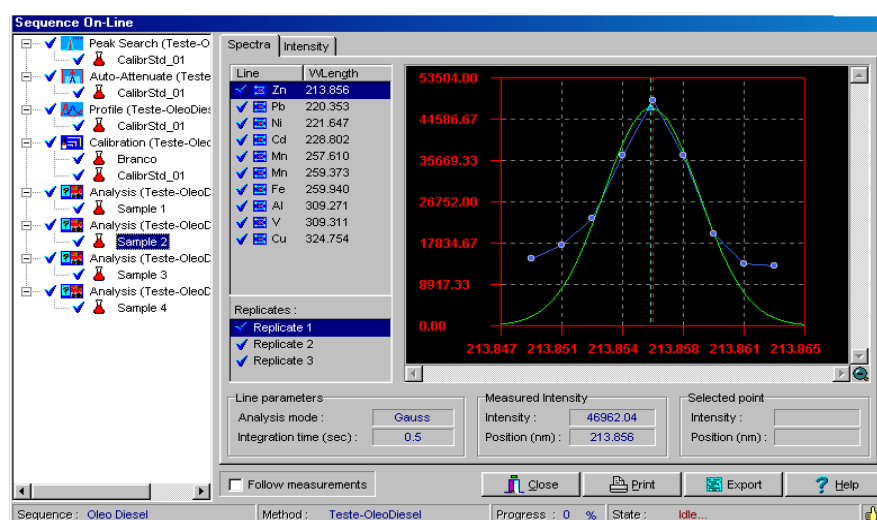


Figura 6.9: aquisição do espectro mostrado em tempo real de análise

6.1.8 RESULTADOS DAS ANÁLISES DOS ÍONS METÁLICOS NOS CORPOS-DE-PROVA

Essas análises são comumente realizadas para demonstrar a possibilidade da lixiviação de certos contaminantes, como os compostos de metais, para o ambiente, quando esses se encontram presentes no cimento. O número de amostras analisadas foi em número de vinte para corpos-de-prova impregnados por sulfato de cobre, cromato de potássio, cloreto de cádmio e cloreto de níquel, respectivamente, em tempos de cura de 28 dias (com solução 0,1mg/L de hidróxido de sódio) e, 14 e 28 dias (com solução 0,1 mg/L de ácido clorídrico).

É importante ressaltar, que esse tipo de análise pode ser efetuado para qualquer elemento tóxico, como os metais, possivelmente presentes na matriz clínquer/cimento, embora o presente trabalho, queira não somente demonstrar, de forma inovadora, a possibilidade da inclusão desses procedimentos na grade curricular do egresso de Engenharia, como apresentar, de forma clara, que certos tipos de controles podem ser efetuados, sem grandes complicações, no que tange às normas e legislação pertinentes ao processo de fabricação do cimento. As tabelas 6.2, 6.3, 6.4 e 6.5, a seguir, apresentam os resultados para os teores de íons Cu^{2+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} encontrados nos testes de lixiviação.

Tabela 6.2: Resultados das Análises para os Íons Cu^{2+}

Amostra	% peso de íons Cu^{2+}	Teor de íons Cu^{2+} no lixiviado	Tempo de Cura	Tipo de lixiviação
CIM-Cu-1	0,83	0,06	28	NaOH 0,1mg/L
CIM-Cu-2	0,69	0,02	14	HCl 0,1mg/L
CIM-Cu-3	0,70	0,12	14	HCl 0,1mg/L
CIM-Cu-4	1,02	0,03	28	HCl 0,1mg/L
CIM-Cu-5	0,80	0,03	28	HCl 0,1mg/L

Tabela 6.3: Resultados das Análises para os Íons Cr^{6+}

Amostra	% em peso de íons Cr^{6+}	Teor de íons Cr^{6+} no lixiviado	Tempo de cura (dias)	Tipo de lixiviação
CIM-Cr-1	0,57	288	28	NaOH 0,1mg/L
CIM-Cr-2	0,94	232	14	HCl 0,1mg/L
CIM-Cr-3	1,26	25	14	HCl 0,1mg/L
CIM-Cr-4	0,69	72	28	HCl 0,1mg/L
CIM-Cr-5	0,55	61	28	HCl 0,1mg/L

Tabela 6.4: Resultados das Análises para os Íons Cd^{2+}

Amostra	% em peso de íons Cd^{2+}	Teor de íons Cd^{2+} no lixiviado (ppm)	Tempo de cura (dias)	Tipo de lixiviação
CIM-Cd-1	1,41	0,001	28	NaOH 0,1mg/L
CIM-Cd-2	1,06	0,002	14	HCl 0,1mg/L
CIM-Cd-3	1,14	0,004	14	HCl 0,1mg/L
CIM-Cd-4	1,16	0,001	28	HCl 0,1mg/L
CIM-Cd-5	1,07	0,002	28	HCl 0,1mg/L

Tabela 6.5: Resultados das Análises para os Íons Ni^{2+}

Amostra	% em peso de íons Ni^{2+}	Teor de íons Ni^{2+} no lixiviado	Tempo de cura (dias)	Tipo de lixiviação
CIM-Ni-1	0,78	0,002	28	NaOH 0,1mg/L
CIM-Ni-2	0,62	0,006	14	HCl 0,1mg/L
CIM-Ni-3	1,01	0,022	14	HCl 0,1mg/L
CIM-Ni-4	0,70	0,004	28	HCl 0,1mg/L
CIM-Ni-5	0,54	0,005	28	HCl 0,1mg/L

6.2 CONTAMINAÇÃO PROVOCADA POR ENXOFRE/ARSÊNIO NA QUEIMA DE PNEUS INSERVÍVEIS

6.2.1 Objetivo

Essa fase experimental do estudo, teve, como objetivo, analisar teores de enxofre e arsênio, sob a forma de óxidos voláteis, respectivamente, em amostras de borrachas

butadieno/estireno (SBR1502) e butadieno/acrilonitrila (NBR3350) contaminadas, pois os pneus inservíveis utilizados para queima em fornos de clínquer, tendem a apresentar o enxofre em sua composição. Podem, também, apresentar contaminação por arsênio dependendo da origem do enxofre utilizado na vulcanização dos pneus. Assim, ao serem queimados, o enxofre e o arsênio saem com os gases da queima do forno na forma de óxidos, como SO_x e $\text{As}_2\text{O}_3/\text{As}_2\text{O}_5$ para a atmosfera, tornando-se poluentes altamente tóxicos e perigosos à saúde humana, bem como, prejudiciais ao meio ambiente.

Outro aspecto da escolha da análise quantitativa de enxofre nas raspas de borracha butadieno, reside no fato de que, junto ao enxofre, temos normalmente outro elemento, o arsênio, bastante tóxico e que, em certos teores, é letal. A ciência química demonstra a grande afinidade de elementos enxofre e arsênio, pois, se apresentam juntos na grande maioria dos processos e, a sociedade há de se tornar alerta a mais essa possibilidade, não negligenciando seus riscos.

As simulações foram realizadas com borracha butadieno/estireno e butadieno/acrilonitrila, trituradas sob a forma de raspas, como são normalmente utilizados os pneus inservíveis na queima em fornos de clínquer, a fim de facilitar a incineração e adaptação dos fornos a sua queima.

Esses testes procuraram, da forma mais real possível, representar as condições de operação de um forno de clínquer de uma planta de produção de cimento. Em situações reais, o esquema básico de um forno pode ser representado assim, como na figura 6.10, a seguir:



Figura 6.10: esquema básico de um forno de clínquer para queima de resíduos

Dessa forma, é apresentada, a seguir, no item 6.2.2, a metodologia experimental adotada, visando retratar da melhor forma possível, o funcionamento de um forno de clínquer

de uma unidade cimenteira que incinera pneus inservíveis contaminados com enxofre e/ou arsênio.

6.2.2 Metodologia Experimental

Rota Experimental

A figura 6.11, a seguir, apresenta a rota experimental para essa fase de experimentos.

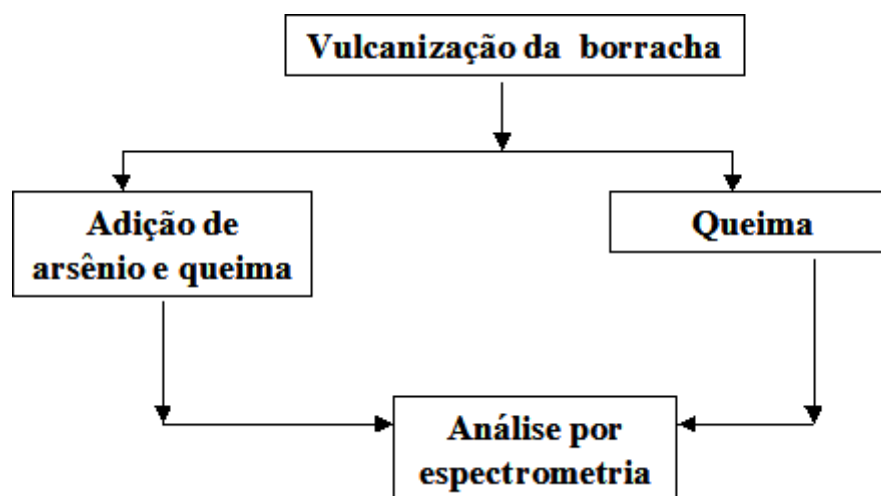


Figura 6.11: rota experimental para a queima de borracha vulcanizada contaminada ou não com arsênio

6.2.3 Preparação dos Corpos-de-prova

Os corpos-de-prova, representativos de pneus, foram preparados através da mistura de raspas de borrachas butadieno/estireno (SBR 1502) e butadieno/acrilonitrila (NBR 3350) com enxofre e/ou arsênio. Em primeiro lugar, foi efetuada a vulcanização das borrachas SBR 1502 e NBR 3350 e, depois, a contaminação de amostras dos dois tipos de borracha com arsênio, antes da realização da queima. A vulcanização foi efetuada em becher de 50mL, aquecido em chapa metálica até a temperatura de 120°C, durante o período de 40 a 60 min. A quantidade de borracha utilizada para os corpos-de-prova foi de 0,9g a 1,5g, incluindo o enxofre e o arsênio, quando presente. Os ensaios foram realizados em capela para exaustão dos gases gerados.

A tabela 6.6, a seguir, apresenta as quantidades de borracha e enxofre utilizadas na vulcanização das amostras de borrachas, utilizadas nos experimentos de queima.

Tabela 6.6: Vulcanização das Borrachas Utilizadas nos Testes de Queima

Amostra	Massa de raspas de borracha(g)	Massa de enxofre elementar(g)	Massa total de amostra(g)
SBR 1502 vulcanizada	4,9832	0,6245	5,6077
NBR 3350 vulcanizada	4,9827	0,8421	5,8248

6.2.4 Condições Experimentais

Como, não necessariamente, o enxofre adicionado à borracha utilizada na fabricação dos pneus tem algum teor de arsênio como contaminante, foram feitas duas corridas experimentais: uma, para as raspas de butadieno/estireno e butadieno/acrilonitrila, após a vulcanização, ou seja, com somente adição de enxofre e, outra, com as borrachas vulcanizadas e adição de arsênio.

A tabela 6.7, a seguir, apresenta as quantidades de borrachas vulcanizadas empregadas nos experimentos de queima, bem como as quantidades de arsênio adicionados, quando foi o caso.

Tabela 6.7: Contaminação das Amostras de Borracha Vulcanizada com Arsênio

Amostra	Massa de raspas de borracha vulcanizada(g)	% de arsênio
SBR 1502 - II	0,9207	4,46
NBR 3350 - II	0,9855	16,65

A seguir, são apresentados os ensaios termogravimétricos realizados nas amostras de borracha vulcanizada, visando demonstrar o comportamento das mesmas frente à faixa inicial de deformação devido à queima.

As raspas de borracha vulcanizada com massa de 30mg são introduzidas em reator, que sofre aquecimento controlado até 1000°C, na taxa de aquecimento de temperatura de 10°C/min e atmosfera de hélio e oxigênio de 30cm³/min.

As figuras 6.12 e 6.13, a seguir, mostram a formação de CO (monóxido de carbono) em função da temperatura. A faixa de maior deformação ocorre em 400-500°C. Este é o ponto onde as experiências de queima se realizaram.

Os gráficos das transformações mássicas com a temperatura das respectivas borrachas, gerados em espectrômetro de massa, são apresentados a seguir:

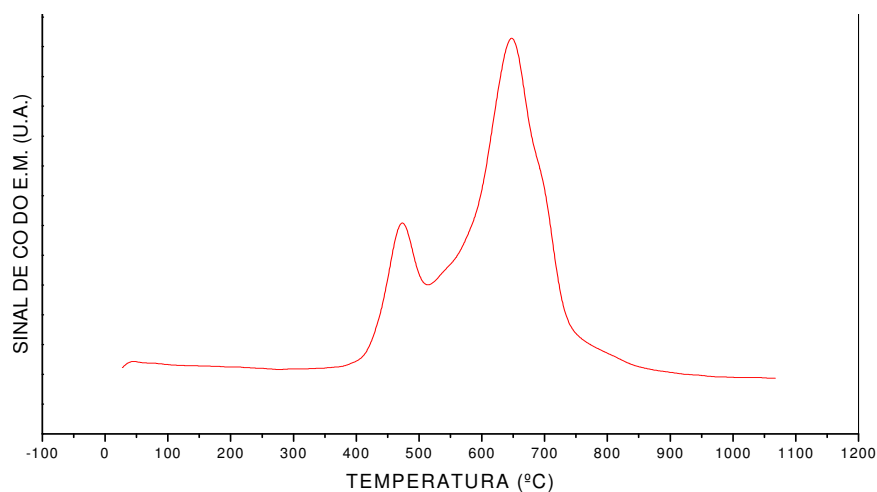


Figura 6.12: análise termogravimétrica para SBR 1502 vulcanizada em espectrômetro de massa

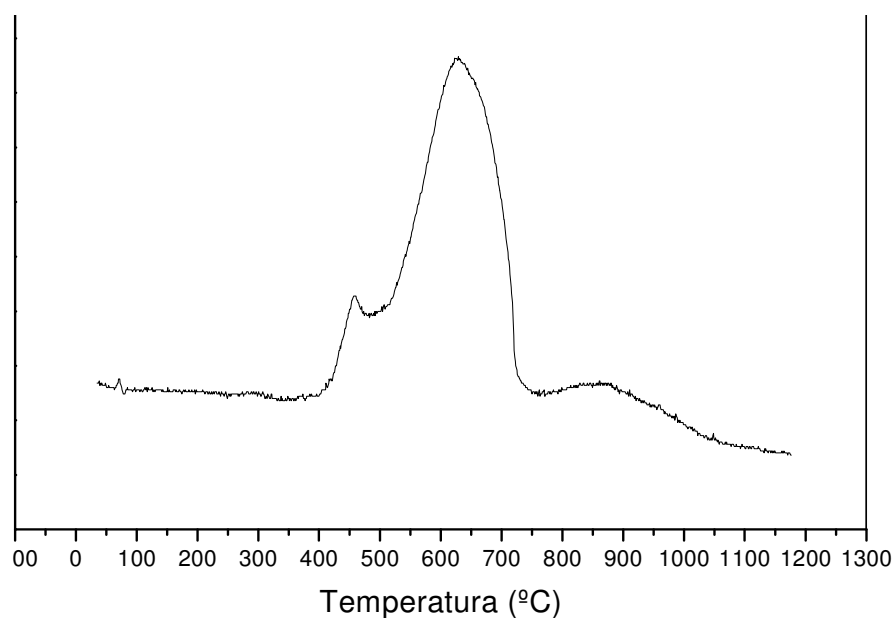


Figura 6.13: análise termogravimétrica para NBR 3350 vulcanizada em espectrômetro de massa

A figura 6.14, a seguir, demonstra o equipamento utilizado para realização da queima das borrachas contaminadas com enxofre e/ou enxofre e arsênio.

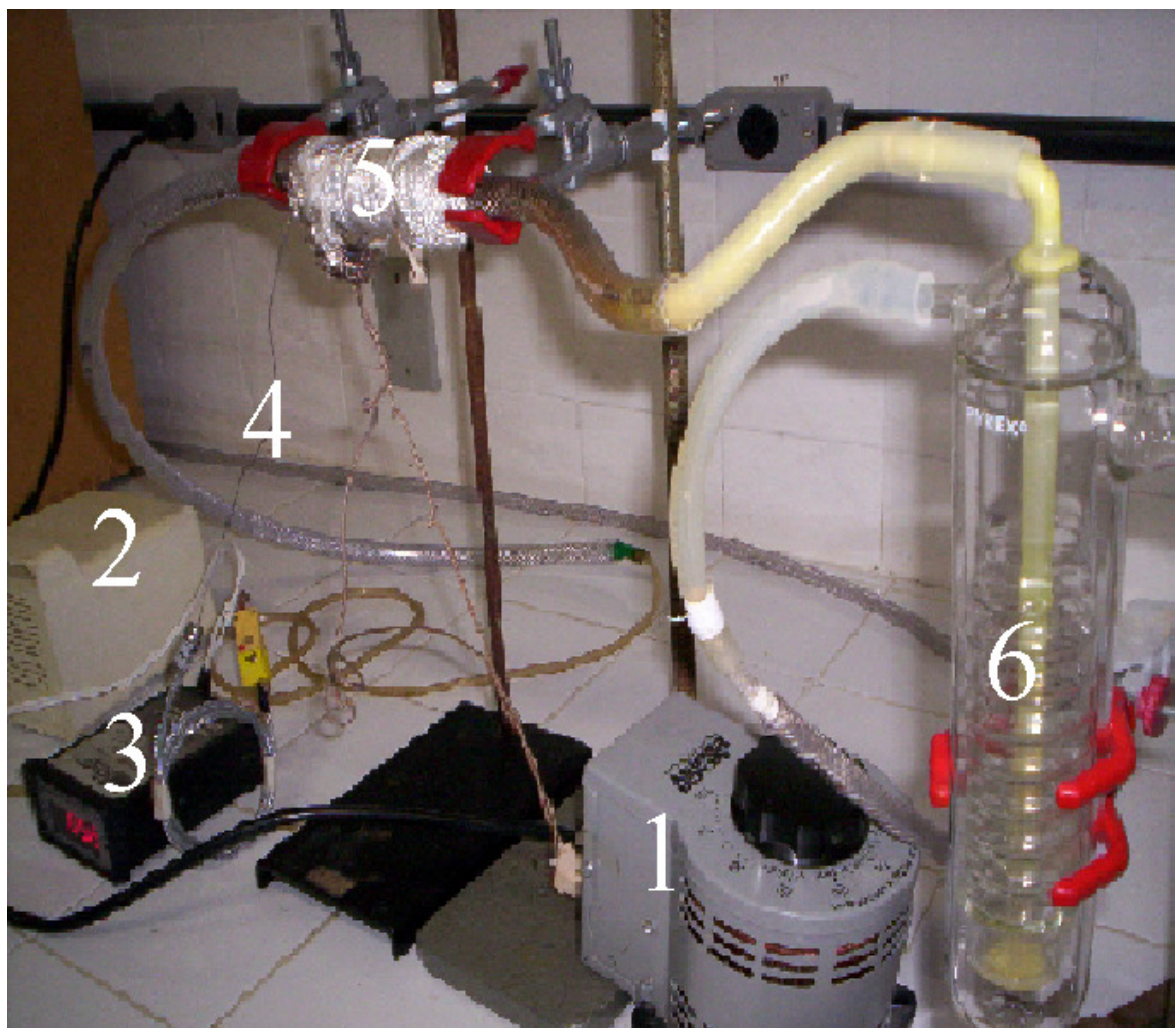
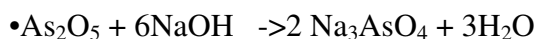
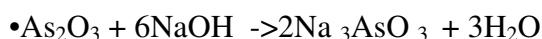
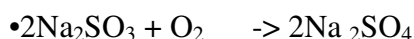
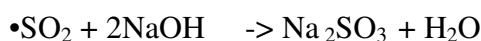
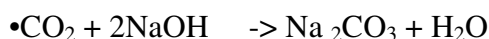


Figura 6.14 – aparelhagem utilizada para queima das raspas de borracha

- 1- Variac
- 2- Nebulizador
- 3- Indicador de temperatura
- 4- Termopar
- 5- Manta de aquecimento
- 6- Frasco contendo solução de hidróxido de sódio

A parte experimental de queima das borrachas vulcanizadas para a determinação de SO_x e $\text{As}_2\text{O}_3/\text{As}_2\text{O}_5$, pode ser vista na figura 6.14. Consta, essencialmente, de tubo de quartzo de 17 cm de comprimento por 1,0 cm de diâmetro. Na extremidade, é conectado um soprador de ar de modo a fluir uma manta de ar sobre a superfície da borracha, com temperatura de 400°C , gerada por manta de aquecimento, acarretando, conseqüentemente, a queima e a formação de SO_x e $\text{As}_2\text{O}_3/\text{As}_2\text{O}_5$. O tubo de saída, conectado na outra extremidade do tubo de quartzo, foi mergulhado em solução de hidróxido de sódio 0,1 mg/L em vidraria com somente um vent de saída. As reações químicas são as seguintes:



As amostras de hidróxido de sódio, contendo esses compostos, foram colocadas em frascos apropriados e, submetidas, posteriormente, à análise por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma de argônio, no laboratório 108 do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense, para detecção dos teores de enxofre e arsênio, conforme procedimento para as análises do item de lixiviação.

Não foi objetivo quantificar as formas SO_2/SO_3 , e nem $\text{As}_2\text{O}_3/\text{As}_2\text{O}_5$, e sim, quantificar em enxofre total e arsênio total, presentes nas formas de seus respectivos óxidos.

6.2.5 Análises dos Teores de Enxofre e Arsênio nas Amostras dos Testes de Queima das Borrachas

As análises para determinação de enxofre e arsênio nas amostras provenientes dos experimentos de queima das borrachas, tiveram procedimento em equipamento apropriado

para determinação de teores desses tipos de elementos, bem abaixo dos normalmente encontrados em procedimentos usuais, garantindo alta precisão dos resultados.

A descrição do equipamento encontra-se no item das análises de lixiviação e, o método analítico, também, foi desenvolvido ao longo dos experimentos, embora a descrição geral da metodologia empregada em ambos os casos esteja descrita no item de experimentos de lixiviação.

6.2.6 Resultados das Análises para os Teores de Enxofre e Arsênio Encontrados nos Testes de Queima das Borrachas

Os resultados das análises para os teores de enxofre e arsênio, quando foi o caso, nas amostras de borracha butadieno/estireno e butadieno/acrilonitrila são apresentados nas tabelas 6.8 e 6.9, a seguir:

Tabela 6.8: Resultados das Análises para os Teores de Enxofre nos Experimentos de Queima de Borrachas Vulcanizadas

Amostra	% em peso de enxofre elementar (inicial)	Teores de enxofre (ppm)	Teor de enxofre sob a forma de SO ₂ (ppm)
SBR 1502-01	11,13	890	1780
NBR 3350-01	14,45	334	668

Tabela 6.9: Resultados das Análises para os Teores de Enxofre e Arsênio nos Experimentos de Queima das Amostras de Borrachas Vulcanizadas Contaminadas com Arsênio

Amostra	% em peso de enxofre (inicial)	% em peso de arsênio (inicial)	Teor de enxofre na solução de NaOH (ppm)	Teor de enxofre sob a forma de SO ₂ (ppm)	Teor de arsênio na solução de NaOH (ppm)	Teor de arsênio sob a forma de As ₂ O ₃ (ppm)
SBR 1502-02	11,13	4,46	755	1510	62	164
NBR 3350-02	14,45	16,65	8725	17450	264	698

Durante a queima de pneus é possível existir o arsênio sob a forma de As_2O_3 e As_2O_5 , entretanto, nas condições de queima, acredita-se na formação de As_2O_5 principalmente em condições pouco oxidantes. Entretanto, também é possível que parte do As_2O_3 se transforme em As_2O_5 .

6.3 ANÁLISE CRÍTICA DOS RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS

A análise crítica dos resultados dos experimentos, acima realizados, resume-se em:

- a probabilidade de serem lixiviados elementos tóxicos, como os metais provenientes da queima de resíduos na incineração/co-incineração em unidades de cimento, sob a forma de seus sais, e que, porventura, venham estar agregados ao cimento produzido nessas condições, pode ocorrer e, é um ponto importante a ser discutido e questionado pelos órgãos de fiscalização responsáveis pela especificação do cimento;
- segundo Slood(1998), a lixiabilidade de produtos estabilizados com cimento é fortemente influenciada pela alcalinidade da matriz e, a maioria dos íons têm lixiviação mínima na faixa de pH 6 a 9. Este foi o caso dos experimentos deste estudo (pH 10-12), face à alta alcalinidade dos componentes da matriz cimento, embora, ajustes do pH da solução lixiviadora, com ácido clorídrico concentrado, tenham sido realizados com frequência;
- há de se levar em conta a maior concentração de cromo nas soluções lixiviadoras, pois, sendo o cromo altamente solúvel, existe uma maior probabilidade de ser agregado à solução lixiviadora e, além disso, foi o único metal pesado, incorporado à matriz cimento, na forma de anion e não, de cátion;
- segundo Shih et al (2005), testes de lixiviação para esses mesmos elementos, acusaram resultados bastante semelhantes, indicando, também, uma maior concentração para os elementos cobre e cromo nas análises efetuadas na solução de lixiviação;

- observou-se, nos testes de lixiviação deste estudo, que tanto em relação ao tempo de imersão das amostras, quanto ao tipo de lixiviação, ou seja, em presença de ácido ou base, que não houve influência destes parâmetros em relação aos resultados dos teores de íons nas respectivas soluções lixiviadoras;
- estes resultados podem ser observados para todos os íons estudados nessa pesquisa;
- outro parâmetro, que pode ser observado, diz respeito ao teor de íons contaminantes, pois, independente da quantidade impregnada à matriz cimento, não necessariamente, foi detectado um teor de íons na solução lixiviada condizente com o inicial, ou seja, maior quantidade impregnada, maior lixiviação dos íons;
- o fato de não se ter controle quantitativo do que possa vir estar impregnado na matriz cimento, ou seja, se menores ou maiores teores de determinado contaminante e, que este possa, independente de sua concentração, vir a ser lixiviado para o meio ambiente, é fato que deve ser computado e passível de investigação pelas autoridades competentes do assunto;
- os testes de lixiviação deste estudo foram realizados a partir de uma técnica desenvolvida pela autora, que utilizou uma lixiviação de forma estática, embora, fossem interessantes corridas experimentais utilizando aparelhos Soxhlet com o intuito de comparar resultados com a lixiviação de forma dinâmica;
- quanto aos experimentos da queima de borrachas, em presença ou não de arsênio, pode-se concluir que, ao se incinerar pneus em fornos de cimenteiras, a liberação de enxofre na forma de seus óxidos (SO_x), para a atmosfera, é bastante acentuada e, ocorre a temperaturas bem abaixo das temperaturas, normalmente praticadas, em fornos de unidades cimenteiras;
- a forma SO_x se refere à formação de SO_2 e SO_3 e, a relação entre a possível formação desses dois óxidos é da ordem de 9:1;

- a mesma observação pode ser aplicada para o elemento arsênio, quando presente, como contaminante do enxofre, na vulcanização dos pneus, sendo liberado para a atmosfera, quando incinerado nos fornos, sob a forma de As_2O_3 / As_2O_5 ;
- foi constatado nas corridas de queima de borrachas vulcanizadas que, para os teores de arsênio, quanto mais alta a concentração inicial do mesmo na borracha, maior sua liberação durante à queima;
- o mesmo foi constatado para o enxofre presente nas amostras de borrachas contaminadas com ambos contaminantes (enxofre e arsênio), com exceção da amostra NBR 3350-01;
- o ensaio termogravimétrico mostrou que a borracha vulcanizada deve ser queimada na faixa de temperaturas de 400-500°C;
- no âmbito da educação ambiental, esses experimentos, de simples execução, mostraram-se factíveis de serem implantados em disciplinas ambientais, no intuito de melhor esclarecer as informações teóricas, a eles atrelados.

7 VISÃO SOB O PRISMA DA EDUCAÇÃO AMBIENTAL

Anteriormente, os seres humanos mantinham com o meio ambiente uma relação para sua sobrevivência. O conhecimento ambiental resumia-se, também, na proteção contra as reações da natureza e o aproveitamento de suas riquezas.

Com o passar do tempo, a relação entre o homem e a natureza ultrapassou a questão da sobrevivência. Com a evolução da civilização humana, a natureza começou a ocupar uma posição de subserviência em relação à humanidade.

A curiosidade das pessoas, em relação ao meio ambiente, tornou-se uma ciência prática de extração de recursos, tratando a natureza como algo inferior à humanidade.

Mais tarde, a educação ambiental formal se institucionalizou através das escolas, passando a fazer parte de muitos programas de disciplinas, especialmente nas de ciências. Era esperado que essas disciplinas compusessem uma idéia de funcionamento da relação homem/natureza de uma forma proveitosa. Porém, as informações necessárias de serem compreendidas nas diversas disciplinas, fizeram com que as pessoas se especializassem e, não tivessem uma visão ampla da interação homem-natureza.

Sendo assim, começaram a aparecer problemas ambientais emergentes como, por exemplo, a poluição do ar, dos rios e lagos, ameaçando a vida humana e, de outros seres vivos, na Terra.

Esses problemas derivam, normalmente, de processos ambientais mal direcionados em âmbito regional e global. Dessa forma, tornou-se pouco provável a inclusão dos mesmos nas disciplinas de caráter ambiental. Apenas era abordado o fato da dependência humana dos recursos naturais para sobreviver e, que a natureza não teria como absorver o grande número de agressões ambientais.

Para que os processos ambientais se desenvolvam bem, deve-se estudá-los melhor e, realizar as atividades humanas com mais respeito no que tange aos assuntos relacionados à esfera ambiental.

A sociedade humana passou a olhar a natureza como algo afetado de maneira desastrosa e, que é a sua própria agressora.

Assim, o conhecimento ambiental tornou-se necessário a fim de proteger a natureza e corrigir os erros ecológicos até agora praticados.

7.1 CONCEITOS E EVOLUÇÃO DA EDUCAÇÃO AMBIENTAL

“A educação ambiental é a compreensão da natureza complexa do meio ambiente. É, também, a interpretação da interdependência entre os diversos elementos, que compõem o ambiente, com vistas a utilizar racionalmente os recursos do meio na satisfação material e espiritual da sociedade, no presente e no futuro” (LEÃO & SILVA, 1995).

Os conceitos de educação ambiental devem ser trabalhados de forma a adequá-los ao público alvo e a realidade local. Enquanto processo pedagógico, a educação ambiental abrange uma diversidade enorme de metodologias, enfoques e abordagens, sendo que parece ser mais relevante, o envolvimento dos indivíduos, educadores e, educandos que, devem ser respeitados, em suas características, levando-se em consideração as particularidades do entorno (DIAS, 2004).

No que diz respeito à evolução da educação ambiental, no Brasil foram feitas tentativas voltadas ao meio ambiente, desde a época de D. Pedro II, através do anteprojeto do Código Florestal e da criação do Parque Nacional de Itatiaia, em 1934 (DIAS, 2004).

No contexto mundial, com a invenção da máquina a vapor e sua utilização na produção, veio o período da Revolução Industrial (1780) onde houve grande demanda de consumo de recursos naturais e crescente urbanização, modelo em que vivemos até hoje. Porém, a educação ambiental realizou seus primeiros passos em 1889 através de um escocês Patrick Geddes, considerado como precursor da educação ambiental. Porém, foi somente em 1965, que se adotou o nome educação ambiental na Inglaterra, na Universidade de Keele (DIAS, 2004).

Em 1972, foi realizada a Conferência de Estocolmo que reconheceu ser a educação ambiental um elemento importante para a crise ambiental do planeta.

Como se observa, através do histórico e conceitos para educação ambiental, os autores citados são unânimes em reconhecer a diversidade que envolve os estudos relacionados ao tema ambiental e, que a humanidade demorou a constatar a importância de se abordar um tema tão relevante, completamente relacionado com a sobrevivência humana.

Segundo Reigota (1998), deve-se educar o cidadão para a solução dos problemas ambientais, surgindo então o que se convencionou chamar de educação ambiental. Nessa época, o Brasil adotou uma política contrária, alegando a necessidade de desenvolvimento e, neste mesmo ano, é realizado o primeiro estudo de impacto ambiental voltado para a construção da Usina Hidrelétrica de Sobradinho, na Bahia.

Em 1973, foi criada a Secretaria Especial de Meio Ambiente, SEMA, criada para gestão do meio ambiente (REIGOTA,1998).

No ano de 1975, foi realizado em Belgrado, na Iugoslávia, o encontro internacional de educação ambiental onde é também, elaborada a chamada Carta de Belgrado que alerta que nenhuma nação se desenvolverá às custas de outra. Esse tema foi tratado mais tarde como Desenvolvimento Sustentável (REIGOTA,1998).

Em 1977, a SEMA criou um grupo de trabalho para elaborar um documento sobre a educação ambiental com o objetivo de definir o perfil da educação ambiental no contexto sócio-econômico-educacional brasileiro. Ainda, em outubro de 1977, foi realizado em Tbilisi (Geórgia) a I Conferência Intergovernamental sobre Educação Ambiental, organizada pela UNESCO junto com o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), tida como a continuação da conferência de Estocolmo e do programa de educação ambiental iniciado em Belgrado (REIGOTA,1998).

Em 1984, o acidente em Bhopal, na Índia e, o de Chernobyl, na Ucrânia, em 1986, entre outros acidentes, aceleraram a criação dessas políticas ambientais. Foi realizado em 1986, o I Curso de Especialização em Educação Ambiental na Universidade de Brasília promovido pela SEMA em conjunto com o PNUMA. O curso foi extinto em 1988 (DIAS, 2004).

Ainda, no ano de 1986, é divulgado o relatório da Comissão Mundial ou Comissão Brundtland, apresentando preocupações com a segurança, energia e desenvolvimento sustentável, entre outros. O relatório é um dos marcos mais importantes para as questões ambientais, se tornando um documento de consulta obrigatória nos dias de hoje. No ano de 1987, aconteceu o acidente com o césio-137 em Goiânia, demonstrando que o país estava completamente despreparado para lidar com o problema, e teve repercussões internacionais (DIAS, 2004).

Ainda no ano de 1987 é assinado o Protocolo de Montreal criando uma série de medidas para evitar a destruição da camada de ozônio e a eliminação do uso e fabricação dos CFC's (cloro flúor carbonos) (DIAS, 2004).

Em 1988, foi promulgada a Constituição Brasileira com ênfase nas questões ambientais, sendo realizado também, no Rio Grande do Sul, o I Congresso Brasileiro de Educação Ambiental. Foi criado então o IBAMA (Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e de Recursos Naturais Renováveis) com a finalidade de formular, coordenar e executar a política nacional do meio ambiente. O IBAMA passa então a ter, como competência, a preservação, fomento e controle dos recursos naturais renováveis no país (DIAS, 2004).

Em 1989, é realizado em Pernambuco o Primeiro Encontro Nacional de Educação Ambiental voltado para o ensino formal, promovido pelo IBAMA/UFPE (DIAS, 2004).

Os anos 90 foram marcados pela tentativa de implantação da educação ambiental através da portaria 678 do MEC. Nessa mesma época foi lançado o Projeto de Informações sobre a educação ambiental pelo IBAMA/MEC e, esse projeto é considerado a primeira resposta formal do governo brasileiro em relação às recomendações de Tbilisi, na Geórgia, decorridos já 14 anos da Conferência (DIAS, 2004).

Em 1992, a Rio-92 reuniu 170 países e é criado o plano de ação denominado Agenda 21, ratificando as premissas da Conferência realizada em Tbilisi (DIAS, 2004).

Em 1994, o presidente da República aprova o Programa Nacional de Educação Ambiental – Pronea. Quatro anos depois é assinada a lei de Crimes Ambientais 9605/98 (Brasil). Assim, o Brasil passou a ter uma Política Nacional de Educação Ambiental, que só foi regulamentada em 2002 através do Decreto 4281/02 (Brasil) (DIAS, 2004).

Outras iniciativas ocorreram no país com o intuito de promover a educação ambiental e, continuam a ganhar força no Brasil nas empresas, comunidades e escolas. Mesmo assim, atualmente, as disciplinas ambientais, nos níveis escolares de fundamental, médio e superior, abordam de maneira superficial e banal as questões ambientais, incluindo em seus currículos assuntos tais como reciclagem e efeito estufa, porém, não enfocam, de maneira responsável, as verdadeiras causas da falência ambiental do planeta.

Deve-se incluir, na educação ambiental, as verdadeiras causas dos fenômenos mais evidentes de caráter ambiental e, buscar e propor soluções junto aos alunos e a sociedade.

Por isso, dentro da proposta deste estudo, é apresentada uma sugestão para mudança de paradigma em relação ao ensino ambiental, com o fim de conscientizar o planeta dos reais problemas ambientais que se apresentam e, que porventura, venham a se apresentar.

O quadro 7.1, a seguir, apresenta uma síntese dos movimentos em prol da educação ambiental decorridos até hoje.

Ano	Descrição	Origem
1850	D Pedro II edita lei proibindo a exploração florestal: a lei foi ignorada	Brasil
1889	Patrick Geddes é considerado pai/fundador da Educação ambiental	Escócia
1891	A Constituição Bras. promulgada não tratava de nenhuma questão ambiental	Brasil
1929	Henry Ford adota o conceito de produção em massa	EUA
1931	Criado o Código Florestal e o Parque Nacional de Itatiaia	Brasil
1931	Realizada no Museu Nacional a 1ª Conf. Brasileira de Proteção à Natureza.	Brasil
1965	A expressão “Educação Ambiental” é ouvida	Inglaterra
1970	Criada a 1ª lei sobre Educação Ambiental	EUA
1972	Realizada a Conferência de Estocolmo	Suécia
1975	Encontro de Belgrado sobre Educação Ambiental	Iugoslávia
1977	1ª Conferência Intergovernamental sobre Educação Ambiental	EUA
1987	Congresso Internacional sobre Educação Ambiental	Rússia

1988	I Congresso Brasileiro de Educação Ambiental	Brasil
1992	Conferência Rio-92	Brasil
1997	1ª Conferência Nacional de Educação Ambiental	Brasil
1998	Conferência de Thessaloniki	Grécia
2002	Cimeira Mundial sobre Desenvolvimento Sustentável	África do Sul
2003	Fórum Empresarial para o Meio Ambiente	África Austral
2006	Conferência Internacional sobre o Meio Ambiente-Globalização e Desenvolvimento	França

Quadro 7.1: Quadro Sinóptico da Evolução da Educação Ambiental e Principais Marcos dessa Evolução

Fonte: Dias, 2004/ Atualidades Diplomáticas, 2007

7.2 METAS E PRINCÍPIOS DA EDUCAÇÃO AMBIENTAL

A meta para a educação ambiental se resume em desenvolver um cidadão consciente do ambiente total, preocupado com os problemas a ele associados. Além disso, existem outras boas razões para que um país promova seriamente a educação ambiental (EMBRAPA, 2006):

- Prever e evitar desastres ambientais, especialmente os irreversíveis;
- Administrar de modo eficiente, produtivo e sustentável os recursos naturais com que o país foi dotado;
- Permitir que as pessoas se tornem cidadãos informados e produtivos do mundo moderno;
- Garantir um ambiente que dê segurança e alegria às pessoas.
- Dentre os princípios da educação ambiental em sociedades sustentáveis pode-se citar (EMBRAPA, 2006):
- A educação ambiental é direito de todos; somos aprendizes e educadores;
- Educação ambiental deve ter como base o pensamento crítico e inovador promovendo a transformação da sociedade;

- •Educação ambiental é individual e coletiva. Tem o propósito de formar com consciência local e planetária;
- •Educação ambiental não é neutra, mas ideológica. É um ato político;
- •A educação ambiental deve desenvolver uma perspectiva com olhos para o ser humano, a natureza e o universo de forma interdisciplinar;
- •Deve estimular a solidariedade, a igualdade e os direitos humanos;
- •Deve tratar das questões globais críticas;
- •Deve facilitar a cooperação mútua e eqüitativa de decisão;
- •Deve recuperar, reconhecer e respeitar as diferenças culturais tais como a indígena, por exemplo;
- •Deve estimular e promover o potencial das diversas populações, promovendo oportunidades;
- •Deve valorizar as diferentes formas de conhecimento;
- •Deve ser planejada para capacitar as pessoas a enfrentar conflitos de maneira mais justa e humana;
- •Deve promover a cooperação e o diálogo entre instituições, criando novos modos de vida, para atender às necessidades básicas de todos os indivíduos;
- •Deve integrar conhecimentos, aptidões, valores e ações;
- •Deve ajudar a desenvolver uma consciência ética sobre todas as formas de vida com as quais compartilhamos neste planeta.

Como se pode observar, faz-se urgente a implementação de uma educação ambiental de base com vistas à formação de um cidadão consciente da necessidade de se mudar paradigmas ora vigentes, a fim de tentar solucionar, a tempo, os graves problemas ambientais que assolam o nosso planeta e consequentemente a vida humana.

7.3 ANÁLISE CRÍTICA DAS POLÍTICAS SOBRE A EDUCAÇÃO AMBIENTAL NO BRASIL E NO MUNDO

A educação ambiental, no Brasil e no mundo, não foi assunto de prioridade pelos governantes e órgãos políticos.

Devido aos problemas ambientais, o ser humano vem perdendo sua qualidade de vida e, sendo assim, como as autoridades reinantes não tomavam rédeas da situação, a sociedade civil começou a cobrar soluções.

Foi na conferência de Keele, em 1965, na Grã-Bretanha, que educadores concluíram que a educação ambiental devia ser implantada nas escolas, estando presente na vida dos cidadãos. Foi então, fundada naquele país, a Sociedade de Educação Ambiental, iniciando um movimento direcionado à Ecologia.

Porém, no Brasil, nenhuma medida, afinal, sobre educação ambiental havia sido tomada até então, apenas apresentadas algumas propostas para se implementar a educação ambiental nas escolas.

No ano de 1981, foi publicada a Lei 6.938, que estava voltada para a política nacional do meio ambiente. Foi a primeira conquista de grupos ambientalistas, porém a educação ambiental continuou restrita a questões ligadas à natureza (extinção de animais, poluição dos rios, devastação da natureza, etc.). Não se pode negar que esses temas são importantes, mas é preciso que se discuta, também, as questões sociais, econômicas e políticas do país (PRADO, 2003).

Talvez, ingenuamente ou não, foi priorizada a natureza na visão da flora e fauna e de certa forma, foram esquecidos os problemas das contaminações industriais.

Apesar desse descaso para com os problemas ambientais, a partir do ano de 1998 foi apresentado às escolas públicas brasileiras os Parâmetros Curriculares Nacionais (PCNs) do Governo Federal (MEC), enfocando como um dos temas transversais propostos, o meio ambiente (PRADO, 2003).

Os parâmetros encontram-se de forma aberta e flexível; por isso, podem ser adaptados à realidade de cada região, sendo um instrumento útil no apoio às discussões pedagógicas,

elaboração dos projetos, nos planejamentos das aulas, na reflexão da prática educativa e, na análise de material didático. Entretanto, verifica-se que existe uma preocupação por parte dos educadores em desenvolver um projeto pedagógico, ou seja, matérias que devem ser trabalhadas durante o ano letivo e muitos deles não conseguem inter-relacionar a educação ambiental aos conteúdos curriculares e, isto ocorre, porque o conceito de educação ambiental não está bem definido entre os educadores, orientadores e coordenadores das instituições de ensino (PRADO, 2003).

A educação ambiental, trabalhada de maneira adequada pelos professores, não enfocando as noções que ficam restritas somente ao ambiente, mas sim trabalhando esse tema com a interdisciplinaridade, poderá contribuir, e muito, para recuperar e preservar os recursos naturais e melhorar a qualidade de vida da população. A educação ambiental, remetendo ao sentido maior da educação, estimula a percepção do educando para ser cidadão, para viver o amor concreto, pois ensinar com amor, incentiva o estudo sério dos nossos graves problemas sócio-ambientais além, de levar o educando, à busca autêntica de valores sociais e pessoais (PRADO, 2003).

O problema da falta de articulação das disciplinas com o meio ambiente nas escolas fundamental e média deve-se, possivelmente, à distinção entre o que é ideal e o que é real, isto é, a educação ambiental acaba sendo tratada isoladamente como parte de uma disciplina.

Em razão do que foi exposto, a educação ambiental, não pode ficar restrita somente à escola e tampouco, limitar-se a uma disciplina. Professores e alunos devem levar essa temática para o conhecimento da comunidade para que, de uma forma global, possa intervir na solução dos problemas ambientais.

O aprendizado e a reflexão sobre as questões ambientais não ficam restritas, apenas ao momento em que os alunos estão na escola e, ao voltarem para casa, o trabalho deve ter continuidade envolvendo várias discussões acerca do meio ambiente.

É possível que o pai do aluno trabalhe na fábrica poluente e, nem por isso o pai e o filho conversam sobre o assunto.

A análise dos PCN's, quanto à educação ambiental voltada às indústrias, mostra que não há ligação entre o dia a dia do aluno e o ambiente, por exemplo, de uma fábrica.

Como está a educação ambiental?

Observa-se que a importância dos assuntos ambientais nas escolas acompanha os movimentos ambientais em termos do planeta.

Em nosso país, esse tema é considerado novo, mas, não é o caso de países como os Estados Unidos e a Inglaterra. Nem por isso, esses países, considerados de primeiro mundo, deixam de contribuir, de forma significativa, para o agravamento das condições ambientais do planeta.

No Brasil, a educação ambiental recebeu várias denominações, representando um meio de preservação ambiental.

Com direcionamento restrito para a área do conservacionismo, a educação ambiental já era mencionada no Decreto Legislativo nº3 de 13 de fevereiro de 1948 (SBCN/CESP, 1986 – Sociedade Brasileira de Belezas Cênicas Naturais/Comissão Especial). Tal decreto aprovava a proteção da flora, fauna e belezas naturais dos países da América (TRAVASSOS, 2001).

Já com o título de Educação Florestal, a educação ambiental aparece no Novo Código Florestal – lei federal nº 4.771 de 15 de setembro de 1965. Com base nesses dados, pode-se concluir que o objetivo de traçar uma educação para a preservação ambiental já dura quase 50 anos (TRAVASSOS, 2001).

No que diz respeito à visão industrial, a Conferência Ambiental ECO-RIO/92, preconizou o desenvolvimento sustentável, endossado pela pressão cada vez mais elevada do consumidor em termos ambientais. Quanto às empresas, essas não querem comprometer sua imagem, e, de certa forma, querem adaptar-se aos novos quesitos.

Por sua vez, a competitividade moderna também exige das indústrias adequação a esta tendência ambiental, o que está propiciando o surgimento de indústrias de produtos e serviços ambientais, chamadas “indústrias verdes”, que têm suas atividades especializadas e direcionadas à criação e desenvolvimento de processos, programas, serviços e equipamentos anti-poluidores, que visam diminuir ou eliminar a poluição, como por exemplo: reciclagem de lixo, filtros, catalisadores, etc. Portanto, indústrias verdes são aquelas cuja produção está

adequada aos novos parâmetros ambientais e estão direcionadas a serviços que visem à diminuição da poluição (TRAVASSOS, 2001).

7.4 A QUÍMICA E A EDUCAÇÃO AMBIENTAL

7.4.1 História da Química e das Disciplinas de Química nos Currículos Escolares

As primeiras citações a respeito da química se reportam à alquimia e, não se pode falar de química sem se relacionar com os grandes fatos políticos, religiosos e sociais da humanidade.

Os alquimistas descobriram a extração, produção e tratamento de diversos metais. Destacam-se o cobre, o ferro e o ouro. As vidrarias, que foram aperfeiçoadas depois, fazem parte até hoje dos laboratórios.

Aos poucos, os textos alquímicos foram se difundindo clandestinamente pela Europa, no final do século XIV e início do século XV (VANIN, 2002).

No século XVII, a Europa fervilhava, pois ocorria a expansão da indústria, do comércio, da navegação e das técnicas militares, particularmente em cidades como Paris, Londres, Berlim, Florença e Bolonha, onde existiam as grandes Universidades (HENRY, 1998).

Quanto às realizações dos químicos do século XVIII, destacam-se o isolamento dos elementos gasosos (nitrogênio, cloro, hidrogênio e oxigênio) e a descoberta de muitos elementos químicos: cobalto, platina, zinco, níquel, bismuto, manganês, molibdênio, telúrio, tungstênio e cobre.

Ainda no século XVIII, Lavoisier propôs uma nomenclatura universal para os compostos químicos, que foi aceita internacionalmente. Além disso, Lavoisier estabeleceu o princípio ou lei da conservação da matéria, que embasou outras leis ponderais da química.

Em meados do século XVIII, a Revolução Industrial ocasionou a expansão das indústrias e, conseqüente avanço nos processos de produção. A indústria química tomou impulso e grande desenvolvimento.

O século XIX foi o período no qual a ciência se consolidou e passou a definir as novas caminhadas da humanidade. Em 1860, foi realizado o primeiro Congresso Mundial de Química na Alemanha onde 140 eminentes químicos se reuniram para discutir definições dos conceitos de átomo, molécula, equivalente, atomicidade e basicidade. Foi estabelecida a classificação periódica dos elementos por Mendeleev e, notáveis avanços de eletricidade trouxeram significativas contribuições para a química, principalmente os conceitos de afinidade química e eletrólise, que esclareceram a estrutura da matéria (HOBBSAWN, 1996).

No século XX, a química e todas as outras ciências naturais tiveram um grande desenvolvimento nos Estados Unidos e Inglaterra. Com o esclarecimento da estrutura atômica, foi possível entender melhor a constituição e formação das moléculas, em especial a do DNA (PRIGOGINE apud CHASSOT, 1997).

Realizando-se em gabinetes/laboratórios e sem amplas discussões, com recursos próprios, era em grandes centros de pesquisa e muita divulgação promovida pelas indústrias, que os cientistas químicos contribuíram e contribuem amplamente com conhecimentos e descobertas que produzem reflexos no desenvolvimento da química e, em muitos casos, na vida do planeta como um todo (PRIGOGINE apud CHASSOT, 1997).

Ainda segundo Prigogine apud Chassot (1997), este percurso histórico repercutiu na constituição da química como disciplina escolar, inicialmente na França, onde os professores, verdadeiros autodidatas, percebem, nessa época, que podem ensinar conhecimentos mais complexos, além dos básicos. Assim, conhecimentos de química tais como a necessidade de correção dos solos e a tintura dos tecidos passaram a ser abordados. As primeiras atividades de caráter educativo envolvendo a química, no Brasil, surgiram a partir do século XIX e, os currículos foram constituídos tendo como base documentos históricos produzidos em Portugal, na França e, no Brasil.

Por ocasião da primeira guerra mundial, foi impulsionada no Brasil a industrialização, acarretando um aumento da demanda das atividades dos químicos. Em consequência, abrem-se as portas para o ensino da química de nível superior, criando-se o curso de Química Industrial pelo Governo Federal. No Brasil, o 1º Congresso Brasileiro de Química foi em 1922, no Rio de Janeiro, tendo sido fundada, por ocasião, a Sociedade Brasileira de Química (PRIGOGINE apud CHASSOT, 1997).

Entretanto, os programas curriculares do Brasil não sofreram grandes mudanças quanto ao ensino de química, mas, foram inseridos conteúdos relacionados às novas descobertas científicas, passando a constituir o que se chama de currículos tradicionais. Isto repercute nos alunos o não entendimento do porquê de se estudar química, se esses conteúdos não abordam os reais problemas do processo e produção industrial.

Mas como o professor pode encaminhar o processo, pelo qual, os estudantes constroem significados nas aulas de química, sendo que ocorrem inúmeras interações discursivas a partir dos enunciados e, das visões do mundo?

O professor deve expor mais criticamente as razões que levam ou levaram aos problemas ambientais, fazendo com que o aluno reflita na substituição, ou não, deste ou daquele material ou, ainda, do processo de fabricação e/ou produção do mesmo, diante a evolução tecnológica presente.

Pode-se observar e, até concluir, que vários problemas ambientais, pelos quais o planeta vêm passando, têm íntima relação com a química, já que, os mesmos correspondem em grande parte a este ramo do conhecimento.

Pelos motivos expostos é que a educação ambiental não deve ser considerada como uma disciplina isolada e necessita sim, de um enfoque interdisciplinar em que sejam congregados profissionais de diversas áreas do conhecimento.

Segundo Campos (2004), a educação ambiental tem sido abordada principalmente nas disciplinas de ciências e biologia. A química é associada apenas à degradação ambiental, ao invés de ser considerada como recurso didático útil para promover a educação ambiental.

Deste modo, surgiu a química ambiental a partir da química clássica, envolvendo disciplinas como biologia, geologia, ecologia e engenharia sanitária. Porém, fica o questionamento se a química ambiental aborda ou não os processos químicos que ocorrem no meio ambiente e quais as principais causas dessas mudanças. A química ambiental deve abordar, também, experimentos de simples entendimento, além das informações científicas e teóricas relacionadas ao tema meio ambiente.

Atualmente, existe a preocupação de se entender a química do meio ambiente com o objetivo de melhorar a qualidade de vida de nosso planeta (CAMPOS, 2004).

Segundo Dias (2000), “a educação ambiental deve estar inserida em diversas disciplinas e experimentos educativos ao conhecimento e compreensão do meio ambiente”. Assim, a química ambiental tornou-se uma ferramenta de grande potencial para o ensino da educação ambiental.

Os professores e alunos devem utilizar a química ambiental com conteúdos de material didático ricos em informações sobre a situação ecológica da cidade e do mundo. Devem abordar, também, experimentos para serem feitos em sala de aula, exercícios para aprendizagem e fixação, além das informações científicas e teóricas relacionadas ao tema da química e o meio ambiente.

Os conteúdos devem ser abordados a partir de temas que permitam a contextualização do conhecimento. Esses temas, mais do que fontes desencadeadoras de conhecimentos específicos devem ser vistos como instrumentos para uma primeira leitura integrada do mundo sob a ótica da química (PLICAS et al, 1999).

É importante apresentar ao aluno fatos concretos, observáveis e mensuráveis, uma vez que os conceitos que este traz para a sala de aula advêm principalmente de sua leitura do mundo macroscópico. O uso de observações cotidianas das transformações que ocorrem no ambiente ao seu redor e no mundo e as realizações de experiências contribuem para o desenvolvimento das competências e habilidades cognitivas e afetivas no ensino de química, auxiliando os alunos a tomarem suas próprias decisões, contribuindo assim para o desenvolvimento do educando como pessoa humana e, como cidadão (PLICAS et al, 1999).

A importância da abordagem experimental está na caracterização do seu papel investigativo e de sua função pedagógica em auxiliar o aluno na explicitação, problematização, discussão, enfim, na elaboração dos conceitos. Diferente do que muitos possam pensar, não é necessária a utilização de laboratórios sofisticados, nem ênfase exagerada na técnica de manuseio dos instrumentos para compreensão dos conceitos. É necessário perceber que o experimento faz parte do contexto normal de sala de aula, e que não se deve separar a teoria da prática. É clara, a necessidade dos alunos se relacionarem com os

fenômenos sobre os quais se referem os conceitos a serem formados no processo de ensino-aprendizagem.

A perspectiva de ensinar química ligada à sobrevivência e ao desenvolvimento sócio-ambiental sustentável, oferece a oportunidade para aprofundar a interdisciplinaridade entre os conhecimentos de química, física, biologia e etc., visando uma aprendizagem ativa e significativa. A abordagem dos temas deve ser realizada através de atividades que provoquem a especulação, a construção e reconstrução de idéias, dessa forma, constroem-se conceitos e se desenvolvem habilidades e competências (PLICAS et al, 1999).

A disciplina de química voltada ao meio ambiente deve alcançar os seguintes objetivos em relação à aprendizagem do aluno:

- ampliar a capacidade do aluno e desenvolver o interesse pela pesquisa com base nas experiências ambientais;
- estudar as propriedades inerentes às substâncias químicas de forma a vir aplicá-las nas diversas áreas do conhecimento, inclusive no meio ambiente;
- ser capaz de formar opiniões e críticas construtivas sobre as tecnologias e processos químicos;
- interpretar e analisar os processos ambientais.

7.4.2 Proposta de uma Disciplina de Química Ambiental para o Ensino de Graduação

Outro tema de relevância no ensino de química ambiental é o discernimento entre as tecnologias atualmente utilizadas e, o desenvolvimento de tecnologias mais limpas. Torna-se necessário que o aluno de nível superior, esteja, cada vez mais, apto e consciente das necessidades dessas mudanças, a fim de implantar essas novas idéias onde quer que venha desempenhar seu futuro profissional.

Para que esse novo perfil de egresso seja alcançado, o professor universitário, que leciona meio ambiente, deve ter um papel relevante no que tange à articulação interdisciplinar dos conhecimentos necessários, bem como, o enfoque importante e necessário dos processos químicos nesse contexto.

Para tal, é sugerida uma disciplina, em nível de graduação, que proponha uma ligação pedagógica de meio ambiente e química, a fim de suprir as seqüelas de informações decorrentes do ensino que hoje é praticado.

Essa disciplina pretende abordar conhecimentos de química relacionados aos processos e tecnologias químicos (as), atualmente utilizados (as), e, apresentar aos alunos, bem como fazê-los sugerir, mudanças cabíveis para alcançarem uma tecnologia mais limpa dentro do processo estudado.

Como complementação da disciplina, deverão ser apresentadas algumas corridas experimentais básicas de fenômenos comuns, que ocorrem em função da agressão ambiental, tais como corrosão específica causada por algum produto químico, como, por exemplo, gasolina em tanques de combustíveis, ataques de ácidos em corpos de prova e medição da taxa de material perdida, provando o quanto pode ser prejudicial a chuva ácida em termos de ataques a nossa construção civil, entre outras.

Para tal, é sugerida uma disciplina, em nível de graduação, intitulada **“Desenvolvimento Tecnológico e Meio Ambiente”**, com os seguintes objetivos, ementa e programa para sua criação, visando substituir a forma como o ensino sobre meio ambiente tem sido ministrado até então.

Quanto aos objetivos da disciplina:

- •Identificar as principais relações entre os seres vivos e o meio ambiente;
- •Reconhecer e analisar os diversos tipos de poluição que envolvem as tecnologias industriais em prática;
- •Avaliar criticamente tecnologias, bem como agentes químicos causadores de poluição ambiental;
- •Desenvolver a capacidade do aluno em refletir, analisar e desenvolver o espírito de questionamento, através de experimentos simples de entendimento no âmbito da questão ambiental;

- Tornar o aluno capaz de avaliar os problemas ambientais tomando como base os processos químicos existentes.

A seguir é apresentada a ementa da disciplina “Desenvolvimento Tecnológico e Meio Ambiente”:

Ementa:

- Noções básicas de controle e poluição, ciclos bioquímicos, fotossíntese e relação entre seres vivos;
- Tipos de recursos naturais; poluição ambiental e conceitos legais;
- Poluição do ar, água e solo;
- Tipos de poluição mediante os tipos de atividades industriais: (indústrias cimenteiras, petrolíferas e outras);
- Poluição devida aos resíduos sólidos (incineração e descarte);
- Poluição química (organoclorados, metais e outras substâncias poluidoras);
- Riscos ambientais;
- Macro efeitos ambientais; efeito estufa, camada de ozônio e chuva ácida.

Carga Horária: 60 horas

Programa:

O Programa da disciplina, distribuído em oito capítulos, é o seguinte:

Unidade	Descrição
I	Fotossíntese, relação entre os seres vivos, tipos mais comuns de poluição ambiental; agentes causadores e noções de controle ambiental.
II	Recursos naturais; tipos e disponibilidade. Alternativas de fornecimento; sustentabilidade.
III	Legislação ambiental; Normas ISO 14.000; legislações específicas para agentes poluidores diversificados.
IV	Tecnologia industrial: produção mais limpa versus produção convencional.
V	Resíduos sólidos: destinação e origem; características da incineração; efeitos causados ao meio ambiente.
VI	Substâncias poluidoras perigosas: origem e efeitos à saúde humana e ao ambiente; metais, organoclorados, etc.
VII	Riscos ambientais devido à emissão, pelas indústrias, de algumas substâncias nocivas do ponto de vista ambiental e humano. Indústrias cimenteiras, petrolíferas e outras.
VIII	Efeitos ambientais a nível planetário: efeito estufa, chuva ácida e destruição da camada de ozônio.
Bibliografia	1- Química Ambiental - Colin Baird 2- Indústrias de Processos Químicos - Shereve 3- Introdução à Engenharia Ambiental - Braga, B. et al 4- Kirk Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology - John Wiley & Sons, New York

7.5 A INDÚSTRIA QUÍMICA E O MEIO AMBIENTE

A indústria química é a maior responsável pela dispersão de substâncias tóxicas no meio ambiente e torna-se urgente e necessário promover mudanças na forma de tratar os problemas ambientais. Remediar e controlar os poluentes, não é mais suficiente, deve-se direcionar os espaços no sentido de reduzir e, principalmente, prevenir o descarte de substâncias nocivas ao ambiente.

Segundo Gianetti (2006), o conhecimento de tecnologias mais limpas, logo menos prejudiciais ao meio ambiente, e estratégias para prevenir e minimizar o dano ambiental causado pelos processos químicos tem ganhado considerável importância, em especial no que concerne às novas habilidades exigidas dos engenheiros químicos. A integração destas tecnologias e estratégias ao currículo dos engenheiros químicos é, hoje, essencial e o

aprendizado das novas abordagens que vêm surgindo nas últimas décadas deve ser distribuído por toda grade curricular da Engenharia Química.

O sistema industrial vem respondendo ao problema da poluição com soluções que vão desde o simples controle dos efluentes, passando por programas de prevenção à poluição, pelos conceitos de produção mais limpa e eco-eficiência, até a proposta mais refinada de estudar a interação do sistema industrial com o meio ambiente (GIANETTI, 2006).

As abordagens preventivas mostraram que se pode obter benefício econômico e ao mesmo tempo minimizar a poluição. As práticas de produção mais limpa, eco-eficiência e prevenção à poluição estão, atualmente, disseminadas por várias empresas e têm, como principal característica, a avaliação detalhada de todas as etapas de um processo, a fim de otimizá-lo (PNUMA, 1999).

Apesar da importância da implementação de procedimentos imprescindíveis ao controle ambiental, na indústria química observa-se um grande descaso dos proprietários de empresas, bem como das autoridades, no empenho para que sejam adotados.

O objetivo de se criar uma química ambiental em nível de graduação para os cursos de Engenharia, consiste em se desenvolver técnicas inovadoras, para minimizar, de imediato, impactos ambientais causados por determinados processos. O alcance destas técnicas tem se limitado às vizinhanças da indústria, ou seja, em minimizar as emissões de substâncias nocivas resultantes do processo considerado. Este tipo de ação pode ser associado às práticas de prevenção à poluição ou de produção mais limpa e é essencial para a criação da disciplina de química ambiental.

A avaliação do ciclo de produção de uma fábrica considera a quantidade de reservas retiradas do meio ambiente para a fabricação do produto, a quantidade de material descartado, a possível reciclagem de produto após sua utilização e, as emissões (sólidas, líquidas e gasosas) que podem vir a ser geradas nas etapas do processo. Essa avaliação deve ser realizada desde a construção da planta, a operação e sua desativação. Já, a avaliação da operação, relacionada à poluição, permite que através de simples procedimentos se possa minimizar a emissão de poluentes. Tais procedimentos incluem a diminuição de produtos para limpeza, detecção de vazamentos, entre outros.

O esquema a seguir, demonstra o ciclo de vida de uma indústria química considerando, na horizontal, o ciclo de vida do produto e, na vertical, o ciclo de vida da planta industrial.

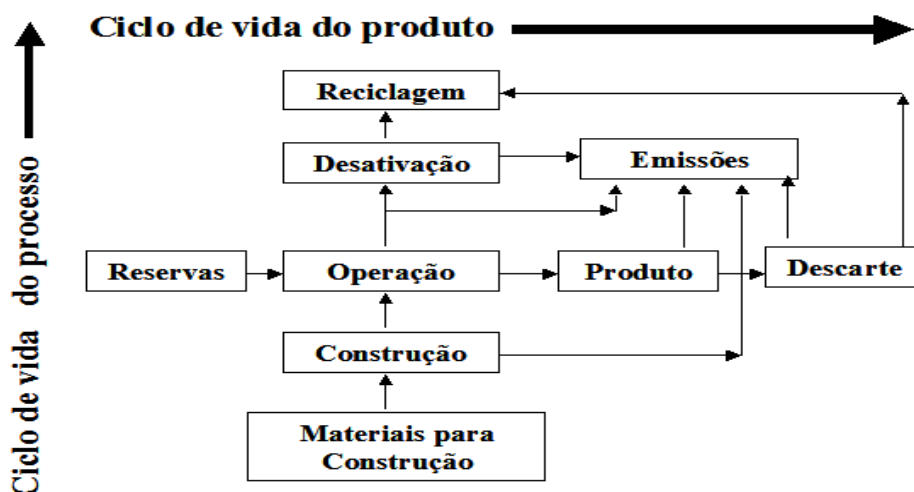


Figura 7.1 análise do ciclo de vida de uma indústria química

Fonte: Baseado em Gianetti, 2006.

Esse tipo de avaliação permite conhecer profundamente as etapas do processo e suas interações com o meio ambiente. Além disso, todas as matérias-primas para sua fabricação, até seu descarte, podem ser avaliadas, alteradas e melhoradas com o fechamento de ciclos, utilização de matérias-primas renováveis, diminuição de transporte de material, o uso de processos ambientalmente benignos e, a consideração da etapa de uso no planejamento do processo e do produto.

Esses procedimentos são extremamente importantes uma vez que, na indústria química, deve-se ressaltar que, apesar do impacto ambiental gerado pelo produto, este é geralmente menor do que o gerado pelo processo de produção propriamente dito (MANAHAN, 1999).

O projeto de um processo industrial, sob a ótica da química ambiental industrial, deve prever a utilização de subprodutos e resíduos por outros processos. Além disso, deve considerar (MANAHAN, 1999):

- 1- a redução ou eliminação do uso de substâncias tóxicas, inflamáveis e explosivos;

- 2- incluir fluxos de reciclagem, sempre que possível;
- 3- escolher materiais mais adequados, naturais ou não, com base na avaliação do ciclo de vida do produto;
- 4- considerar o consumo de energia, maximizando o uso de fontes renováveis de energia;
- 5- usar o mínimo de material para evitar a utilização de materiais escassos;
- 6- reduzir ou eliminar o armazenamento e emissão de materiais perigosos;
- 7- reduzir ou eliminar o uso de materiais ligados à degradação da camada de ozônio e às mudanças climáticas durante o ciclo de vida.

A integração destes conceitos com o currículo de engenharia poderá acelerar as mudanças necessárias neste setor no que tange à interação da indústria química e o meio ambiente (GIANETTI, 2006).

7.6 A INDÚSTRIA DO CIMENTO NO CONTEXTO DA EDUCAÇÃO AMBIENTAL

No que diz respeito à indústria do cimento, são vários os aspectos em relação aos riscos ambientais que envolvem seu processo de produção.

O processo de produção de cimento remonta dos anos 1800, quando então, só eram removidos os particulados produzidos e, não havia remoção de gases e nem aproveitamento do CO₂ liberado. Esses aspectos do funcionamento das unidades cimenteiras têm perdurado ao longo do tempo e, somente após os movimentos de caráter ambiental, começou-se a pensar em mudanças de processo para diminuição das emissões oriundas desse tipo de unidade. Mesmo assim, ainda existem carências relacionadas aos comprometimentos ambientais e saúde humana, bem como, de caráter legal (SANTI, 2004).

Há de se questionar, por exemplo, o porquê de não se quantificar os possíveis contaminantes presentes no cimento produzido, principalmente a partir da queima de resíduos industriais nos fornos de clínquer. A legislação, ora em vigor, prevê através de suas normas, especificação do cimento produzido através de análises de suas propriedades químicas e

mecânicas e, quase sempre, não inclui análises de possíveis contaminantes, mesmo quando são queimados combustíveis alternativos no processo de produção de cimento.

Esse aspecto, entre outros, pode provocar riscos à saúde humana, tanto dos consumidores, quanto dos trabalhadores da indústria cimenteira. Além disso, ambos são, na maioria das vezes, leigos quanto aos aspectos de toxidez e procedência do cimento produzido e dos resíduos queimados, respectivamente. Isso, sem levar em conta, a população do entorno dessas fábricas e demais elementos que fazem parte dessa rota de utilização dos resíduos.

Além das contaminações químicas, geralmente não computadas, outro aspecto que normalmente é registrado parcialmente, está relacionado às emissões de CO_2 que, em unidades de produção de cimento, são produzidas através da decomposição térmica do CaCO_3 e, através da queima do próprio combustível utilizado nos fornos. Na maior parte das vezes, só é computado o CO_2 proveniente da queima de combustível, sendo negligenciado o teor produzido na reação de decomposição de CaCO_3 que, segundo proporções estequiométricas, não é desprezível. Para uma tonelada (teórica) de CaCO_3 , são emitidos para a atmosfera 440 kg de CO_2 .

Até quando será produzido, dessa forma, um produto tão importante e com tão largas aplicações, como é o caso do cimento? Carecia um estudo, mais cuidadoso e criterioso em relação a essas questões, a fim da busca de soluções, principalmente, em nível de tecnologia de processo, tentando minimizar esses riscos.

Há 80 anos atrás, somente o CO_2 e os particulados eram considerados as emissões. E, atualmente, utilizando resíduos industriais, pneus, etc, como são consideradas essas emissões?

Diante desses fatos é que a educação ambiental, voltada para os processos de produção, torna-se essencial e importante no auxílio da compreensão e solução dos problemas ambientais.

Quanto à fabricação do cimento, da mesma forma que outros processos de produção de outros produtos, têm sua forma de abordagem quase ingênua e, nos cursos de graduação nos quais é apresentada, não são enfatizados os problemas acima descritos e, nem propostas soluções alternativas de processo a fim de minimizar, ou mesmo eliminar, os riscos que envolvem sua produção.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS, CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE FUTUROS TRABALHOS

A aceleração do crescimento econômico, bem como do crescimento demográfico, acrescidos da busca constante pela competitividade, têm trazido sérias conseqüências de problemas ambientais que envolvem o mundo como um todo, incluindo os países desenvolvidos e em desenvolvimento.

Têm-se tentado controlar a situação através das leis ambientais para preservar os recursos naturais e proteger o homem.

As empresas, como forma de atender a legislação, utilizam o controle de seus processos produtivos ao fim dos mesmos, tratando de seus efluentes. Porém, essa forma exige investimentos em equipamentos caros e não resolve a situação total da poluição ambiental.

Com base na literatura referenciada, nas análises efetuadas e, na experiência adquirida pela autora na área em questão, são feitas as seguintes considerações visando consubstanciar as conclusões finais.

8.1 INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS EM UNIDADES CIMENTEIRAS

No que diz respeito aos fundamentos e justificativas do desenvolvimento desse trabalho, considera-se que:

- As unidades cimenteiras, em termos mundiais, estão incinerando resíduos, de qualquer natureza em seus fornos;
- Desde o momento da opção por esta rota tecnológica, poucos são os trabalhos desenvolvidos em relação ao impacto ambiental que possa vir a ser provocado com esta incineração;

- A incineração dos resíduos em fornos de cimenteiras não constitui uma solução para a produção de resíduos, não eliminando sua periculosidade, unicamente a transfere para outros meios (água, ar e solo);
- Durante o processo de incineração é grande a heterogeneidade dos resíduos, gerando enorme quantidade de substâncias perigosas, como as dioxinas e os metais pesados, cuja presença no meio, põe em risco a saúde dos trabalhadores e dos cidadãos expostos, bem como dos ecossistemas;
- A sociedade, de forma geral, não demonstra preocupação ao consumir um produto (cimento), que pode vir a estar contaminado com elementos altamente tóxicos;
- Também, a maior parte dos trabalhadores da indústria do cimento e entornos, não questionam a queima desses ou daqueles resíduos nos fornos, apenas convivem com essa realidade;
- A grande preocupação dos “empresários” é o aproveitamento de forma sustentável desse resíduo ambiental incômodo e causador de problemas junto à legislação ambiental que os controla;
- De forma geral, os trabalhos científicos nessa área, teses, artigos em congressos, seminários, tendem a um caminho inverso, buscando demonstrar as vantagens, principalmente econômicas, da queima desenfreada desses resíduos;
- Dessa forma, a disponibilidade de literatura a ser consultada fica bastante restrita, canalizando as opiniões e conclusões para poucos autores;
- No que diz respeito aos métodos de análises químicas para quantificação específica de contaminantes, que podem estar presentes no cimento produzido a partir da incineração de resíduos, os mesmos são escassos e pouco desenvolvidos;

- Os fornos de cimenteiras não reúnem condições necessárias para regular o processo de incineração de resíduos industriais, nem mecanismos eficazes de controle da contaminação que se produz durante o referido processo;
- Torna-se negligente e irresponsável a venda de resíduos industriais com contaminantes não declarados para a sua incineração descontrolada em qualquer forno industrial;
- Diante dos perigos que representam o uso de resíduos industriais como combustíveis em cimenteiras, deve-se evitar o máximo a sua utilização desenfreada e sem qualquer controle adicional; caso não seja possível a prática responsável, é de boa conduta, utilizar somente combustíveis “limpos”;
- Essas observações não são pertinentes somente aos problemas que envolvem a fabricação de cimento a partir da queima de resíduos industriais, mas, para toda e qualquer agressão ambiental que decorra de processos industriais que não se importem com as rotas tecnológicas utilizadas.

8.2 LEGISLAÇÕES QUE ENVOLVEM A QUEIMA DE RESÍDUOS EM FORNOS DE CLÍNQUER NAS FÁBRICAS DE CIMENTO

- As legislações que envolvem a queima de resíduos industriais em fornos de clínquer são várias e, buscam cobrir todo problema ambiental que possa ocasionar a queima de combustíveis não convencionais nos fornos de clínquer;
- A ISO 14.000, no Brasil, possui poucas empresas credenciadas para realização da incineração de resíduos alternativos nos fornos de clínquer;
- Porém, é sabido que muitas das empresas de cimento, mesmo não certificadas pela ISO 14.000, fazem uso da queima desses resíduos;
- Faz-se necessária maior eficácia da atuação dos órgãos reguladores na utilização dos resíduos, na incineração e co-incineração, no sentido de garantir a produção de um cimento, dentro dos padrões de qualidade permitidos, bem

como adequação das emissões de poluentes, quando da utilização desses resíduos;

De um ponto de vista menos reativo e estratégico, deve-se adotar algumas ações contra práticas de co-incineração que causem impactos negativos à sociedade e ao meio ambiente. Dentre elas pode-se citar:

- •a difusão do termo co-incineração ao invés de co-processamento, que melhor representa os interesses de defesa da saúde pública e do meio ambiente;
- •ampliar e coordenar as ações integradas entre movimentos sociais, entidades ambientalistas, profissionais e instituições engajadas em prol do meio ambiente, da justiça ambiental e da saúde pública, podendo-se enfocar, com certa urgência, o problema relacionado à importação de pneus (considerados uma forma de resíduo);
- •implantação, pelo governo, da questão da co-incineração, que deverá estar inclusa no Plano Nacional de Implementação (PNI), da Convenção de Estocolmo;
- •A situação desse tema, no mundo, não é muito diferente do que ocorre no Brasil, o que torna ainda mais alarmante e urgente repensar esses problemas, de consequências ambientais tão sérias para o planeta.

Por outro lado, tem-se a consciência das dificuldades de se estabelecer rotinas e metodologias para análises de contaminantes específicos do cimento, quando são utilizados resíduos industriais de origem diversificada, pois, suas composições diferem muito umas das outras, levando com que o número de análises necessárias, seja enorme e caro, podendo até, inviabilizar a produção do cimento. Porém, esse monitoramento não é impossível de ser implementado, uma vez que o mundo, em termos de fabricação do cimento, já está no domínio da queima desses resíduos e, ciente dos males que pode provocar ao ambiente e à saúde humana.

8.3 QUEIMA DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS DERIVADOS DO PETRÓLEO NOS FORNOS DE CLÍNQUER

- A queima de resíduos de petróleo em fornos de clínquer e outros fornos industriais é amplamente utilizada, segundo a literatura apresentada;
- Um dos combustíveis alternativos, mais utilizado pelas cimenteiras, no Brasil e no restante do planeta, é o coque de petróleo;
- Essa utilização compreende os resíduos nos três estados físicos da matéria: líquido, sólido e pastoso e, nesse estudo, foram focados os resíduos no estado sólido, como o coque de petróleo e, no estado pastoso, como as borras de petróleo;
- A literatura apresenta vasta gama de exemplos de seus usos em plantas de cimento e outros processos industriais. Já existem, até, legislações específicas para a utilização desses resíduos, no Brasil e, em outros países que dispõem dos mesmos;
- Existe a poluição decorrente da volatilização de metais pesados e formação de POP's, como as dioxinas e furanos, hexaclorobenzeno e, substâncias orgânicas policloradas, consideradas altamente tóxicas na lista de Convenção de Estocolmo, quando é incinerado o coque de petróleo;
- Contudo, não existe o descarte, de que algumas empresas, que incineram resíduos industriais derivados do petróleo em seus fornos, sigam, à risca, as legislações previstas, no que diz respeito às emissões, bem como às condições de incineração desses resíduos;
- Não são consideradas, em alguns casos, as elevadas presenças dos teores de enxofre em coques de petróleo mais pobres;
- Existem empresas, comercializadoras de resíduos, que os compõem e vendem, com especificação própria, como produto originário da própria empresa.

8.4 PNEUS EM FORNOS DE CLÍNQUER

- Existe um grande inconveniente em termos ambientais no que diz respeito à emissão de grandes quantidades de SO_x , quando são incinerados pneus em fornos de cimenteiras;
- Outro aspecto da queima dos pneus diz respeito aos problemas ambientais relacionados ao estoque deste “combustível”, que pode provocar acúmulo de lixo, água e, conseqüentemente, desenvolvimento de larvas de insetos e outros animais nocivos, além de ocupar uma área física muito grande, devido ao seu volume;
- Os países desenvolvidos tentam vender a idéia de lucro ao se incinerar pneus em lugar de combustíveis convencionais, visando uma forma de se “livrar” desse incômodo ambiental junto aos países em desenvolvimento;
- Existe a necessidade de se monitorar continuamente a evolução da legislação relativa à importação de pneus usados e remoldados, que, embora pontual, é primordial nas futuras questões relativas à co-incineração e ao comércio internacional de resíduos. Além disso, faz-se necessário, manter a sociedade informada sobre a questão;
- Existe forte lobby das empresas reformadoras de pneus junto ao poder legislativo para que o comércio de pneus usados seja liberado e, muitas dessas empresas reconhecem que grande parte das carcaças importadas é diretamente enviada para a co-incineração, por não se adequar ao processo de remoldagem;
- Encontra-se, em discussão no Congresso Nacional, a autorização da importação de pneus usados para reciclagem, porém, o país corre sérios riscos de receber uma carga significativa de resíduos de outros países sem ter condições técnicas ou institucionais de tratá-los e dispô-los de forma adequada;
- Essa colocação deve-se ao fato de que por mais que se incinere pneus, o volume de pneus inservíveis cresce numa progressão muito acima daquela que pode ser consumida nos fornos industriais, como descrito na literatura;

- •Dado ao cenário presente, pode-se concluir que a estrutura para gestão de resíduos de pneus ainda é muito precária no Brasil e o país não está preparado para lidar nem mesmo com os resíduos dos pneus produzidos pela frota nacional;
- •É fundamental alertar que é possível utilizar enxofre contaminado com arsênio, telúrio, antimônio e bismuto, porém, essas contaminações não alteram significativamente a vulcanização da borracha empregada em pneus;
- •O nível de contaminação de arsênio pode acarretar problemas de saúde aos trabalhadores e população de entorno das cimenteiras;
- •O baixo preço do enxofre contaminado com arsênio leva o empresariado a fabricar pneus com este material;
- •Além disso, não se tem certeza alguma das conseqüências ambientais provocadas por essa queima, face à presença de enxofre e outros contaminantes no pneu, no cimento produzido e, no ambiente onde são processados.

8.5 EDUCAÇÃO AMBIENTAL E O MEIO AMBIENTE

- •Atualmente a sociedade tenta se desvencilhar da visão de que o homem dominava a natureza e dela se utilizava para satisfazer as necessidades humanas;
- •Os recursos naturais, ao longo dos tempos, foram utilizados de forma predatória, sem qualquer preocupação com a preservação dos recursos de que a natureza dispunha;
- •A preocupação com a disponibilidade dos recursos só se iniciou quando houve sinais de escassez;
- •Hoje está se iniciando uma nova mentalidade, valorizando-se os componentes do planeta, através da visão de que somos apenas mais uma espécie habitante da Terra;

- Os problemas de disponibilidade de recursos naturais, no futuro, poderão ser contornados mediante a utilização de tecnologias, que se identifiquem com o desenvolvimento sustentável, buscando o equilíbrio com a natureza e, o desenvolvimento econômico;
- Deve-se, dentro do que foi explanado, buscar novo padrão de ética, voltado para um relacionamento equilibrado da natureza com o ser humano;
- A educação ambiental deverá prestar papel essencial nessa mudança do pensamento humano, orientando-se para a solução de problemas concretos do meio ambiente, através de enfoques interdisciplinares e, de uma participação ativa e responsável de cada indivíduo e da coletividade;
- A educação ambiental é mais que um processo ambiental e sim, um exercício de cidadania, onde a conscientização das pessoas em relação ao mundo em que vivem é primordial, fazendo-as respeitar o meio ambiente natural que as cercam;
- Os aspectos culturais que vão se modificando com o tempo, bem como as mudanças presentes nos recursos naturais, levam ao objetivo de se criar uma nova mentalidade em relação à forma de usufruir dos recursos, mudando o modelo de comportamento do indivíduo;
- Diante dos aspectos expostos, percebe-se a necessidade da inclusão desse novo paradigma o mais cedo possível nas escolas de ensino fundamental e, centros de ensino, preparando o cidadão do futuro para a realidade que precisará ser enfrentada;
- A prática da educação ambiental deve ser exercitada não apenas de forma individual, mas, sim, com a participação comunitária;
- Quanto à visão da educação ambiental, não existe um direcionamento específico do assunto e, as abordagens são sempre gerais e, em outros segmentos do aprendizado;

- •Ainda com respeito à educação ambiental, em termos mundiais, alguns poucos países fazem da educação ambiental uma exigência desde a pré-escola;
- •No Brasil, quando o assunto da educação ambiental é abordado, é realizado dentro da informalidade, ou seja, sem explicações da ciência como suporte para seu entendimento;
- • A educação ambiental, no contexto do processo industrial, deve ser crítica visando esclarecer os processos e procedimentos industriais com o fim de informar o que não é declarado à sociedade;
- •Atualmente, algumas mudanças já se fazem sentir, porém a níveis de pós-graduação, na área específica;
- •Observa-se que a educação ambiental de base pode vir a transformar a postura da sociedade diante de agressões ambientais por parte dos mais desenvolvidos, em especial, bem como despertar a sociedade para os males irreversíveis que podem advir desses descuidos.

8.6 CONCLUSÕES

- •A avaliação dos riscos decorrentes da incineração de resíduos industriais deve levar em consideração não apenas a avaliação do risco para o homem, mas também a avaliação do risco ecológico, analisando e rastreando o resultado da exposição aos poluentes emitidos, análise dos acidentes, avaliando as conseqüências e podendo contribuir para a redução de diferentes classes de acidentes que poderão ocorrer durante o funcionamento da incineração;
- •São essenciais, múltiplos estudos de vigilância epidemiológica, fazendo participar ativamente a população e, para os profissionais de saúde, na investigação dos dados e na sua interpretação a fim de minorar o impacto psicológico da situação e de prevenir situações de conflito;
- •Deve-se acautelar quanto aos riscos acrescidos ao nível das localizações no qual, o processo de tratamento de resíduos em co-incineração ocorre, através

da prévia caracterização detalhada das condições ambientais e populacionais de cada local em causa e, das posteriores monitoração ambiental e vigilância epidemiológica. Os procedimentos acima citados constituem os recursos sustentáveis para prevenir, garantir a detecção precoce de complicações e, minimizar ou eliminar riscos de qualquer natureza;

- A situação reconhecida em consenso como ideal, na perspectiva da prevenção primária aos impactos ambientais causados pela queima de resíduos industriais, seria a redução drástica da produção desses resíduos, para a perspectiva de uma prevenção primária. Ao contrário, segundo informações da literatura sobre o assunto, a quantidade dos resíduos industriais incinerados em fornos de clínquer, está crescendo;
- O quadro de poluição ambiental causado pela queima dos resíduos já é complexo e, o mesmo se agrava ao se agregar à exclusão social e as desigualdades, pois a poluição irá afetar as populações mais pobres e marginalizadas, representadas pelos trabalhadores menos qualificados e de menores salários, estando mais expostos, em nome de suas condições, aos riscos até, do manuseio desses resíduos;
- A indústria cimenteira produz atualmente 1,5 bilhões de toneladas/ano mundiais de cimento para a realização de inúmeros projetos de construção em todo mundo, mas deve-se reconhecer que a fabricação do cimento tem um impacto ambiental significativo, que deve ser reduzido;
- Atualmente não existe outro material capaz de substituir o cimento em termos de eficiência e preço, na maioria das aplicações. Assim, a indústria tem o dever de garantir um cimento produzido de forma sustentável, ou seja, rentável e responsável;
- De acordo com os protocolos e diretrizes desenvolvidos em conjunto, as empresas, inclusive as indústrias de cimento, devem publicar os dados relativos às suas próprias emissões e contaminações, estabelecendo seus planos de ação em relação a elas, mas, em sua grande maioria, não o fazem;

- •Uma vez que a indústria cimenteira é responsável por cerca de 5% das emissões de CO₂ do nosso planeta, provocadas pelo homem, as quais resultam, essencialmente, da queima de combustíveis fósseis (40%) e, do processo de descarbonatação do calcário (50%), uma reação química necessária para produzir o clínquer. Dentre as estratégias destinadas à redução das emissões de CO₂, deve-se:
- • •substituir o clínquer por outros componentes minerais adequados ao cimento;
- • •substituir os combustíveis fósseis por biomassa e gás;
- • •melhorar a eficiência na utilização da energia;
- •Os objetivos para as emissões e suas reduções são de responsabilidade de cada uma das empresas individualmente que deverão trabalhar para esse fim;
- •A experimentação é, de fato, a base mais importante do método científico e o decisor final sobre a validade de determinada hipótese;
- •No caso particular de alguns contaminantes, como a dioxina, segundo relatórios de co-incineração em cimenteiras, existe um conjunto de variáveis, não completamente conhecidas, que influenciam a produção de dioxinas e furanos por uma cimenteira. Dentre estas, a que parece ter uma influência predominante, é a temperatura de funcionamento de despoeiramento;
- •É de bom senso e preciso que sejam levantados os efeitos epidemiológicos antes de se tomar a decisão de se avançar com a co-incineração;
- •Se for avançar com a co-incineração, o controle do funcionamento do sistema de tratamento de resíduos industriais terá que ser extremamente rigoroso e transparente;
- •Torna-se clara a melhor adequação do termo co-incineração em relação ao termo co-processamento. Este último vem sendo utilizado como jargão técnico

no meio empresarial e nas empresas de gestão ambiental, assumindo como intrínsecas as vantagens desse processo;

- Já a co-incineração, termo adotado em Portugal, por exemplo, exprime melhor os interesses da defesa da saúde pública e do meio ambiente, realçando tratar-se de um processo térmico de queima de resíduos;
- É inevitável a existência de diversos riscos associados à co-incineração de resíduos, mas, eventualmente, poderia, em condições específicas de controle e monitoramento, trazer alguns benefícios econômicos e ambientais, desde que respeitadas as diversas condições operacionais e de segurança;
- A introdução e a expansão da co-incineração de resíduos em fornos de cimento devem ser consideradas como questão complexa, que traz inúmeros problemas ambientais, sociais e de saúde pública, frequentemente desconsiderados na apresentação das suspeitas vantagens econômicas e ambientais defendidas pelos adeptos do “co-processamento”;
- Pode-se dizer com bastante clareza que: a queima de resíduos em fornos de clínquer não é uma alternativa segura e sustentável e sim, altamente duvidosa e perigosa;
- O transporte dos resíduos industriais para os pólos cimenteiros dissemina os riscos ao longo das rotas e, em seguida, concentra-os nos assentamentos mais próximos às plantas industriais de cimento;
- As fontes geradoras de resíduos, os meios de transportes e a fábrica receptora compõem cadeias através das quais os riscos associados se transferem de diversos pontos fixos para outro ponto fixo, ambos permanentes e localizados;
- Se fossem associados valores monetários aos riscos dos elos dessa cadeia, que envolve a utilização de resíduos, haveria um deslocamento dos custos de processo da co-incineração de resíduos industriais nas plantas cimenteiras, modificando a viabilidade econômica. Acrescido a isso, haveria a indução de

desenvolvimentos tecnológicos voltados para a utilização do co-processamento de resíduos industriais com menos riscos;

- As normas e resoluções referentes à queima de resíduos e seus comprometimentos ambientais, apresentam algumas falhas e possibilitam que as empresas, apesar de não praticarem suas atividades corretamente, estejam em conformidade com a lei;
- Um exemplo, é que, a prática da queima dos resíduos, em geral, desconsidera as possíveis reações e formação de novos compostos durante o processo da mistura de resíduos;
- Necessidade das normas definirem uma frequência mínima para análises dos resíduos a serem incinerados, permitindo que se incinere resíduos somente após prévia análise de sua composição e propriedades, mesmo que exista o argumento de serem resíduos de mesma procedência;
- Os ensaios laboratoriais utilizando lixiviação de corpos-de-prova com cimentos contaminados com sais de metais pesados mostraram que é possível a contaminação de solos e aquíferos;
- Os ensaios relativos à queima de borracha vulcanizada contaminada com arsênio mostraram que a queima de pneus em fornos de cimenteiras podem acarretar problemas de poluição nas vizinhanças dessas unidades;
- Os ensaios laboratoriais desenvolvidos visaram criar uma relação crítica em que, qualquer contaminante que entre na cimenteira com os resíduos, ou sai no cimento ou nos gases de queima. Isto resulta que a possibilidade de contaminantes perigosos tanto pode afetar os trabalhos da própria cimenteira, quanto à população do entorno ou então ao usuário no ponto final;
- Estando a química, presente como matéria, em vários segmentos da educação, é racional que o ensino da mesma seja voltado a informar ao cidadão e, permitir-lhe uma melhor qualidade de vida;

- •O processo educativo deve permitir ao aluno a aquisição de um conhecimento científico de forma contínua para que entenda o meio ambiente e o que passa em seu entorno;
- •O processo educativo deve, também, veicular a construção de um desenvolvimento intelectual e ético para que o cidadão possa garantir uma vida com melhores padrões de qualidade;
- •O professor, formador deste aluno-cidadão, deverá estar sempre com suas informações atualizadas a fim de ficar a par dos acidentes químicos, principais poluentes e, novas tecnologias desenvolvidas;
- •O professor, responsável pelas transformações necessárias ao ensino da química, relacionadas ao meio ambiente, deve incentivar ao aluno a buscar conhecimentos para que sua formação sobre o assunto não termine naquela disciplina e sim, se torne sempre uma duradoura busca de conhecimentos através da vida estudantil e profissional do aluno;
- •O professor, principalmente o responsável pelas disciplinas de educação ambiental, como a química ambiental, deve auxiliar na formação de cidadãos conscientes do relacionamento existente entre os conceitos aprendidos e o meio ambiente;
- •O ensino de química em níveis fundamental e médio não deve se restringir ao saber de fórmulas, de estruturas de átomos, de números de oxidação e outros assuntos, sem os relacionar com a química do nosso dia a dia;
- •O ensino de química, também em níveis fundamental e médio, deve incluir experimentos em seus programas para que o aluno acompanhe as reações químicas, seus efeitos e possíveis repercussões a níveis ambientais;
- •A educação ambiental não deve ser um padrão a ser seguido em qualquer região, pois alguns aspectos podem não se inserir na realidade vivida pelos seus habitantes;

- •A adoção das medidas acima descritas desenvolveria uma visão crítica dos alunos em relação de como os processos e tecnologias químicas influenciam os níveis de contaminação ambiental e, provavelmente, se interessariam mais pelo assunto em pauta;
- •É importante que indústrias como as cimenteiras estejam no rol das avaliações críticas da educação ambiental a fim de que se conheçam os processos de fabricação de cimento, principalmente quando utilizam resíduos industriais com contaminantes, que devem sempre ser avaliados e monitorados;
- •Além do exposto, haveria uma maturidade, no que concerne ao perfil do aluno, com um padrão pessoal de comportamento precioso, pois estaria em conexão com a realidade ambiental;
- •Conclui-se que a educação ambiental não está relacionada apenas à natureza, mas também às relações sociais, políticas, econômicas e culturais da humanidade.

8.7 PROPOSTAS DE FUTUROS TRABALHOS

A partir de análises realizadas sobre a visão da educação ambiental, dos riscos e normas ambientais abordados, pode-se sugerir os seguintes trabalhos futuros:

- •Desenvolvimento de novos experimentos laboratoriais para o cimento e os resíduos industriais a fim de detectar alguns elementos tóxicos que, ora, não são analisados;
- •Desenvolvimento de disciplinas ambientais voltadas para a química de forma que abranjam os ensinos fundamental, médio e superior;
- •Institucionalização de normas para garantir a inclusão de elementos tóxicos que hoje não são analisados na especificação final do cimento;
- •Desenvolvimento de tecnologias mais limpas a fim de analisar a possível utilização de resíduos industriais em fornos de cimenteiras;

- •Desenvolvimento e propostas de modificações nos processos de produção atuais de cimento, visando a diminuição de contaminantes gerados, principalmente quando são queimados resíduos industriais em seus fornos;
- •Desenvolvimento de avaliações, no que tange ao tratamento dos riscos e contaminação por substâncias tóxicas, presentes na massa dos resíduos, nas emissões atmosféricas das plantas de cimento e, no próprio cimento, bem como a disseminação desses;
- •Desenvolvimento de um estudo de Avaliação e Análise de Riscos para aplicação, no espaço ocupado pelo sistema constituído pela produção de cimento, com emprego de resíduos;
- •Avaliação dos problemas relacionados à degradação dos ecossistemas, riscos para a saúde dos trabalhadores e das populações expostas à poluição, agravados pela fragilidade dos órgãos ambientais, da saúde e do trabalho ao licenciarem, monitorarem e fiscalizarem, inadequadamente, os setores e empresas poluidoras;
- •Adoção de disciplinas voltadas ao caráter ambiental nos cursos de graduação, principalmente aos relacionados à área tecnológica, nos moldes da disciplina proposta nesse estudo;
- •Promoção de debates sobre co-incineração apresentando os riscos e desafios para a sociedade, já que existem muitas incertezas associadas a sua prática, que são ampliadas pela vulnerabilidade institucional, em especial, no caso dos licenciamentos e controles ambientais;
- •Apoiar a sustentabilidade quanto aos princípios da Agenda 21 e às Convenções da Basiléia, (que proíbe a exportação de resíduos perigosos) e de Estocolmo (sobre poluentes orgânicos persistentes-POPs), dirimindo as desigualdades sociais e a injustiça ambiental no planeta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCP, Associação Brasileira de Cimento Portland, Co-processamento, “Coletânea de Trabalhos Técnicos”, Volumes 1, 2 e 3, 2002.

ABCP, Associação Brasileira de Cimento Portland, Co-processamento: sustentabilidade na indústria do cimento: in: VI Feira Internacional do Meio Ambiente Industrial (FIMAI) São Paulo, 2004.

ABM, News, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Coque de petróleo: alternativa como insumo energético, 31/08/2004.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas, Lixiviação de resíduos, NBR 10.005, RJ, 1987.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas, Norma publicada para resíduos sólidos, nova versão da norma NBR 10.004, 2004.

AIRES, J.R., Termo-reciclagem de borras de petróleo, Boletim da ABGP nº4, 1999, p.5.

AHLUWELLA & PAGE, Substituição do cimento como matéria-prima. Effect of low-grade fuel, combustible wastes and non-traditional raw materials. In: International Congress on the Chemistry of Cement, 9, Delhi, September, 1992.

ALBERT, L.A., Introducción a la toxicología ambiental. México: Organización Mundial de la Salud, Centro Panamericano de Ecología Humana Y Salud, 1997, p.471.

ALMEIDA, L.T., Política ambiental: uma análise econômica, Campinas, SP, Papirus, São Paulo, UNESP, 1998, p.192.

ALMEIDA, SERRANO E FRADE, Unidade de Energia e Ambiente do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, 2006.

ALVES, F.A, A alternativa da incineração. Saneamento ambiental, São Paulo, v.4 nº25, 1993, p.14-18.

ALVES, M.R.F.V., Reciclagem de borra oleosa: uma contribuição para a gestão sustentável dos resíduos da indústria de petróleo em Sergipe, Universidade Federal de Sergipe, Dissertação de Mestrado, 2003.

AMARAL,S.P.,DOMINGUES,G.H.,Aplicação de resíduos oleosos na fabricação de materiais cerâmicos, Congresso Brasileiro de Petróleo, São Paulo, IBP, 1990, p.1-13, ref. TT-345.

ANASTAS, P.T., América Chemical Society, ACS symposium series, 577 (1994), 123.

ANIP, Sindicato Nacional de Pneumáticos, 2004.

ARACRUZ, Programa de Educação Ambiental (PEA), junho/ 2006.

A TRIBUNA, CETESB avalia danos ambientais causados por óleo, 14 de fevereiro de 2002.

ATUALIDADES DIPLOMÁTICAS – FRANÇA, 2007,

in: <http://www.ambafrance.org.br/abr/atualidades/atualidades.htm>

BAGNOLI, F.,BIANCHI, A.,CECCARINI,A.,FUCOCO,R.GIANNARELLI, S.,Trace metals and organic pollutants in treated and untreated residues from urban solid waste incinerators. Microchemical Journal 79, 2005, p.291-297.

BAPTISTA,C.N., Medicina do Trabalho na Indústria do Cimento, Ciclo de Conferências, Indústria do Cimento: Fabricação, Co-processamento e Meio Ambiente, Rio de Janeiro: ABCP/FEEMA, 1995, p.203-212.

BARNA, R., RETHY, Z., TIRUTA -BARNA, L., Release dynamic process identification for a cement based material in various leaching conditions. Part I. Influence of leaching conditions on the release amount. Journal of Environmental Management, 74, issue 2, jan /2005, p.141-151.

BARRETO,A.M., MARCIANO, Z.A. Desempenho energético da indústria brasileira de cimento em 1984. In: Reunião de Técnicos da Indústria do Cimento, 36, São Paulo, 25 a 26 de julho de 1985. Anais ABCP v.2, anexo11, 1985.

BARRETO, A.M. Desempenho energético da indústria brasileira de cimento em 1986. In: Reunião de Técnicos da Indústria do Cimento, 37 São Paulo. 27-28 de julho de 1987. Anais ABCP v.1, anexo 06,1987.

BASÍLIO, Francisco A., Cimento Portland, Estudo Técnico, ABCP, 5ª edição, São Paulo, 1983.

BATTAGIN, Arnaldo Forti, O Mundo do Cimento, 2003 in: www.cimento.org .Consultado em fev/2007.

BELTRAN, Nelson Orlando & CISCATO, Carlos Alberto. Química. São Paulo. Cortez, 1981.

BEN – Balanço Energético Nacional, 1995-2003.

BLUMENTHAL,M.H.,Tires. McGrawHill, Recycling Handbook, New York, cap.18, 1993, p.1853-1863.

BRAGA,T.M., Risco e conflito ambiental sob o signo da (mono) indústria: um estudo sobre políticas ambientais na bacia do rio Piracicaba, Minas Gerais. In: População e meio ambiente: debates e desafios/ Haroldo Torres e Heloisa Costa (organizadores) – São Paulo: Editora SENAC, São Paulo, 2000.

BRANSCOME, M. and MOURNIGHAM, R.E., “Hazardous waste combustion in Industrial Process: Cement and Lime Kilns”, U.S. Environmental Agency, Office of Research and Development, 2002.

BRASIL, Ministério das Minas e Energia, Balanço Energético Nacional, BEN 1996 (ano base 1995), Departamento de Desenvolvimento Energético, Brasília, 2006.

BRESLOW, R., Representação da análise do ciclo de vida de uma indústria química considerando na horizontal o ciclo de vida do produto. Chemical Engineering News, 26, 1996, 72.

BROWN,L.R.,Oil-degradins microorganisms, Chemical Engineering Progress,Oct/1987, p.35-40.

CAMPOS, M., L.A.M.C., Introdução à Química Ambiental. Editora: Bookman, 2004.

CAPONERO, J., TENÓRIO, J.A.S. Study of the pyrolysis reactors of brazilian waste tire using TGA and DTA, Department of Metallurgical and Material Engineering, U.S.P., São Paulo, 2000.

CAPPI, D.M., Recuperação ambiental de áreas erodidas como alternativas de destino final de pneus inservíveis. Dissertação de Mestrado, USP, Piracicaba SP, fevereiro / 2004.

CAVALCANTI, J.E., A década de 90 é dos resíduos sólidos. Revista Saneamento Ambiental, nº 54, p.16-24, nov/dez/1998.

CBE, Congresso Brasileiro de Energia, 1999.

CCI, Comissão Científica Independente – resultados dos testes definitivos para a co-incineração de resíduos industriais perigosos na cimenteira de Outão, abril/2002.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Educação ambiental, 2006.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, P 4.263: Procedimento para utilização de resíduos em fornos de produção de clínquer, São Paulo, 2003 19p.

CHASSOT, Attico. A ciência através dos tempos. 2ª edição. São Paulo. Editora Moderna, 1997.

CHASSOT, Attico Para quem é útil o ensino? Canoas. Ed. Da Ulbra,1995.

CIMENTO.ORG/ co-processamento.htm, acesso: out/2006

CONAMA – Companhia Nacional de Meio Ambiente, Resolução nº 316 de 29 de outubro de 2002.

CONAMA – Companhia Nacional de Meio Ambiente, Resolução nº 258 de 26 de agosto de 1999.

CONAMA – Companhia Nacional de Meio Ambiente, Resolução nº 008 de 06 de dezembro de 1990.

CONCAWE – Conservation of Clean Air and Water in Europe, Petroleum coke, Product Dossier, CONCAWE, 1993, n.93/105.

CONNER Spud SPENCE, R. D., Chemistry of microstructure of solidified waste forms. Boca Raton: Lewis Publishers, 1992.

CO-PROCESSAMENTO EM CIMENTEIRAS, O MUNDO DO CIMENTO, consultar: <http://www.cimento.org>, Consulta: ago/2006.

CRIADO,J.M., GONZALEZ,M., MÁLEK,J. ORTEGA,A., The effect of the CO₂ pressure on the thermal decomposition kinetics of calcium carbonate, Thermochimica Acta, 254, 1995, p.121-127.

ÇELIK, Özlem, Utilization of gold tailings as an additive in Portland cement. Department of Civil Engineering, Istambul University, Istambul, Turkey. In:ozl_cel@yahoo.com.,2007

DALTON,L.J.,GARDNER,K.H.,SEAGER,T.P.,WEIMER,J.C.M.,SPEAR,J.C.M.,MAGEE,B. J., Properties of portland cement made from contaminated sediments. Resources, Conservation and Recycling, 41, 2004, p. 227-241.

DANTAS,K.M.C., Implantação de um sistema de gestão ambiental em uma empresa de co-processamento de resíduos em fornos de cimento; estudo de caso na Tecnosol Comércio e Serviços Ltda, Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado Engenharia de Produção,UFRJ, COPPE,2000.

DEGRÉ, J. P., Waste co-processing in industry. Criteria's for on optimal waste management in the cement industry, Holderbark, Corporate Industrial Ecology, 1996.

DEMPSEY, C. R., OPPELT, E. T., Incineration of hazardous waste, a critical review update. Air & Waste, jan/1993, v.43, p.25-73.

DIAS, Genebaldo Freire, Elementos para a percepção das questões ambientais. Brasília, 2000 In: www.ucb.br.

DIAS, Genebaldo Freire, Educação Ambiental – Princípios e Práticas. Brasília: ed. Gaia, 2004.

DIOXINS – sources, levels and exposures in Demark Danish Environmental Protection Agency, 1997.

DUDA, Walter, Cement data book. 3ªedição rev. ampl., Wiesbaden, Berlijhn, Bauvelong, 1985, v.1.

DUARTE, Moacyr, Riscos Industriais – Etapas para a investigação e a prevenção de acidentes, Rio de Janeiro: FUNENSEG, 340 p. , 2002.

DYNAMIS PERSPECTIVAS, Coque de petróleo, parte 3, perspectivas, consultar contato@dynamismecanica.com.br, fev /2004.

EMBRAPA, Empresa brasileira de pesquisas agrícolas, Meio-Ambiente, Princípios da educação ambiental, 2006.

ENCICLOPEDIA de La Química Industrial, La Química de Los Cementos, vol.1, Bilbao Espanha,1967.

EPA – Environmental Protection Agency, Reciclagem de Pneus,1987.

EPA-Environmental Protection Agency, Test methods for evaluation solid waste, toxicity characteristics leading procedure (TCLP): Method 1311, Revision 0, 35 p. Physical /chemical methods. SW-846, 1992.

EPA-Environmental Protection Agency, The inventory of sources of dioxins in the United States, EPA/600/P-98/002, Washington DC: Office of Research and Development, april /1998.

EPA-Environmental Protection Agency, Tires, nº 166/2000, série IB, 20/07, 1999.

EPA-Environmental Protection Agency. The inventory of sources and environmental releases of dioxin-like compounds in the United States: The year 2000 update, EPA/600/P-03/002A. março/ 2005.

FEDRIZZI, L., AZZOLINI, F., BONORA, P.L., The use of migrating inhibitors to repair motorways' concrete structures contaminated by chlorides. Cement and Concrete Research, 35, 2005, pp.551-561.

FEPAM – Fundación Estadual de Protección Ambiental. Terceras Jornadas de Tecnologías y Políticas Ambientales. El Tratamiento de los Resíduos Industriales y Especiales em el Estado do Rio Grande do Sul – Brasil. Ing. Mario Rolberg Soares, 1997.

FERRARI, Ronaldo, Cia. de Cimento Itambé, Co-processamento de resíduos industriais em fornos de clínquer, Balsa Nova, abr/2002.

FERREIRA,C.,Impacte ambiental versus sustentabilidade, último acesso: info@ideiasambientais.com.pt, jun/2006.

FIEMA-Federação das Indústrias do Estado do Maranhão. Legislação sobre tratamento térmico, CETREL S.A., Empresa de proteção ambiental, 2004.

FORMOSINHO, S., PIO, C., BARROS, H., CAVALEIRO, J., Parecer relativo ao tratamento de resíduos industriais perigosos, São João do Estoril, Cascais, 2000.

FORMOSINHO, S. et al. Primeiro Relatório da Comissão Científica Independente, Parecer relativo ao tratamento de resíduos industriais, cap. IV, 2006.

FREITAS, C.M., PORTO, M.F.S., RIVETTA, F. et al. Poluição química ambiental – um problema de todos que afeta alguns mais que outros. *Bahia Análise de Dados*, v.10.n.4, mar/2001,p.260-270.

FUNASA – Fundo Nacional de Saúde, 2001, Portaria 1499/01.

FURLAN, L.T., MERCANTI, J.A., Co-processamento de resíduos na indústria do Cimento, VI FIMAI, PETROBRÁS, 2004.

GIANETTI, Biagio, ALMEIDA, Cecília, A indústria química no contexto da ecologia industrial, Universidade Paulista, 2006.

GIANETTI, Biagio, ALMEIDA, Cecília, SILVA, Izabel, Gerenciamento ambiental na indústria - uma ferramenta da ecologia industrial, Universidade Paulista, Laboratório de físico-química Teórica Aplicada, São Paulo , Brasil, 2006.

GIANNOPOULOS,D.I., KOLATIS,A.,TOGKALIDOU,G.,SKEVIS AND M.A.FONTI., Quantification of emission from the co-incineration of cutting oil emulsions in cement plants – Part I: NO_x, Co and VOC. *Fuel*, v.86, Issues 7-8, may/2007, pp. 1144-1152.

GOLDIM, José Roberto, O Princípio da Precaução, *RIO 92*, abr/2002.

GOODSON, Ivor F., Currículo: teoria e história. São Paulo: Vozes, 1995.

GREENPEACE.htm, Brasil, 1998-2006.

GÜNTHER,W.M.R, Minimização de resíduos e educação ambiental. VII Seminário Nacional de Resíduos Sólidos e Limpeza Pública, ABPL, Associação Brasileira de Limpeza Pública, SP, 2000.

HENRY, John., A revolução científica e as origens da ciência moderna. Rio de Janeiro. Jorge Zaar, 1998.

HEWLETT, Peter C., Lea's chemistry cement and concrete, England: Butterwort Heinemann, 2003.

HINRICHS, Roger A. & KLEINBACK, Merlin, Ministério de Energia e Meio Ambiente. São Paulo Pioneira Thomson Learning, 2003.

HOBBSAWZ, Eric J., A era das revoluções – 1789-1848. São Paulo: Paz e Terra, 1996.

HOLCIM, Relatório de sustentabilidade,2003

INPA, Laboratório de Psicologia e Educação Ambiental, jul/2006.

INR, Instituto Nacional de Resíduos, Relatório do Estado de Ambiente,1999.

IPCT, Instituto de Pesquisa, Ciência e Tecnologia. Pneus. In: Meio Ambiente Industrial Revista, 2002.

IPPC, Reference document on best available techniques in the cement and lime manufacturing industries, integrated pollution prevention and control. Institute for Prospective Technological Studies, European Comission, Sevilha, Espanha, set/1999

JACOBI, P.R., Educação Ambiental: O desafio da construção de um pensamento crítico, complexo e reflexivo. Educação e Pesquisa, vol. 31, nº 2, 2005.

KIHARA, Yushiro, Impacto da normalização do co-processamento de resíduos em fornos de clínquer, Congresso Brasileiro de Cimento, São Paulo, nov/1999.

KIKUSHI,R., MUKHERJEE,A.B., SANTOS, S.M., Test results of laboratorial waste co-incineration and considerations for industrial cement production.Journal of the Energy Institute, v. 79, nº 3, sep/2006, p. 145-151.

KOMATSU,Carlos Eduardo, Co-processamento de resíduos industriais em fornos de clínquer, CETESB-FIMAI, nov/2004.

KUMAR,S.,KUMAR,R.,BANDOPADHYAY,A., Innovative methodologies for the utilization of waste from metallurgical and allied industries. National Metallurgical Laboratory, Council of Scientific & Industrial Research, Janeshedpur 831007, Índia, apr/2006.

LEÃO e SILVA.O que é educação ambiental? Consultar: www.apoema.com.br,1995. Última consulta: jan/2007.

LEG, Medina, BORUNDA, E.O., ELGUEZEBEL, A.A., Use of cooper slag in the manufacture of portland cement. Materials de Construcccion, 56(281): p.31-40, Spanish, jan/mar/2006.

LEGISLAÇÃO NACIONAL, EDUCAÇÃO AMBIENTAL, BRASIL, abril /1999.

LEMARCHAND, Daniel, Cement kiln incineration associated to pretreatment, a viable waste management solution. In: Congresso Brasileiro de Cimento, 5, SP, nov/1999, Anais São Paulo,1999.

LIEBERMAN,Stuart, Retire tire dumps when possible, State Department of Environmental Protection, USA, 2005.

LIMA E SILVA, Pedro P., Uma luz no fim do túnel, Revista Arché, n 25, Universidade Cândido Mendes, RJ, fev/2000, 25pp.

LIN,X.D.,POON,C.S.,SUN,H.,LO,I.M.C.,KIRK,D.W. Heavy metals speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. Journal of Hazardous Materials, v.82, n.3, apr/2001, p.215-230.

MAINIER, F.,B., Os acidentes químicos e os processos produtivos. In: Anais – VIII SIMPEP – Simpósio de Engenharia de Produção, UNESP, Bauru, 11-13 nov/2001, 10 pp.

MAINIER, F. B. & ROCHA, A. A. - H₂S: Novas rotas de remoção química e recuperação de enxofre In: Anais 2º Congresso Brasileiro de P& D em Petróleo & Gás, Hotel Glória, UFRJ, Rio de Janeiro, 15/ 18 de junho, 2003, 6pp.

MALTAIS,Y.,SAMSON,E.,MARCHAND,J., Predicting the durability of Portland cement systems in aggressive environments – laboratory validation. Cement and Concrete Research, 34, 2004, p.1579-1589.

MANAHAN, Stanley E., Industrial Ecology:Environmental Chemistry and Hazardous Waste, Lewis Pub., Londres, 1999.

MARCHIORI, E.U., Os pneus e a indústria do cimento, Fev / 2006.

MARCIANO, J. R., E. & KIHARA, Y., Looking Green, World Cement, apr/1997 , p.82-88.

MARINGOLO,V., Clínter co-processado: produto de tecnologia integrada para sustentabilidade e competitividade da indústria do cimento. Tese de Doutorado. São Paulo, 2001.

MARINGOLO,V. Co-processamento no Brasil. Trabalho apresentado no VI FIMAI/ VI SIMAI. Feira e Seminário Internacional de Meio Ambiente Industrial. São Paulo: ABCP. 2004.

MATTOS, U.A.O. & RIBEIRO, F.S.N., Co-processamento de resíduos químicos e o impacto na saúde do trabalhador e no meio-ambiente. O caso da indústria de cimento de Cantagalo, RJ, XVIII ENEGEP, 1997.

MAZZER, C., CAVALCANTI, O., A., Introdução à gestão ambiental de resíduos, Infarma, v.16,nº11-12, 2004.

MEC, Ministério da Educação e Cultura. Um retrato da presença da educação ambiental no ensino fundamental brasileiro, 2004.

MEYER, M.A.A., Educação Ambiental: uma proposta pedagógica, Em aberto (49), jan/mar/1991, p.41-45.

MME & EPE – Balanço Energético Nacional 2004 – RJ.

MME & EPE – Balanço Energético Nacional 2006. Ano base: 2005 – RJ.

MOIR,G.K., GLASSER,F.P., Mineralizer, modifiers and activators in the clinkering process. In: International Congress on the chemistry of cement, 9, Delli, sep/1992. Proceedings Delli,1992, v.1.

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 p.127-151.

MORRISON, R., BOYD,R., Química Orgânica, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1996, 13ª edição.

NAMMI, S., IBAMA, Implantando uma estação ecológica: a prática do desenvolvimento sustentável, SBPC, Brasil, ago /2002.

NANNI, R., Revista Eletrônica de Ciências: v.26, mai /2004.

NAQVI,A.A.,NAGADI,M.M.,KIDWAI,S.,KHATEEB,URREHMAN,MASLEHUDDIN,M., Search of aprompt gamma ray of chlorine analysis in a Portland cement sample. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 533, 2004, p.591-597.

NEDER, L.T.C. Tratamento de resíduos industriais perigosos: tecnologia de encapsulamento por complexos argilominerais – CAMS .Tese de doutorado em Saúde Pública, São Paulo: USP, 1998 103 p.

NEVILLE, Adam M., Properties of concrete. Fourth and final edition. Longman Group Limited, 1996.

NIELSEN, P.,E., HERFORT,D., GEIKER,R.M., Binding of chloride and alkalis in Portland cement systems. Cement and Concrete research, 35, 2005, p.117-123.

OFICIMEN, Agrupación de Fabricantes de Concreto de España. Combustibles alternativos em la fabricacion del cemento, Madrid,1998, 26p.

PÉRA, J., AMBROSIE, J., CHABANNET, M., Valorization of automotive shredder residue in building materials, Cement and Concrete Research, 34, 2004, p.557-562.

PEREIRA, T.E.B., FILHO, M. S., Educação Ambiental: subsídios para sensibilização de estudantes sobre a questão energética, PROCEL, 2001.

PETROBRÁS, N-2622, Normas para classificação, armazenamento temporário, transporte e disposição de resíduos sólidos oleosos, RJ, 1998.

PIPILIKAKI,P.,KATSIOTI,M.,PAPAGEORGIOU,D.,FRAGOLIS,D.,CHEVOTAKIS,E., Use of tire derived fuel in clinker burning, Cement and Concrete Composites, Volume 27, Issues 7-8, aug/sep,2005, p.843-847.

PLICAS, L., M.,A., FERTONANI,I.,A.,P., FORGERINI,D., FACCHINI,D.,A., Apoio ao Ensino de química no Ensino Médio da Rede Pública, SBQ – Sociedade Brasileira de Química, 29ª Reunião Anual da sociedade Brasileira de Química, 1999.

PNEUS USADOS, Recipneus, consultar: <http://www.goodyear.com.au/>, fev/2001.

PNEUS USADOS, consultar: Pneususados.htm, 2003.

PNUMA, Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. Producción más limpia, um paquete de recursos de capacitación, fev/1999.

PRADO, Renato M., Educação Ambiental, Análise crítica das políticas sobre a educação ambiental no Brasil, 2003.

PRIGOGINE,A.,CHASSOT,A ciência através dos tempos. São Paulo, Editora Moderna,1997.

PRINCE, M., SAMBASIVAM, Y., Biorremediation of petroleum wastes from the refining of lubricant oils, Environmental Progress, vol.12,nº1,1993,p.5-11.

PUC - PR, TCC, Engenharia Ambiental, CCET, 2002.

RDC & KEMA, Comparative study on the performances of co-incineration and specialized incineration final report study performed for European Commission, DG XI, Ref. Nº: B4 – 3040/98/000109/MAL/E1, 1999.

RECIPNEUS – Pneus usados – Empresa Nacional de Reciclagem de Pneus, Ltda. Consultar: www.recipneu.com/-4k, 2001.

REIGOTA, M., CASSINO, JACOBI, P., OLIVEIRA, J., Desafios à educação ambiental in Educação, meio ambiente e cidadania. Secretaria do Meio ambiente. SP, 1998.

RESÍDUOS INDUSTRIAIS E A QUESTÃO AMBIENTAL, consultar: www.ambientebrasil.com.br, 2006.

ROBERTS, L., Environmental engineer, Lafarge Building Materials Inc., Personal communication with University of New Hampshire, Feb./2001/march/ 2002.

ROHAN, F., Unidade de Energia e Ambiente do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, 2001.

ROSAS, C., Gabinete Técnico da CONFAGRI, Co-incineração ou CIRVER, 2002.

ROSKILL, O coque de Petróleo, Unidade de energia e ambiente do centro tecnológico da cerâmica e do vidro, 2003.

RUIZ, M.C., IABIEN, A. Environmental behavior of cement- based stabilized foundry sludge products incorporating additives, Journal of Hazardous Materials, v.109, n.1-3, jun/2004, p. 45-52.

SALGADO, P.E.T., Toxicologia dos metais. In: OGA . S. Fundamentos de Toxicologia. São Paulo, 1996, cap.3.2, p.154-172.

SANTI, A.M.M. O emprego de resíduos como catalisadores complementares na produção de cimento na perspectiva da energia, da sociedade e do meio-ambiente. Estudo de caso: Minas Gerais no período de 1980-1997, Campinas, SP. Tese de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica –1997, pp.157.

SANTI, A.M.M., CREMASCO, M. S., Combustíveis e riscos tecnológicos ambientais na fabricação do cimento: avaliação contextualizada no município de Barroso, Minas Gerais, III Encontro da ANPPAS, Brasília, maio/2006.

SANTI, A.M.M. & NEBRA, S.A., Fornos de cimento: incineração de resíduos ou queima de combustíveis alternativos? VII Congresso Brasileiro de Energia, COPPE/RJ, 1996.

SANTI, A.M.M. & SEVÁ, Fº. A.O., Análise do emprego de resíduos como combustíveis complementares em indústrias de cimento no Sudeste do Brasil. Anos 1980-1990, Congresso Brasileiro de Planejamento Energético, São Paulo, 1998.

SANTI, A.M.M. & SEVÁ, Fº.O.S., Resíduos renováveis e perigosos como combustíveis industriais. Estudo sobre a difícil sustentação ambiental da fabricação de cimento no Brasil, anos 1990, VIII Congresso Brasileiro de Energia, RJ, dez/1999.

SANTI, A.M.M., Co-incineração e co-processamento de resíduos industriais perigosos em fornos de clínquer; investigação do maior pólo produtor de cimento do país. Região metropolitana de Belo Horizonte, MG. Tese de doutorado, Campinas, 2003.

SANTI, A.M.M., SEVÁ, F.O.S., Combustíveis e riscos ambientais na fabricação de cimento, II Encontro Nacional de Pós-Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade, ANPPAS, Campinas, São Paulo, maio/2004.

SANTOS, W.L.P., & SCHNETZER, R.P., Educação em química – compromisso com a cidadania, Ijuí, RG, ed. Unijui, 1997.

SANTOS, Rogério Silva., Reaproveitamento do resíduo de borra de petróleo da bacia de Campos, RJ em cerâmica vermelha, Campos dos Goytacazes, RJ, UENF, Tese de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2001.

SCORECARD, About the chemicals, consultar: www.scorecard.org, consultado: set/2006.

SEABRA, P.N., Uso de biorremediação em áreas impactadas pela indústria de petróleo. Ed. Biodegradação, Jaguariúna, SP, EMBRAPA Meio-ambiente, ISBN nº 85 85771-14-3, 2001, p.41-59.

SEMA – Secretaria de Estado do Meio Ambiente de São Paulo, Conceitos para fazer educação ambiental, 2006.

SEVÁ, F.A.O., Análise do emprego de resíduos como combustíveis complementares em indústrias de cimento no Sudeste do Brasil, Congresso Brasileiro de Energia, 8, Rio de Janeiro, Anais, COPPE/PPE, 1999, p.212-224.

SEVÁ, F.A.O. & PALITOT, S. P., Processo de trabalho, risco industrial e crise. Os trabalhadores da sustentação da produção cimenteira, V ENEGEP, Congresso Nacional de Engenharia de Produção, 1985.

SHIH, Pai-Hauy, CHANG, Juu-En, CHIANG, Li-Choug, Reuse of heavy metal containing sludges in cement production. Cement and Concrete Research, vol.35, Issue 11, Nov/2005,

p. 2110-2115.

SHTEPENKO, O., HILLS, C., BROUGH, A., THOMAS, M., Chemical Engineering Journal, 1118, may 1/ 2006, p.1-2.

SILVA, J.G., Há emissões acrescidas na co-incineração de resíduos industriais perigosos em cimenteiras, Universidade de Coimbra, Associação Nacional de Conservação da Natureza, QUERCUS, abril/2002.

SILVA, J.R., ALMEIDA, C.M.V.B., Gerenciamento ambiental na indústria - uma ferramenta da ecologia industrial, Universidade Paulista, 2002.

SIMONDON, G., Du mode d'existence des objets techniques, Paris, Autier-Montagne, 1969.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, SNIC, Revista do SNIC, Relatórios Anuais RJ, 1980-1998.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, SNIC, Relatório 2005

SKOOG et al, Fundamentos da Química Analítica, 1ª edição ed. Thomson Learning, 2002.

SLOOT, H.A., VAN DER, Quick techniques for evaluating the leaching properties of waste materials: their relation to decisions on utilization and disposal, Elsevier Science B.V. p. 298-310, 1998.

SMAILYTE, G., KURTINAITIS, J., ANDERSEN, A., Mortality and cancer incidence among Lithuanian cement producing workers. Occupational and Environmental Medicine, 61, 2004, p.529-534.

SMIDTH, F.L. Cooling of clinker. In: The international cement production. Seminar, Dinamarca, maio/30-junho/19, 1999, Course Lecture 5.3.

SOUZA, F.A., Utilização de pneus pós-consumo como combustível em fornos de cimento. In: Artigos Científicos e outros Textos Técnicos Brasileiros, 2001.

SPRUNG, S., Technological problems in pyroprocessing cement clinker: cause and solution, Dusseldorf, Beton-Verlag, 1985, 129 p.

TAYLOR, H.F.W., Cement Chemistry, 2ª Ed., London, Thomas Telford Publishing, 1997.

TRAVASSOS, Edson Gomes. A educação ambiental nos currículos: dificuldades e desafios, Revista de Biologia e Ciências da Terra. v. 1, nº 2, 2001.

TREZZA, M. A., SCIAN, A.N., Estudio comparativo de clínkers producidos com diferentes reenplazos de combustibles residuales, Materials Research, v. 6, nº 2, 2003, p.295-303.

UCHIKAWA, H., 9th International congress of cement held in New Delli, nov/1992.

UNEP DTIE, 39-43. Quai André Citroen, 75 Paris Cedex, France, 2007.

URURAHY, F.P.A., MARINS, D.M.M., VITAL, L.R., GABARDO, T.I., Jr., P.N., Effect of aeration on biodegradation of petroleum waste, Rev. Microbiologia, v.29 n. 4, São Paulo, out/dez/1998.

VANIN, José Atílio. Alquimistas e químicos: o passado, o presente e o futuro. São Paulo: Moderna, 2002.

VARGAS,A.S.,MASUERO,A.B.,VILELA,A.C.F.,Solidificação/Estabilização (S/S) de pó de aciaria elétrica (PAE) em blocos de concreto para pavimentação. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, v.2, n.1, jul – set /2005, p 30-34.

VEIGA, A., AMORIM, E., BLANCO, M., Um retrato da presença da educação ambiental no ensino fundamental brasileiro: o percurso de um processo acelerado de expansão, MEC, Brasília, 2005.

VIRTUOSO, J. C. Desenvolvimento, Gestão ambiental e sustentabilidade: compreendendo o novo paradigma, Revista Espaço Acadêmico, n.38, julho/2004.

VIVEIROS, M., Reciclagem de pneus supera meta em 2002-2003.

WIKIPEDIA FOUNDATION, INC., Portland Cement, Wikipedia, the free encyclopedia, ago/2006.

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).

YUN,H.,PATTON,E.M.,GARRETT,J.H.,FEDDER,G.K.,KEVIN,M.F.,HSU,J.LOWE,I.J.,OPENHEIM,I.J.SIDES,P.J.Detection of free chloride in concrete by NMR. Cement and Concrete Research, v.34, 2004, p.379-390.

APÊNDICES

Materiais, Equipamentos e Métodos dos Experimentos

APÊNDICE I – EXPERIMENTOS DE LIXIVIAÇÃO

As experiências de lixiviação foram realizadas com a finalidade de se obter os teores de íons contaminantes de cobre, cromo, cádmio e níquel nas soluções lixiviadoras dos corpos-de-prova de cimento branco impregnados com sais dos respectivos elementos a serem analisados.

Método

O equipamento utilizado nas experiências de lixiviação é constituído de recipientes plásticos de 200 mL, que contêm os corpos-de-prova completamente imersos na solução lixiviadora.

A confecção dos corpos-de-prova é realizada com 40 g de cimento branco comercial, contaminados com adição de 1 g de um dos sais contendo o elemento contaminante (sulfato de cobre, cromato de potássio, cloreto de cádmio ou cloreto de níquel) e, adição de 10 mL de água desmineralizada.

Depois, a mistura resultante é colocada em formas cônicas de poliestireno com as seguintes medidas: diâmetro maior: 5 cm, diâmetro menor: 3 cm e altura de 4 cm, totalizando uma área de 50 cm². É incluída uma pequena pá de material plástico para facilitar a entrada e a retirada dos corpos-de-prova dos recipientes de lixiviação.

Os corpos-de-prova são, então, submetidos à secagem natural por um período de dois dias e, complementação da secagem em estufa de laboratório à 120°C durante o período de duas horas.

A seguir, os corpos-de-prova, retirados da forma de poliestireno, sofrem operação estática de lixiviação em períodos de 14 e 28 dias nos recipientes plásticos de 200 mL completamente submersos em volumes de 100 mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 mg/L ou ácido clorídrico 0,1 mg/L (preparado em laboratório com água desmineralizada). É realizado controle de pH da solução lixiviadora de ácido clorídrico 0,1 mg/L, pois, os componentes alcalinos da matriz cimento tendem a aumentar esse valor. As correções de para as lixiviações com ácido clorídrico 0,1 mg/L são realizadas com ácido clorídrico concentrado, procurando-se valores na faixa de pH entre 4 e 5. As lixiviações com hidróxido de sódio mantêm valores de pH em torno de 12.

Decorridos os prazos estabelecidos para a operação de lixiviação são retiradas amostras das soluções lixiviadoras em frascos de vidro apropriados para amostragem em espectrômetro e, enviadas para análise por espectrometria de emissão com plasma de argônio indutivamente acoplado, a fim de quantificar os elementos contaminantes lixiviados.

Equipamentos

1- Balança Analítica

Marca: Quimis Aparelhos Científicos Ltda

Modelo: Q-5000L 210C

Faixa de trabalho: 0,1 mg a 210 g

2- Desmineralizador

Marca: Quimis Aparelhos científicos Ltda

Modelo: Q 341-25

3- Estufa

Marca: Quimis Aparelhos Científicos Ltda

Modelo: Q 316-14

Faixa de temperatura: 20 à 120°C

4- pH metro

Marca: Quimis Aparelhos Científicos Ltda

Modelo: Q 4003

5- Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma de Argônio Indutivamente Acoplado

Marca: Jobin Yvon

Modelo: Ultima 2

Materiais

1-Cimento Branco comercial

Quantidade: 1 kg

2-Água desmineralizada

Volume: 3 L

3-Ácido Clorídrico PA – VETEC cód. 154

Volume: 1000mL

4-Hidróxido de Sódio 0,1 mg/L – VETEC

Volume: 1000mL

5-Sais (sulfato de cobre, cromato de potássio, cloreto de cádmio e cloreto de níquel)

Quantidade: 10 g

Equipamento	Marca	Modelo	Faixa de Trabalho
Balança analítica	Quimis Aparelhos Científicos Ltda	Q-500L210C	0,1mg a 210g
Desmineralizador	Quimis Aparelhos Científicos Ltda	Q 341-25	
Estufa	Quimis Aparelhos Científicos Ltda	Q316-14	20 a 120°C
pHmetro	Quimis Aparelhos Científicos Ltda	Q4003	pH de 0-14
Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma de Argônio Indutivamente Acoplado	Jobin Yvon	Ultima 2	Teores de elementos químicos de ppb a ppm

Quadro resumo dos equipamentos utilizados nos experimentos de lixiviação

Materiais	Fabricante	Quantidade
Cimento branco comercial	vários	1 kg
Água desmineralizada	Laboratório via desmineralizador	3 L
Ácido clorídrico PA	VETEC	1L
Hidróxido de sódio 0,1mg/L	VETEC	1L
Sais(sulfato de cobre, cromato de potássio, cloreto de cádmio e cloreto de níquel)	vários	10g

Quadro resumo dos materiais empregados nos experimentos de lixiviação

APÊNDICE II – EXPERIMENTOS DE QUEIMA DE BORRACHAS

As experiências de queima de borrachas tiveram por objetivo detectar os teores de enxofre e arsênio nos gases provenientes da queima das mesmas.

Foram realizadas duas etapas anteriores à queima que foram: vulcanização das borrachas e análise termogravimétrica das borrachas vulcanizadas.

Vulcanização

Método

Foram utilizadas as borrachas SBR 1502 e NBR 3350, por serem isentas de contaminantes enxofre e arsênio. A vulcanização é realizada em becher de 50 mL e chapa metálica com aquecimento e indicação de temperatura. São pesadas 5 g de borracha, adicionados de 8 à 10% em peso de enxofre elementar e, a mistura sofre aquecimento em temperaturas de 80 à 120°C em chapa metálica durante o período de 40 a 60 minutos e agitação manual com bastão de vidro.

Equipamentos

1-Placa de aquecimento

Marca: FISATON

Modelo: 752 A

Faixa de temperatura: 0-300°C

Materiais

1-Becher de pirex

Volume: 50 mL

2-Enxofre elementar – 50 g

3-Borracha SBR 1502 – Butadieno/Estireno – 20 g

Fabricante: Petroflex Indústria e Comércio S.A

4-Borracha NBR 3350 – Butadieno/Acrilonitrila – 20 g

Fabricante: Nitriflex Indústria e Comércio S.A

Análise termogravimétrica das amostras de borrachas vulcanizadas

Método

Essa análise é realizada para determinação da temperatura adequada à realização dos testes de queima das borrachas.

Para realização das análises termogravimétricas foi utilizada uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas quadripolar.

A massa de borracha empregada na análise termogravimétrica foi de 30 mg. A amostra foi submetida a um pré-tratamento que consiste em se passar uma corrente gasosa de hélio a 150°C por 30 minutos, com uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto e uma vazão de 30 mL/min, de maneira a eliminar qualquer traço de umidade presente na amostra. Este procedimento é realizado com a válvula de seleção pulso/dinâmico posicionada em pulso, de modo que a corrente gasosa de hélio escoe pela linha da amostra. Toda linha por onde a corrente gasosa percorre é mantida aquecida a 120°C de maneira a evitar a formação de condensados. Esse controle é realizado por um termo-controlador analógico.

Após o período de secagem, a amostra é resfriada a temperatura ambiente e na mistura gasosa de 5% He₂/ar com vazão de 30mL/min, controlada por um controlador de vazão. O reator de quartzo é aquecido por um forno cerâmico controlado por programador linear de temperatura. A temperatura do reator é medida por um termopar situado no reator. A partir daí é iniciada a queima da borracha à temperatura programada com o aquecimento do reator até 1000°C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

A composição da corrente gasosa efluente do reator é monitorada cm o espectrômetro de massas em série com a unidade, gerando-se a curva de deformação da borracha com início da deformação da borracha em função da quantidade de monóxido de carbono gerada. A faixa de temperaturas indicada para o experimento de queima foi de 400-500°C.

Equipamentos

1-Termo-controlador analógico

Marca: Digimec

Modelo: FA-1

2-Controlador de vazão

Marca: Brooks Instrument

Modelo: 0154

3-Programador linear de temperatura

Marca: Therma

Modelo: TH 2231 P

4-Termopar tipo K

5-Espectrômetro de massas quadrupolar

Marca: Balzers Omnister

Materiais

1- Borracha SBR 1502 vulcanizada – 30 mg

2- Borracha NBR 3350 vulcanizada – 30 mg

3- Gás hélio

4- Ar

Experimentos de Queima das Borrachas

A queima das borrachas é efetuada em um tubo de quartzo de 17 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro.

São colocados de 0,9 a 1,5 g de borracha vulcanizada, contaminada ou não com 5 a 10% em peso de arsênio, no tubo de quartzo onde será processada a queima.

São acoplados ao tubo de quartzo um soprador de ar em uma das extremidades com mangueira de 1/2 pol, resistente a altas temperaturas, mantendo uma manta de ar sobre a borracha a ser queimada.

O aquecimento do tubo de quartzo é realizado por uma manta que o envolve, ligada a um Variac para controle do calor adicionado ao tubo.

Na outra extremidade do tubo é conectada uma mangueira de 1/2 pol, também resistente à aquecimento a altas temperaturas, que conduz o gás proveniente da queima para uma vidraria (Kitasato) de 500 mL contendo solução de hidróxido de sódio 0,1 mg/L, para absorção dos gases.

Para controle de temperatura é conectado um termopar entre a manta de aquecimento e o tubo de quartzo, acoplado a um medidor de temperatura digital.

Os testes de queima foram realizados em número de quatro. Dois para borrachas vulcanizadas e dois para borrachas vulcanizadas contaminadas com arsênio.

Para os testes de queima são introduzidos de 0,9 a 1,5 g de borracha, contaminada ou não com arsênio, no tubo de quartzo e, a queima completa demanda um período de 20 a 30 minutos.

Os gases resultantes da queima são borbulhados e absorvidos pela solução de hidróxido de sódio 0,1 mg/L contida no kitasato.

Amostras dessa solução são retiradas por meio de uma seringa e colocadas em frascos de vidro apropriados para análise em espectrômetro de emissão com plasma de argônio indutivamente acoplado, com a finalidade de se quantificar o enxofre e /ou arsênio presentes.

Equipamentos

1-Variac

Marca: STACO ENERGY Products Co.

Modelo: 3PN101OB

Faixa de trabalho: 0-100V

2-Termopar

Marca: ECIL 1K.2

Modelo: 50883

3-Sensor de temperatura

Marca: ECB – Equipamentos científicos do Brasil

Modelo: MD350V-K

Faixa: 0 a 1350°C

4-Micro Nebulizador

Marca: Darú – Divisão de Produtos Especiais

Modelo: Nebular

Vazão: 7500 cm³/min máx.

Materiais

1- Kitasato 500mL

2- Borrachas SBR 1502 e NBR 3350 vulcanizadas – 2g de cada p/ cada experimento de queima

3- Arsênio- 20 g

4- Hidróxido de sódio 0,1 mg/L – 100 mL

Equipamentos	Marca	Modelo	Faixa de Trabalho
Placa de aquecimento	FISATON	752 A	0 a 300°C
Termo-controlador analógico	DIGIMEC	FA-1	
Controlador de vazão	Brooks Instrument	0154	
Programador linear de temperatura	Therma	TH 2231P	
Termopar		K	
Espectrômetro de massas quadrupolar	Balzers Omnister		
Variac	STACO ENERGY Products Co.	3PN101OB	0-100 V
Termopar	Ecil 1K.2	50.883	
Sensor de temperatura	ECB – Equipamentos Científicos do Brasil	MD 350V-K	0 a 1350°C
Micro nebulizador	Darú-Divisão de produtos especiais	NEBULAR	7500 cm ³ /min máx.

Quadro resumo dos equipamentos utilizados nos testes de queima das borrachas, incluindo vulcanização e análise termogravimétrica

Materiais	Fabricante	Quantidade
Becher 50 mL	vários	01
Enxofre elementar	vários	50g
Arsênio	vários	20g
Borrcha SBR 1502	Petroflex Indústria e Comércio S.A	50g
Borracha NBR 3350	Nitriflex Indústria e Comércio S.A	50g
Hidróxido de sódio 0,1mg/L	VETEC	01L
Hélio	White Martins	Necessária durante experimento
Ar	vários	Idem item anterior

Quadro resumo com os materiais utilizados nos experimentos de queima de borrachas, incluindo vulcanização e análise termogravimétrica