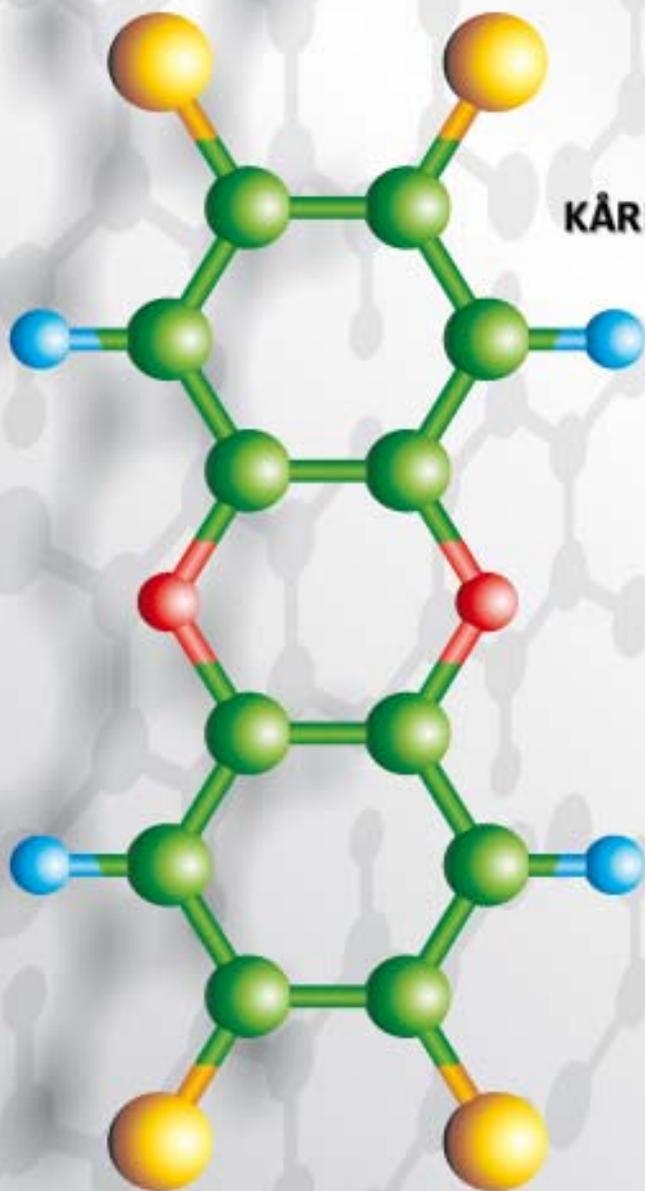


# FORMAÇÃO E EMISSÃO DE POPs PELA INDÚSTRIA DE CIMENTO

KÅRE HELGE KARSTENSEN



World Business Council for  
Sustainable Development



FUNDAÇÃO CHRISTIANO OTTONI

U F  G

# **FORMAÇÃO E EMISSÃO DE POPs PELA INDÚSTRIA DE CIMENTO**

**SINTEF – FUNDAÇÃO PARA A PESQUISA  
CIENTÍFICA E INDUSTRIAL DA NORUEGA**

**KÅRE HELGE KARSTENSEN**

## **TRADUÇÃO**

ENG. MSc. LUIZ CARLOS BUSATO  
ENGA. MSc. TATIANA MIRANDO MURILLO BUSATO

***CAPÍTULO DIOXINAS E FURANOS NO BRASIL: A FORMAÇÃO E EMISSÃO  
EM FORNOS DE CIMENTO NO ÂMBITO DA CONVENÇÃO DE ESTOCOLMO***

ENG. MSc. LUIZ CARLOS BUSATO

## **REVISÃO TÉCNICA**

DR. EDUARDO DELANO

Copyright: © WBCSD

*World Business Council for Sustainable Development - Cement Sustainability Initiative*

Conselho Empresarial Mundial para o Desenvolvimento Sustentável – Iniciativa para a Sustentabilidade do Cimento

Título original: Formation and Release of POPs in the Cement Industry Second Edition (23 January 2006)

---

**Formação e Emissão de POPs pela Indústria de Cimento.**

Autor: KARSTENSEN, Kåre Helge - SINTEF – Fundação para a Pesquisa Científica e Industrial da Noruega

Tradução por BUSATO, Luiz Carlos e BUSATO, Tatiana Mirando Murillo.

Autor do Capítulo 10 - Dioxinas e Furanos no Brasil: A Formação e Emissão em Fornos de Cimento no Âmbito da Convenção de Estocolmo - Eng<sup>o</sup> MSc. Luiz Carlos Busato. São Paulo, 2010. 188p.

Revisão Técnica da Edição Brasileira: DELANO, Eduardo e SCHWABE, Wilfrid Keller – Fundação Christiano Ottoni (FOC) / Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)  
Projeto Gráfico e Edição: RiMa Editora

Cimento - Clínquer - Dioxinas - Furanos - Poluente - POPs - Formação - Emissão - Convenção - Estocolmo

ISBN da edição brasileira: 978-3-940388-23-0

ISBN da edição internacional: 978-3-940388-22-3

Ambos Copyright: © WBCSD

---

## PREFÁCIO

A preocupação mundial com a qualidade ambiental da Terra está clara em tratados internacionais por meio dos quais se busca a redução ou eliminação dos poluentes que a comprometam.

Neste contexto, um acordo internacional foi idealizado para gerenciar certas substâncias orgânicas perigosas e persistentes, os chamados POPs (Poluentes Orgânicos Persistentes). A Convenção de Estocolmo, atualmente já ratificada por 162 partes, visa à proteção da saúde e do meio ambiente através da restrição do uso de certos produtos, da minimização das emissões não intencionais e da eliminação dos passivos existentes em todo o planeta.



*José Goldemberg*

Na gestão de resíduos sólidos industriais, a alternativa de se recuperar a energia neles contida, como uma forma de tratamento, tem sido muito discutida e aplicada com sucesso em vários países. Na indústria do cimento, a recuperação de energia contida nos resíduos industriais é feita através do seu coprocessamento em fornos de clínquer. Esse processo foi listado nos primeiros documentos da Convenção como uma das fontes potenciais de emissão não intencional de POPs, com base nas informações disponíveis à época.

Neste estudo coordenado pelo Prof. Karstensen para o WBCSD (*World Business Council for Sustainable Development*), foram compilados resultados de amostragens de poluentes atmosféricos de medições conduzidas em várias indústrias de cimento em diferentes países, além da inclusão de um capítulo com o panorama das emissões de POPs no Brasil. Este estudo oferece ampla e atualizada visão de sua magnitude e mostra a ordem de grandeza das emissões de poluentes orgânicos persistentes nesse tipo de atividade. Os resultados coletados estão em consonância com os valores sugeridos pelo manual “*Best Available Technology*”, da Convenção de Estocolmo, atendendo em sua maioria aos limites preconizados pelas legislações nacionais e internacionais.

Este estudo amplia o conhecimento atual sobre emissões de POPs da indústria de cimento e mostra que a busca por combustíveis alternativos, neste segmento industrial de uso tão intensivo de energia, pode ser aliada à implementação de novos modelos de gestão de resíduos sólidos, tanto industriais quanto urbanos, proporcionando ganhos para a indústria e para o meio ambiente.

## **José Goldemberg**

Doutor em Ciências Físicas pela Universidade de São Paulo (USP), da qual foi Reitor de 1986 a 1990. Foi Presidente da Companhia Energética de São Paulo (CESP); Presidente da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (SBPC); Secretário de Ciência e Tecnologia; Secretário do Meio Ambiente da Presidência da República; Ministro da Educação do Governo Federal; e Secretário do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. Foi Diretor do Instituto de Física da USP; Professor/Pesquisador: da Universidade de Paris (França); Princeton (EUA); High Energy Physics Laboratory da Universidade de Stanford (EUA); Universidade de Toronto (Canadá); e Ocupante da Cátedra Joaquim Nabuco da Universidade de Stanford (EUA). É Membro da Academia Brasileira de Ciências e Academia de Ciências do Terceiro Mundo; Copresidente do Global Energy Assessment, sediado em Viena. É autor de inúmeros trabalhos técnicos e vários livros sobre Física Nuclear, Meio Ambiente e Energia, em geral. Foi selecionado pela *Time Magazine* como um dos treze “*Heroes of the Environment in the Category of Leaders and Visionaries 2007*”. Recebeu o prêmio “*Blue Planet Prize 2008*” concedido pela *Asahi Glass Foundation*.

# SUMÁRIO

<b>SIGLAS E ABREVIações</b> .....	<b>IX</b>
<b>GLOSSÁRIO</b> .....	<b>XIII</b>
<b>RESUMO EXECUTIVO</b> .....	<b>XV</b>
<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 A INICIATIVA PARA A SUSTENTABILIDADE DO CIMENTO .....	1
1.2 O QUE SÃO PCDD/Fs? .....	3
1.2.1 PROPRIEDADES DAS DIOXINAS .....	4
1.3 CONSIDERAÇÕES BÁSICAS DESTE ESTUDO .....	5
<b>2 - O PROCESSO DE PRODUÇÃO DO CIMENTO</b> .....	<b>7</b>
2.1 PRINCIPAIS PROCESSOS .....	7
2.1.1 MINERAÇÃO .....	8
2.1.2 PREPARO DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	8
2.1.3 PREPARO DOS COMBUSTÍVEIS .....	8
2.1.4 PRODUÇÃO DO CLÍNQUER .....	9
2.1.5 MOAGEM DO CIMENTO .....	10
2.1.6 PREPARO DE ADIÇÕES MINERAIS .....	10
2.1.7 EXPEDIÇÃO DO CIMENTO .....	10
2.2 CARACTERÍSTICAS TECNOLÓGICAS DOS MATERIAIS NA PRODUÇÃO DE CIMENTO .....	11
2.2.1 PRINCIPAIS FASES DO CLÍNQUER .....	11
2.2.2 COMPONENTES DA MISTURA CRUA .....	12
2.2.3 COMBUSTÍVEIS .....	12
2.2.4 CONSTITUINTES DO CIMENTO .....	13
2.3 AS QUATRO PRINCIPAIS ROTAS DO PROCESSO .....	13
2.4 CARACTERÍSTICAS TECNOLÓGICAS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO CLÍNQUER .....	14
2.4.1 O PROCESSO VIA SECA .....	14
2.4.2 O PROCESSO VIA SEMISSECA .....	16
2.4.3 O PROCESSO VIA SEMIÚMIDA .....	17
2.4.4 O PROCESSO VIA ÚMIDA .....	18
2.4.5 FORNOS VERTICAIS .....	19
2.4.6 CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS – RESUMO .....	19
2.5 GASES DE EXAUSTÃO DO FORNO .....	21
2.6 RESFRIADORES DE CLÍNQUER .....	22
2.7 PREPARAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS .....	23
2.8 PREPARO DE ADIÇÕES MINERAIS .....	24
2.9 ASPECTOS AMBIENTAIS SIGNIFICATIVOS DA PRODUÇÃO DE CIMENTO .....	25
2.9.1 MATERIAL PARTICULADO .....	25
2.9.2 EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DE GASES .....	26
2.9.3 NÍVEIS NORMAIS DE EMISSÕES .....	30

2.9.4	OUTRAS EMISSÕES .....	31
2.9.5	ELEMENTOS VOLÁTEIS .....	31
2.9.6	LAVAGEM INERENTE DOS GASES DE SAÍDA .....	32
2.9.7	CONSUMO DE RECURSOS NATURAIS .....	33
2.10	RESUMO DAS CARACTERÍSTICAS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO CIMENTO .....	33
2.11	PRODUÇÃO DE CIMENTO EM PAÍSES EM DESENVOLVIMENTO .....	36

### **3 - UTILIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS E MATÉRIAS-PRIMAS NA PRODUÇÃO DE CIMENTO ..... 37**

3.1	TEORIA DA COMBUSTÃO .....	37
3.2	COMBUSTÍVEIS E MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVOS (CMPA) UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DE CIMENTO .....	38
3.3	COPROCESSAMENTO DE RESÍDUOS PERIGOSOS .....	39
3.3.1	DISTRIBUIÇÃO DOS CONSTITUINTES NOS RESÍDUOS PERIGOSOS USADOS COMO COMBUSTÍVEL .....	40
3.3.2	COMPONENTES ORGÂNICOS .....	40
3.3.3	RESULTADOS DE TESTES DE QUEIMA CONDUZIDOS NA DÉCADA DE 1970 .....	41
3.3.4	RESULTADOS DE TESTES DE QUEIMA CONDUZIDOS NA DÉCADA DE 1980 .....	41
3.3.5	RESULTADOS DE TESTES DE QUEIMA CONDUZIDOS NA DÉCADA DE 1990 .....	42
3.3.6	RESULTADOS DE TESTES DE QUEIMA MAIS RECENTES .....	42
3.3.7	RESULTADOS DE TESTES DE QUEIMA DE PCBs .....	42
3.3.8	TESTES DE QUEIMA – RESUMO .....	43

### **4 - MARCOS REGULATÓRIOS ..... 45**

4.1	ANTECEDENTES PARA A LEGISLAÇÃO DE EMISSÕES DE PCDD/Fs NA UNIÃO EUROPEIA ...	45
4.1.1	VALORES-LIMITE PARA EMISSÃO DE PCDD/Fs PARA FORNOS DE CIMENTO .....	47
4.1.2	AMOSTRAGENS E ANÁLISES .....	48
4.1.3	LIMITES DE DETECÇÃO/QUANTIFICAÇÃO E INTERFERÊNCIAS .....	53
4.1.4	HCBs e PCBs .....	54
4.2	PADRÕES DE EMISSÕES DE PCDD/F NOS EUA .....	54
4.3	MARCOS REGULATÓRIOS EM PAÍSES EM DESENVOLVIMENTO .....	55

### **5 - FORMAÇÃO DE PCDD/F ..... 57**

5.1	TEORIA GERAL DE MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE PCDD/F NA COMBUSTÃO .....	57
5.2	POSSÍVEIS MECANISMOS DE FORMAÇÃO EM FORNOS DE CIMENTO .....	61
5.2.1	EFEITO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS E DA TEMPERATURA DO DCPA .....	61
5.2.2	EFEITO DAS CONDIÇÕES DE COMBUSTÃO .....	62
5.2.3	EFEITO DOS HIDROCARBONETOS TOTAIS .....	63
5.2.4	EFEITO DO CLORO .....	64
5.2.5	EFEITO DA COMPOSIÇÃO DO COMBUSTÍVEL DE RESÍDUOS .....	64
5.2.6	EFEITO DA ALIMENTAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS E DE MATÉRIAS-PRIMAS SECUNDÁRIAS .....	65
5.2.7	EFEITO DA ALIMENTAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS EM PRÉ-AQUECEDORES / PRÉ-CALCINADORES .....	66
5.2.8	EFEITO DE CATALISADORES (NEGATIVO) .....	69

5.2.9	EFEITO DE INIBIDORES (POSITIVO) .....	69
5.2.10	EFEITO DA INJEÇÃO DE CARBONO .....	69
<b>6</b>	<b>- EMISSÕES DE POPs PROVENIENTES DA PRODUÇÃO DE CIMENTO .....</b>	<b>71</b>
6.1	NÍVEIS DE PCDD/F E PCB ESTABELECIDOS POR MEDIÇÕES REAIS .....	71
6.1.1	AUSTRÁLIA .....	72
6.1.2	BÉLGICA .....	72
6.1.3	CANADÁ .....	72
6.1.4	DINAMARCA .....	73
6.1.5	EUROPA .....	74
6.1.6	ALEMANHA .....	75
6.1.7	JAPÃO .....	79
6.1.8	POLÔNIA .....	79
6.1.9	ESPAÑA .....	80
6.1.10	TAILÂNDIA .....	82
6.1.11	REINO UNIDO .....	83
6.1.12	EUA .....	84
6.2	DADOS DE PCDD/F DE COMPANHIAS DE CIMENTO .....	92
6.2.1	COMPANHIA DE CIMENTO CEMEX .....	93
6.2.2	COMPANHIA DE CIMENTO CIMPOR .....	94
6.2.3	COMPANHIA DE CIMENTO HOLCIM .....	95
6.2.4	COMPANHIA DE CIMENTO HEIDELBERG .....	98
6.2.5	COMPANHIA DE CIMENTO LAFARGE .....	101
6.2.6	COMPANHIA DE CIMENTO RMC .....	102
6.2.7	COMPANHIA DE CIMENTO SIAN .....	103
6.2.8	COMPANHIA DE CIMENTO TAIHEIYO .....	104
6.2.9	COMPANHIA DE CIMENTO UNILAND .....	104
6.3	NÍVEIS DE EMISSÃO DE PCDD/F ESTABELECIDOS POR ESTIMATIVAS .....	105
6.3.1	EUROPA .....	105
6.3.2	HONG KONG .....	106
6.3.3	KRASNOYARSK, RÚSSIA .....	106
6.3.4	REGIÃO LOMBARDY, ITÁLIA .....	106
6.3.5	PAÍSES DOS NOVOS ESTADOS INDEPENDENTES (NEI) E PAÍSES BÁLTICOS .....	106
6.3.6	TAIWAN .....	107
6.3.7	REINO UNIDO – INVENTÁRIO DE 1995 .....	107
6.3.8	PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O MEIO AMBIENTE (PNUMA) – INVENTÁRIOS DE PCDD/F .....	108
6.3.9	FERRAMENTAS PADRONIZADAS DO PNUMA (UNEP STANDARDISED TOOLKIT) ..	109
6.4	EMISSÕES DE PCDD/F POR MEIO DE MATERIAIS SÓLIDOS .....	112
6.4.1	PCDD/F EM PARTICULADOS DE FORNOS DE CIMENTO .....	112
6.4.2	PCDD/F NO CLÍNQUER DE CIMENTO .....	115
6.4.3	PCDD/F NA ALIMENTAÇÃO DO FORNO .....	116
<b>7</b>	<b>- RESUMO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>119</b>
7.1	EMISSÕES DE POPs .....	119
7.2	EMISSÕES ESTIMADAS UTILIZANDO FATORES DE EMISSÕES .....	121

7.3 EMISSÕES DE POPs POR MEIO DE MATERIAIS SÓLIDOS .....	124
<b>8 - MEDIDAS PARA MINIMIZAÇÃO E CONTROLE DE EMISSÕES DE PCDD/F .....</b>	<b>127</b>
8.1 PRINCIPAIS MEDIDAS DE CONTROLE .....	127
8.2 MELHORES TÉCNICAS DISPONÍVEIS E MELHORES PRÁTICAS AMBIENTAIS .....	127
8.3 MEDIDAS CRÍTICAS – RESUMO .....	129
<b>9 - CONCLUSÃO .....</b>	<b>131</b>
<b>10 - DIOXINAS E FURANOS NO BRASIL: A FORMAÇÃO E EMISSÃO EM FORNOS DE CIMENTO NO ÂMBITO DA CONVENÇÃO DE ESTOCOLMO .....</b>	<b>133</b>
RESUMO EXECUTIVO .....	133
10.1 INTRODUÇÃO .....	134
10.2 O DESENVOLVIMENTO DO SETOR CIMENTEIRO NO BRASIL E O SURGIMENTO DO COPROCESSAMENTO .....	135
10.3 CARACTERÍSTICAS DO PARQUE INDUSTRIAL BRASILEIRO DE PRODUÇÃO DE CIMENTO ...	140
10.4 O TEMA DAS DIOXINAS E FURANOS NA LEGISLAÇÃO BRASILEIRA .....	142
10.5 A IMPLEMENTAÇÃO DA CONVENÇÃO DE ESTOCOLMO NO BRASIL .....	144
10.6 DADOS BRASILEIROS DE DIOXINAS E FURANOS .....	146
10.6.1 DADOS SOBRE O AMBIENTE .....	147
10.6.2 DADOS DE EMISSÕES DAS FÁBRICAS DE CIMENTO .....	150
10.7 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	154
AGRADECIMENTOS .....	155
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	157
<b>REFERÊNCIAS E BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>159</b>

## SIGLAS E ABREVIACÕES

- a** ano
- ACV** Análise do ciclo de vida
- ATSDR** Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças  
(*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*)
- BTU** Unidade térmica britânica (*British thermal unit*)
- °C** Grau Celsius
- CAA** Lei do ar limpo (*Clean air act*)
- CDD** Combustível derivado descartado
- CE** Comissão Europeia
- CEMBUREAU** Associação Europeia dos Produtores de Cimento  
(*European Cement Association*)
- CEN** Comitê Europeu de Normalização  
(*European Committee for Standardization*)
- CFI** Caldeiras e fornos industriais (*BIF – Boiler and industrial furnace*)
- CG-DCE** Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons
- CG-EM** Cromatografia gasosa com espectrometria de massa
- Cl<sub>2</sub>** Cloro molecular
- CO** Monóxido de carbono
- CO<sub>2</sub>** Dióxido de carbono
- CMPA** Combustíveis e matérias-primas alternativos
- CRF** Código de regulamentações federais (*CFR – Code of Federal Regulations, da EPA*)
- CSI** Iniciativa para a sustentabilidade do cimento
- Dioxinas** Termo/abreviação para dibenzodioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados (ver também PCDD/Fs)
- ECP-Ar** Equipamento de controle de poluição do ar
- EDR** Eficiência de destruição e remoção
- ED** Eficiência de destruição
- EM** Espectrometria de massa
- EPA** Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América
- EPER** Registro europeu de emissão de poluentes
- ERS** Eficiência de remoção do sistema
- EUA** Estados Unidos da América
- FE** Fator de emissão
- FM** Filtro de mangas
- FV** Fornos verticais
- g** Grama

<b>HCB</b>	Hexaclorobenzeno
<b>HCl</b>	Cloreto de hidrogênio
<b>HF</b>	Ácido fluorídrico
<b>IAAR</b>	Interbloqueio automático de alimentação de resíduo
<b>i.e.</b>	Isto é
<b>IET</b>	Inventário de emissões tóxicas
<b>I-TEF</b>	Fator internacional de toxicidade equivalente
<b>I-TEQ</b>	Equivalente internacional de toxicidade
<b>IUPAC</b>	União Internacional de Química Pura e Aplicada
<b>J</b>	Joules
<b>K</b>	Grau Kelvin
<b>kcal</b>	Quilocaloria (1 kcal = 4,19 kJ)
<b>kg</b>	Quilograma (1 kg = 1.000 g)
<b>kJ</b>	Quilojoule (1 kJ = 0,24 kcal)
<b>kPa</b>	Quilo Pascal (= 1.000 Pa)
<b>L</b>	Litro
<b>lb</b>	Libra
<b>LD</b>	Limite de detecção
<b>LQ</b>	Limite de quantificação
<b>LQA</b>	Limite de quantificação de amostra
<b>m<sup>3</sup></b>	Metros cúbicos (tipicamente sob condições de operação sem padronização, p.ex., temperatura, pressão, umidade)
<b>MACT</b>	Máxima tecnologia de controle executável ( <i>Maximum achievable control technology</i> )
<b>mg/kg</b>	Miligramas por quilogramas
<b>MJ</b>	Megajoule (1 MJ = 1.000 kJ)
<b>mol</b>	Mol
<b>MOP</b>	Matéria orgânica policíclica
<b>MP</b>	Material particulado
<b>MPA</b>	Melhores práticas ambientais
<b>MTD</b>	Melhores técnicas disponíveis
<b>Na</b>	Sódio
<b>NA</b>	Não aplicável
<b>NAAQS</b>	Normas nacionais de qualidade do ar ambiente ( <i>National ambient air quality standards</i> )
<b>ND</b>	Não determinado/ausência de dados (em outras palavras: ausência de medições até a presente data)
<b>NESHAP</b>	Padrões nacionais de emissão de poluentes atmosféricos perigosos ( <i>National emission standards for hazardous pollutants, da EPA</i> )
<b>ng</b>	Nanograma (1 ng = 10 <sup>-9</sup> gramas)
<b>NH<sub>3</sub></b>	Amônia

<b>NI</b>	Não informado
<b>Nm<sup>3</sup></b>	Normal metro cúbico (101,3 kPa, 273 K)
<b>Nm<sup>3</sup> b.s.</b>	Normal metro cúbico base seca
<b>NO<sub>x</sub></b>	Óxidos de nitrogênio (NO + NO <sub>2</sub> )
<b>N-TEQ</b>	Equivalente tóxico utilizando o esquema nórdico (utilizado comumente nos países escandinavos)
<b>O<sub>2</sub></b>	Oxigênio
<b>OCDF</b>	Octacloro-dibenzo-furano
<b>OCDD</b>	Octacloro-dibenzo-p-dioxina
<b>OECD</b>	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
<b>OMS</b>	Organização Mundial da Saúde
<b>OTAN</b>	Organização do Tratado do Atlântico Norte
<b>PAH</b>	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
<b>PAP</b>	Poluentes atmosféricos perigosos
<b>PCA</b>	Associação dos Produtores de Cimento Portland dos Estados Unidos da América ( <i>Portland Cement Association</i> )
<b>PCB</b>	Bifenilas policloradas
<b>PCDDs</b>	Dibenzodioxinas policloradas
<b>PCDD/Fs</b>	Termo informal usado neste documento para PCDDs e PCDFs
<b>PCDFs</b>	Dibenzofuranos policlorados
<b>PCIn</b>	Produto de combustão incompleta
<b>PCIP</b>	Prevenção e controle integrados da poluição
<b>PCOP</b>	Principal constituinte orgânico perigoso
<b>PDI</b>	Perda de ignição
<b>p.ex.</b>	Por exemplo
<b>PE</b>	Precipitador eletrostático ou eletrofiltro
<b>pg</b>	Picograma (1 pg = 10 <sup>-12</sup> grama)
<b>POP</b>	Poluentes orgânicos persistentes
<b>ppb</b>	Partes por bilhão
<b>ppm</b>	Partes por milhão
<b>ppmv</b>	Partes por milhão (base volumétrica)
<b>PNUD</b>	Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento
<b>PNUMA</b>	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
<b>ppq</b>	Partes por quatrilhão
<b>ppt</b>	Partes por trilhão
<b>ppt/v</b>	Partes por trilhão (base volumétrica)
<b>QA/QC</b>	Garantia da qualidade/controle da qualidade
<b>RCRA</b>	Lei de Conservação e Recuperação de Recursos ( <i>Resource Conservation and Recovery Act</i> )

<b>SCR</b>	Redução seletiva catalítica
<b>s</b>	Segundo
<b>SINTEF</b>	Fundação para a Pesquisa Científica e Industrial da Noruega
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de silício
<b>SMCE</b>	Sistema de monitoramento contínuo de emissões
<b>SNCR</b>	Redução seletiva não-catalítica ( <i>selective non catalytic reduction</i> )
<b>SO<sub>2</sub></b>	Dióxido de enxofre
<b>SO<sub>3</sub></b>	Trióxido de enxofre
<b>SO<sub>x</sub></b>	Óxidos de enxofre
<b>t</b>	Tonelada (métrica)
<b>TCDD</b>	2,3,7,8-tetrachlorobideno-p-dioxina
<b>TCDF</b>	2,3,7,8-tetraclorodibenzofurano
<b>TCRD</b>	Tecnologia de controle razoavelmente disponível
<b>TEF</b>	Fator de equivalência de toxicidade
<b>TEQ</b>	Equivalente tóxico (I-TEQ, N-TEQ ou WHO-TEQ)
<b>TEQ/ano</b>	Equivalente tóxico por ano
<b>THC</b>	Hidrocarbonetos totais
<b>TOC</b>	Carbono orgânico total
<b>tpa</b>	Toneladas por ano
<b>TR</b>	Tempo de residência
<b>TSCA</b>	Lei de Controle de Substâncias Tóxicas ( <i>Toxics Substances Control Act</i> )
<b>UE</b>	União Europeia
<b>UK</b>	Reino Unido ( <i>United Kingdom</i> )
<b>UNIDO</b>	Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial
<b>US EPA</b>	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América
<b>VDZ</b>	Associação Alemã de Fábricas de Cimento (Verein Deutscher Zementwerke)
<b>VOC</b>	Compostos orgânicos voláteis (Volatile organic compounds)
<b>WBCSD</b>	Conselho Empresarial Mundial para o Desenvolvimento Sustentável ( <i>World Business Council for Sustainable Development</i> )
<b>% v/v</b>	Porcentagem em volume
<b>µg/m<sup>3</sup></b>	Microgramas por metro cúbico
<b>µg</b>	Micrograma

## GLOSSÁRIO

**Calcário silicoso** Calcário que contém dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ).

**Cimentício** Materiais que se comportam como cimento, ou seja, reativos na presença de água; também compatível com cimento.

**Cimento pozolânico** Cimentos pozolânicos são misturas de cimento Portland e material pozolânico de procedência natural ou artificial. As pozolanas naturais são principalmente materiais de origem vulcânica, mas se incluem nesta categoria algumas terras diatomáceas. Os materiais artificiais incluem cinzas, argila e ardósia calcinadas.

**COMPA** Combustíveis e matérias-primas alternativos, em geral resíduos ou produtos secundários de outras indústrias utilizados para substituir combustíveis fósseis e matérias-primas convencionais nos fornos de clínquer.

**Coprocessamento** Utilização de combustível e de matérias-primas alternativos com a finalidade de recuperar energia e recursos.

**Dioxinas** Termo/abreviação utilizado neste livro, em conjunto com PCDD/F, para designar dibenzodioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados.

**EDR/ED** Eficiência de Destruição e Remoção/Eficiência de Destruição. Refere-se à eficiência de destruição de compostos orgânicos na combustão do forno.

**Entrada/saída do forno** Pontos de entrada da farinha crua no sistema do forno, e de saída do material, onde é obtido o clínquer.

**Pozolana** Pozolanas são materiais que, embora não sejam cimentícios, eles próprios contêm sílica (e alumina) em forma reativa capaz de se combinar com cal, na presença de água, para formar compostos com propriedades cimentícias. A pozolana natural é composta principalmente de finas partículas avermelhadas de material de origem vulcânica. Tem sido desenvolvida uma pozolana artificial que combina cinzas volantes e escória da purga de caldeiras.



## RESUMO EXECUTIVO

A Convenção de Estocolmo exige que as Partes tomem medidas para reduzir ou eliminar a liberação de poluentes orgânicos persistentes (POPs) originários da produção e uso intencional, produção não intencional e de estoques e resíduos. As substâncias químicas produzidas intencionalmente e citadas para eliminação na Convenção de Estocolmo são os pesticidas aldrin, clordano, dieldrin, endrin, heptacloro, hexaclorobenzeno (HCB), mirex e toxafeno, assim como os compostos químicos industriais Bifenilas Policloradas (PCBs).

A Convenção visa também a contínua minimização e quando possível a eliminação das liberações de POPs não intencionalmente produzidos, tais como os subprodutos de processos químicos úmidos e térmicos, dibenzo-p-dioxinas/-furanos policlorados (PCDD/Fs), bem como HCB e PCBs. Conceitos sobre Melhores Técnicas Disponíveis e Melhores Práticas Ambientais para alcançar tal minimização e redução de todas as categorias de fontes potenciais continuarão a ser desenvolvidos no âmbito das Conferências das Partes. Fornos de cimento que coprocessam resíduos perigosos são explicitamente mencionados na Convenção de Estocolmo como uma *“fonte industrial que possui o potencial de formação e liberação comparativamente alto dessas substâncias químicas para o ambiente”*.

A indústria de cimento trata seriamente qualquer potencial de emissões de POPs tanto devido ao fato que as percepções sobre este tipo de emissões têm um impacto sobre a reputação do setor quanto porque até mesmo pequenas quantidades de compostos da família das dioxinas podem se acumular na biosfera, com potenciais conseqüências a longo prazo.

O objetivo deste estudo é compilar dados sobre a situação das emissões de POPs provenientes da indústria de cimento, para compartilhar o estado de arte do conhecimento sobre os mecanismos de formação de PCDD/F em processos de produção de cimento e para mostrar como é possível controlar e minimizar emissões de PCDD/F em fornos de cimento utilizando a otimização integrada do processo, as chamadas “medidas primárias”. Este relatório fornece o mais abrangente conjunto de dados disponíveis sobre as emissões de POPs na indústria de cimento, coletado a partir de literatura pública, bases de dados científicos e medições individuais de empresas.

O presente relatório avalia em torno de 2.200 medições de PCDD/Fs, muitas medições de PCBs e algumas de HCBs feitas desde a década de 1970 até recentemente. Os dados de emissões disponíveis representam ampla gama de casos: desde tecnologias de processamento de grande capacidade, incluindo fornos via seca e via úmida, operando em condições normais e em estudos de pior caso, com e sem o coprocessamento de uma grande variedade de combustíveis e matérias-primas alternativos, e com resíduos perigosos e não perigosos alimentados tanto no queimador principal, na entrada do forno rotativo, quanto no pré-aquecedor/pré-calcinador.

Os fornos verticais, ainda que considerados como uma tecnologia obsoleta são comuns em muitos países, porém não foram abordados no presente relatório devido a falta de dados relativos às suas emissões. Os dados de PCDD/F apresentados neste relatório mostram que:

- ◆ A maior parte dos fornos de cimento pode alcançar um nível de emissão de 0,1 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> desde que aplicadas medidas primárias;
- ◆ O coprocessamento de combustíveis e matérias-primas alternativos alimentados no queimador principal, à entrada do forno ou no pré-calcinador aparentemente não influenciam ou alteram as emissões de POPs;
- ◆ Os dados de fornos via seca com pré-aquecedor e pré-calcinador nos países em desenvolvimento apresentados neste relatório mostram níveis muito baixos de emissões, muito inferiores a 0,1 ng TEQ/Nm<sup>3</sup>.

As emissões dos fornos mais modernos via seca com pré-aquecedor e pré-calcinador geralmente aparentam ser um pouco mais baixas do que as emissões dos fornos do processo via úmida. Uma prática comum em muitos países atualmente é o coprocessamento de resíduos energéticos e matérias-primas alternativas no pré-aquecedor ou pré-calcinador de fornos via seca, o que permite poupar combustíveis fósseis e matérias-primas virgens. Um exemplo ilustra isto: um projeto do PNUMA mediu emissões de 0,0001 a 0,018 ng TEQ/m<sup>3</sup> provenientes de um forno de um fornos com pré-aquecedor na Tailândia que substituiu parte do combustível fóssil por pneus e resíduos perigosos; a menor concentração foi encontrada quando o forno estava coprocessando resíduos perigosos, 0,0002 ng TEQ/m<sup>3</sup>.

Os dados de emissão dos fornos de cimento dos Estados Unidos nos anos 80 e da primeira parte dos anos 90 contrastam com os resultados mais atuais. Eles na maioria das vezes indicavam que o coprocessamento de resíduos perigosos como co-combustível em fornos de clínquer resultavam em emissões mais elevadas de PCDD/F do que em fornos que coprocessavam resíduos não-perigosos ou utilizavam apenas combustíveis convencionais. No entanto, em documentos recentes a agência nacional de proteção ambiental dos Estados Unidos (US EPA) esclarece a causa mais provável para estes resultados, devido ao fato que os fornos de cimento queimando resíduos perigosos foram normalmente avaliados por meio de testes de queima que simulavam as condições de cenários de pior caso, isto é, em geral com altas taxas de alimentação de resíduos e altas temperaturas nos equipamentos de controle de poluição do ar, condições estas hoje conhecidas como estimuladoras da formação de PCDD/F. Por outro lado, a queima de resíduos não-perigosos ou combustíveis fósseis convencionais só eram testadas em condições normais, e não no cenário das “piores” condições, o que faz com que a comparação entre queima de resíduos perigosos e não-perigosos seja dúbia.

Reduzir a temperatura na entrada dos equipamentos de controle de poluição atmosférica é um fator que tem mostrado limitar a formação e as emissões de

dioxinas em todos os tipos de fornos de cimento, independente da alimentação de resíduos, uma vez que acredita-se que as baixas temperaturas impedem a formação catalítica pós-combustão de PCDD/F. A US EPA concluiu em 1999, na nova regulamentação sobre Máxima Tecnologia de Controle Executável, que a queima de resíduos perigosos nos fornos de cimento não tem impacto na formação de PCDD/F porque eles são formados pós-combustão, ou seja, no equipamento de controle de poluição atmosférica.

Este relatório também fornece um grande número de medições de PCDD/F em produtos e resíduos da indústria de cimento. Os níveis são normalmente baixos e da mesma magnitude encontrada em alimentos como peixes, manteiga e leite materno, bem como em solos, sedimentos e lodos provenientes de estações de tratamento de esgoto.

Para novas fábricas de cimento e grandes projetos de ampliação a melhor tecnologia disponível para a produção do clínquer é um forno via seca com um pré-aquecedor multi-estágios e pré-calcinação. Um processo suave e estável no forno, operando perto dos parâmetros normais estabelecidos para o processo, é benéfico tanto para todas as emissões do forno como para a utilização otimizada de energia.

A medida primária mais importante para atingir conformidade com um nível de emissão de  $0,1 \text{ ng TEQ/Nm}^3$  é o resfriamento rápido dos gases de exaustão do forno abaixo dos  $200^\circ\text{C}$  em fornos longos de processos via seca e úmida sem pré-aquecedor. Fornos modernos com pré-aquecedores e pré-calcinadores já têm esta característica inerente ao desenho do projeto. A alimentação de matérias-primas alternativas como parte da mistura de matérias-primas deve ser evitada se inclui material orgânico e nenhum combustível alternativo deve ser inserido durante a partida ou finalização do processo.

O pacote de ferramentas padronizado para a identificação e quantificação de liberações de dioxinas e furanos do PNUMA atribui fatores de emissão a todas as categorias de fontes e processos que estão listadas no anexo C, partes II e III da Convenção de Estocolmo. Os fatores de emissão para o coprocessamento de resíduos perigosos em fornos de cimento estão entre os mais baixos entre todas as categorias.

Uma vez que PCDD/F é o único grupo de POPs que está sendo comumente regulamentado até o momento, existem poucas medições disponíveis para HCB e PCBs disponíveis. No entanto, as mais de 50 medições de PCB citadas neste relatório indicam que todos os valores estão abaixo de  $0,4 \mu\text{g PCB TEQ/m}^3$ , muitas com níveis de poucos nanogramas ou abaixo do limite de detecção. 10 medições de HCB mostraram uma concentração de alguns nanogramas por metro cúbico ou concentrações abaixo do limite de detecção.



A Convenção de Estocolmo exige que as Partes tomem medidas para reduzir ou eliminar as liberações de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) da produção e uso intencionais (artigo 3), produção involuntária (artigo 5) e estoques e resíduos (artigo 6). Os produtos químicos intencionalmente produzidos e atualmente designados para eliminação pela Convenção de Estocolmo são os pesticidas aldrin, clordano, dieldrin, endrin, heptacloro, hexaclorobenzeno (HCB), mirex e toxafeno, assim como os produtos químicos industriais bifenilas policloradas (PCBs).

A Convenção visa também a contínua minimização e, onde possível, a eliminação das liberações de POPs não-intencionalmente produzidos, tais como os subprodutos industriais dibenzo-p-dioxinas/-furanos policlorados (PCDD/F), HCB e PCBs. Conceitos sobre Melhores Técnicas Disponíveis (MTD) e Melhores Práticas Ambientais (MPA) para alcançar tal minimização e redução de todas as categorias de fontes potenciais continuarão a ser desenvolvidas no âmbito das Conferências das Partes (Richter e Steinhauser, 2003).

Os fornos de cimento que queimam resíduos perigosos são mencionados explicitamente na Convenção de Estocolmo, parte II do anexo C, como *“fonte industrial que possui o potencial de formação e liberação comparativamente alto dessas substâncias químicas para o ambiente”*.

## 1.1 A INICIATIVA PARA A SUSTENTABILIDADE DO CIMENTO

A Iniciativa para a Sustentabilidade do Cimento (CSI) foi lançada em 1999 sob os auspícios do Conselho Empresarial Mundial para Desenvolvimento Sustentável (WBCSD). A iniciativa de milhões de dólares é realizada por 16 das principais companhias de cimento que produzem coletivamente quase 50% do cimento mundial, exceto a China, e que representam mais de 100 países. Seu objetivo é identificar os assuntos-chave para a sustentabilidade do setor ao longo dos próximos 20 anos e estabelecer uma série de medidas confiáveis e significativas para tratar desses assuntos. Isso está sendo desenvolvido por meio de estudos independentes, consultas às partes interessadas, planejamento de negócios e ações específicas de companhias individualmente ou em conjunto. As questões-chave para as indústrias identificadas no citado programa são as seguintes:

- ◆ Gestão dos impactos climáticos.
- ◆ Uso responsável de combustíveis e materiais.
- ◆ Saúde e segurança dos colaboradores.
- ◆ Monitoramento e relatório de emissões.
- ◆ Gestão dos impactos locais no uso do solo e nas comunidades.
- ◆ Progresso e comunicação.

Os objetivos do estudo apresentado neste relatório são reunir dados sobre emissões de POPs da indústria de cimento e contribuir significativamente para muitas das questões-chave listadas acima. Informações detalhadas sobre a CSI (juntamente com as publicações sobre o tema) podem ser encontradas no site [www.wbcscement.org](http://www.wbcscement.org). Além de proporcionar o mais completo conjunto de dados disponível, esperamos que este estudo amplie o atual conhecimento sobre emissões normais de POP das indústrias e descreva as possibilidades de controle onde necessário. As informações aqui apresentadas foram coletadas de literaturas públicas, bases de dados científicos e de medições individuais em empresas. O relatório será ainda mais atualizado à medida que mais dados forem disponibilizados – por esta razão o relatório é chamado de minuta de relatório.

Na maioria das publicações científicas e base de dados podem ser encontradas entre 50 e 200 “citações” sobre emissões de fornos de cimento. Porém, muitas dessas citações são repetições e o tema predominante diz respeito às dioxinas e furanos (PCDD/Fs). Há muito pouca informação pública sobre emissão de PCBs e quase nada sobre emissões de HCB; os dados deste relatório vêm quase exclusivamente das informações coletadas individualmente em companhias para fins deste estudo. Mais dados sobre PCB e HCB serão coletados e apresentados na próxima versão deste relatório.

Um dos principais caminhos para a sustentabilidade da indústria de cimento é economizar tanto quanto possível os combustíveis fósseis não-renováveis e matérias-primas virgens e substituí-los por resíduos e materiais secundários. Este relatório apresenta um breve panorama das tecnologias de produção do cimento, bem como os princípios do coprocessamento de combustíveis e matérias-primas alternativos (CMPA), e descreve como verificar o desempenho de tais práticas certificando-se de que o coprocessamento é feito de forma aceitável. A principal estrutura regulamentar e legislativa sobre desempenho ambiental para a indústria de cimento na União Europeia (UE) e nos Estados Unidos da América (EUA) é apresentada. Também são discutidas neste relatório as possibilidades para controlar e minimizar as emissões de PCDD/Fs a partir da produção de cimento utilizando-se da otimização integrada de processos, ou seja, medidas primárias.

Em termos de sua contribuição para os inventários ambientais nacionais de PCDD/Fs e em relação às outras fontes potenciais de emissões, os fornos de cimento geralmente não têm sido considerados emissores significativos. Por exemplo, nos inventários de fontes emissoras do Reino Unido e dos Estados Unidos (Schaub et al., 1993; Eduljee Dyke, 1996), a contribuição dos fornos de cimento é de menos de 1% do total de emissões de dioxinas para a atmosfera. No entanto, a percepção de que a substituição de parte dos combustíveis fósseis usados nas cimenteiras por materiais residuais é uma fonte potencial de emissão de dioxina é tratada seriamente pela indústria.

## 1.2 O QUE SÃO PCDD/Fs?

Dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) e dibenzo-p-furanos policlorados (PCDF) compõem uma família de 210 compostos orgânicos quimicamente relacionados que contêm de um a oito átomos de cloro, muitas vezes coletiva e coloquialmente denominados “dioxinas” ou PCDD/F (termos usados neste documento). PCDD/F são sempre encontrados em amostras como uma mistura dos vários congêneres.

Dentro da família de PCDD/Fs, 17 congêneres são de particular preocupação, pois o arranjo dos átomos de cloro em torno do quadro molecular de duplo benzeno confere-lhes elevada resposta toxicológica. O componente mais tóxico é a 2,3,7,8 tetracloro-dibenzo-p-dioxina (TCDD). Somente congêneres com átomos de cloro nas posições 2,3,7,8 são considerados como detentores de propriedades tóxicas, e a toxicidade dos outros 17 congêneres é estimada em relação à da 2,3,7,8-TCDD, à qual é atribuído o valor de 1, recebendo os demais fatores de equivalência de toxicidade (TEF) que diferem ligeiramente dependendo do sistema usado. O total ponderado da resposta toxicológica desses congêneres é convencionalmente expresso em unidades de Equivalente Tóxico, abreviado como TEQs<sup>1</sup>.

Desenvolvimentos importantes estão em curso para a avaliação e resposta à poluição causada por compostos similares às dioxinas, muitas vezes definidos como PCDD/Fs, e pelos PCBs que apresentam toxicidade igual à da dioxina (Dyke e Stratford, 2002). O uso de TEFs para proporcionar um simples e único número que é indicativo da toxicidade global de uma amostra que contém uma mistura de PCDD/Fs é uma prática reconhecida. Muitos dos valores estabelecidos para a regulamentação e avaliação de PCDD/F são baseados em concentrações tóxicas equivalentes, incluindo limites de emissão para instalações industriais, ingestão diária tolerável (IDTs)<sup>2</sup> e padrões de qualidade ambiental.

Nos últimos anos houve muitos esforços no sentido de estender o conceito e a metodologia do esquema de TEF para incluir outras classes de compostos. Os compostos mais comumente incluídos atualmente são os congêneres dos PCBs, que exibem atividade similar à da dioxina. Vários esquemas têm sido propostos para valores de TEF aplicáveis a congêneres selecionados de PCB (Dyke e Stratford, 2002). Alterar os valores de TEF para determinados congêneres de PCDD/Fs e estender o escopo para incluir outros produtos químicos podem ter implicações legais, administrativas e técnicas significativas para a regulamentação e avaliação.

---

1. NT: O termo utilizado no Brasil (Resolução CONAMA 316, Anexo I) é “fator de equivalência de toxicidade” ou “fatores tóxicos equivalentes”, abreviado como FTEQ. No citado Anexo da Resolução pode ser encontrada a relação dos PCDD/Fs considerados.

2. A ingestão diária tolerável (*tolerable daily intake*) ou “ingestão diária aceitável” é um parâmetro toxicológico proposto pela OMS e pode ser definida como a maior quantidade estimada de uma substância que pode ser ingerida diariamente por longo período de tempo ou por toda a vida sem causar nenhum efeito adverso à saúde.

Ao longo dos anos, uma série de sistemas de fatores de equivalência foi desenvolvida. O sistema predominante durante os anos 90 foi o sistema internacional desenvolvido pela OTAN. Esse sistema substituiu em parte o sistema alemão UBA de 1985, o sistema nórdico de 1988, bem como os sistemas mais antigos desenvolvidos pela US EPA.

Um novo sistema foi desenvolvido pela OMS em 1998. Ao contrário dos anteriores, esse sistema oferece fatores de toxicidade equivalente distintos para seres humanos/mamíferos, peixes e aves.

O sistema nórdico e o internacional são praticamente idênticos, ao passo que o sistema alemão também atribuiu toxicidade para outros congêneres além daqueles que possuem átomos de cloro nas posições 2,3,7,8. O novo sistema da OMS difere muito na avaliação das penta-cloro e octa-cloro-dioxinas. O conhecimento sobre dioxinas bromadas é pouco desenvolvido. Em base provisória, a OMS sugere que os atuais fatores de toxicidade equivalente de dioxinas cloradas também podem ser aplicados às dioxinas bromadas (IPCS, 1998).

Há consenso generalizado de que o sistema de TEF e os valores de TEQs provenientes deles podem ser uma ferramenta eficaz para a avaliação e regulamentação de misturas complexas de PCDD/Fs, embora ainda hoje haja incertezas sobre as limitações de tal abordagem em alguns casos. Até recentemente, o sistema de valores de TEFs acordado pela OTAN (1988) havia tornado-se amplamente aceito como sistema-padrão, embora outros sistemas tenham sido utilizados no passado. Esse sistema é geralmente conhecido como Sistema Internacional TEF e por vezes denominado como I-TEF ou I-TEQ. Uma comparação entre os sistemas alternativos que têm sido utilizados pode ser encontrada em Dyke e Stratford (2002).

No Reino Unido e em muitos outros lugares ao longo da última década, o sistema I-TEF tem sido amplamente utilizado e, portanto, a comparação importante se dá entre o sistema da OTAN e o novo sistema da OMS, tal como é aplicado aos mamíferos e seres humanos (Van den Berg et al., 1998). As variações são um aumento do TEF para a 1,2,3,7,8 PCDD de 0,5 para 1 e o decréscimo de 0,001 para 0,0001 para o OCDF (octacloro-dibenzo-furano) e a OCDD (octacloro-dibenzo-p-dioxina).

### 1.2.1 PROPRIEDADES DAS DIOXINAS

As propriedades das dioxinas podem ser brevemente descritas da seguinte forma (Jones e Sewart, 1997): dioxinas são apolares, pouco solúveis em água, lipofílicas e quimicamente estáveis. A solubilidade em água diminui com o aumento do nível de cloração, por exemplo: a solubilidade do 2,3,7,8-TCDD é da ordem de 20 ng/L, enquanto a solubilidade do OCDD é aproximadamente três ordens de grandeza menor.

O coeficiente de partição octanol-água ( $\log K_{ow}$ ) aumenta com a cloração e varia de 6,80 para a 2,3,7,8-TCDD a 8,20 para a OCDD. Estes estão entre os maiores

valores ambientais relatados para contaminantes orgânicos, o que significa que as dioxinas têm grande afinidade com a matéria orgânica, óleos e gorduras. As dioxinas são geralmente estáveis na presença de ácidos e bases fortes e permanecem estáveis a temperaturas de até 750°C.

Os mecanismos de degradação que podem ser esperados incluem degradação térmica, fotoquímica e biológica. A fotodegradação mostrou favorecer as posições 2,3,7,8 para os PCDFs e as posições 1,4,6,9 para as PCDDs, conduzindo a um decréscimo dos congêneres 2,3,7,8-PCDF e a um aumento dos congêneres 2,3,7,8-PCDD. Acredita-se que as reações biológicas nos sedimentos possam causar uma decoloração nas dioxinas mais cloradas como a OCDD, transformando estas em 2,3,7,8-TCDD e dioxinas menos cloradas (Albrecht et al., 1999). No entanto, espera-se que todos os processos de degradação natural diferentes da degradação térmica sejam extremamente lentos. Estimativas prévias de meias-vidas de degradação na natureza indicam que as meias-vidas na água e nos sedimentos vão de cerca de 30 a 200 anos (Sinkkonen, 1998). No solo, aceita-se, geralmente, que a meia-vida da 2,3,7,8-TCDD e de outros congêneres seja da ordem de 10 anos, o que pode se dever a perdas por processos físicos como volatilização, lixiviação de partículas, óleos e tensoativos em vez de degradação (Jones e Sewart, 1997). O fato de terem sido detectadas dioxinas em argila natural indica que as dioxinas são produzidas por processos naturais e que elas têm a capacidade de persistir em condições adequadas por milhares de anos e, talvez, até mesmo por milhões de anos.

### 1.3 CONSIDERAÇÕES BÁSICAS DESTE ESTUDO

A formação de PCDD/F é específica para um processo, o que significa que as condições locais de cada fábrica de cimento, no que diz respeito às características das matérias-primas e processos, limpeza de gases de combustão e em particular aos padrões de temperatura nos sistemas de limpeza de gases de combustão e chaminés, podem afetar sua formação. Um estudo realizado por Alcock et al. (1999) mostrou que as concentrações de I-TEQ em amostras de chaminé coletadas a intervalos de poucas horas no mesmo dia poderiam, em alguns casos, ser muito diferentes. A primeira amostra recolhida a partir de medições de um forno de cimento foi de 4,2 ng I-TEQ m<sup>3</sup>, e a segunda, coletada 5 horas mais tarde, 0,05 ng I-TEQ m<sup>3</sup>. Durante o período de coleta, a planta operou normalmente e a recuperação de analitos<sup>3</sup> em ambas as amostras esteve dentro da faixa esperada. Isto sugere variabilidade dentro

---

3. NT: O termo “analito” refere-se à adição de uma quantidade conhecida da substância objeto da análise química para fins de averiguação/calibração dos instrumentos de análise ou para colocar a concentração da substância em análise numa faixa mais adequada para a leitura no instrumento. Na análise de PCDD/Fs, faz-se uma verificação da resina de absorção das PCDD/Fs por meio de um ensaio de recuperação do analito, que deve ficar dentro da faixa de tolerância estabelecida no método. No Brasil, muitas vezes os laudos de análises de PCDD/Fs mantêm os termos “*spiking recovery*” (recuperação do analito) ou simplesmente “*spike*” (analito).

das condições do processo ou uma mudança no modelo de operação do processo, e demonstra a necessidade de cautela quando se extrapolam os dados de emissões a partir de uma única amostra para obter fatores de emissões de um setor industrial inteiro. Como consequência, neste estudo uma alta confiabilidade é geralmente atribuída às medições de processos reais, mesmo que sejam poucas, pois elas representam circunstâncias reais no que diz respeito às matérias-primas e às condições de processo. Uma menor importância é dada aos dados disponíveis em literaturas de revisões que utilizam somente fatores de emissão.

Levando em conta que essas considerações guiaram a estratégia global para avaliação da confiabilidade dos dados, as análises foram realizadas basicamente caso a caso. Em alguns casos não foi possível ser crítico, uma vez que poucos dados estavam disponíveis. Embora tenham sido tomadas medidas para aprimorar os conhecimentos existentes sobre a formação e emissão de dioxinas, o número de análises disponíveis é ainda limitado. Considerou-se mais adequado utilizar valores médios, uma vez que não se sabe até onde os dados de máximo e mínimo disponíveis são representativos.

Em uma série de relatórios e artigos disponibilizados publicamente há lacunas nas informações relatadas que tornam impossível avaliar a precisão dos dados. Muitas vezes não há qualquer informação de que sistemas TEF são utilizados ou se, e eventualmente como, os dados referidos são corrigidos para condições normais e concentrações de oxigênio, e frequentemente faltam informações sobre metodologias de amostragem e recuperação de analitos. Ainda não é possível determinar a precisão dos métodos utilizados para amostragem dos gases da chaminé, uma vez que não existem padrões de referência para PCDD/Fs nos gases de emissão, somente sendo possível avaliar a variabilidade interna e externa das fontes (EN 1948, 1996).

É razoável esperar que dados anteriores sejam menos confiáveis e precisos em comparação aos dados recentes em virtude da ausência de procedimentos-padrão para amostragem, extração, limpeza e análise. Nenhum estudo científico pode confirmar esta consideração, mas antes das primeiras normas europeias relativas à coleta, extração e limpeza, e identificação e quantificação aparecerem em 1996 (EN 1948, 1996) muitas metodologias diferentes foram utilizadas.

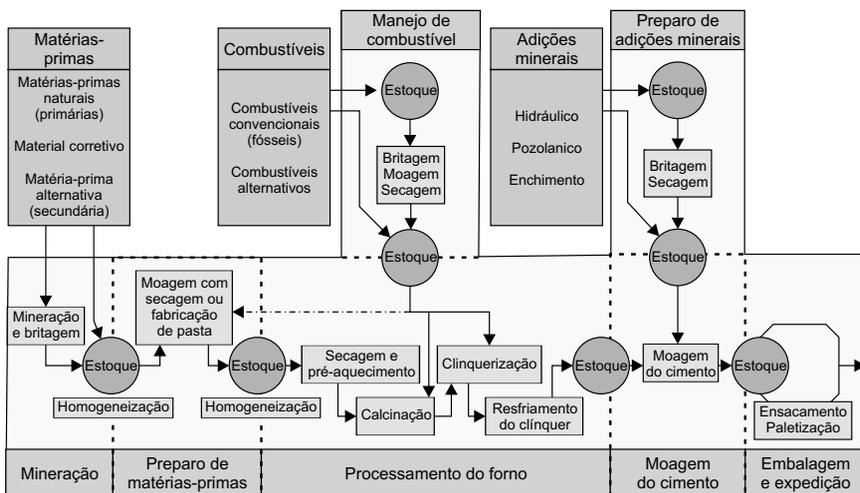
Todas essas incertezas são difíceis ou às vezes impossíveis de eliminar e devem ser consideradas na leitura deste trabalho. Mais informações sobre amostragem e análise podem ser encontradas no Capítulo 4.

A descrição do processo de produção do cimento é um resumo elaborado a partir do documento original de CEMBUREAU BAT (1999), do guia da agência ambiental do Reino Unido “Prevenção e controle integrados da poluição – Orientação para o setor de cimento e cal” (Environment Agency, 2001), do documento Europeu de Prevenção e Controle Integrados da Poluição, “Documento de referência sobre melhores técnicas disponíveis para as indústrias de cimento e cal” (IPPC, 2001), de Duda (1985) e Roy (1985).

## 2.1 PRINCIPAIS PROCESSOS

Há quatro principais rotas de processo para a fabricação do cimento – via seca, semiseca, semiúmido e úmido. As principais características desses processos são descritas com mais detalhes nos capítulos seguintes. São comuns a esses processos os seguintes subprocessos:

- ◆ mineração;
- ◆ preparo das matérias-primas;
- ◆ preparo dos combustíveis;
- ◆ queima do clínquer;
- ◆ preparo de adições minerais;
- ◆ moagem do cimento;
- ◆ expedição do cimento.



**Figura 1** Identificação dos processos e limites do sistema de produção do cimento (Environment Agency, 2001).

### 2.1.1 MINERAÇÃO

Matérias-primas naturais (“primárias”) como calcário, gesso e argilas são extraídas de jazidas, que na maioria dos casos estão localizadas perto da fábrica de cimento. Após a extração, essas matérias-primas são trituradas na mina e transportadas para a fábrica de cimento para armazenamento intermediário, homogeneização e preparações adicionais.

Materiais “corretivos” como bauxita, minério de ferro ou areia podem ser necessários para adequar a composição química da mistura crua às exigências do processo e especificações do produto. As quantidades desses materiais corretivos são geralmente baixas em comparação ao enorme fluxo de massa das matérias-primas principais.

Até certo ponto, matérias-primas “secundárias” (ou “alternativas”) provenientes de fontes industriais são utilizadas para substituir matérias-primas naturais e materiais corretivos. Da mesma forma que as matérias-primas tradicionais, elas podem ser alimentadas na britagem da mina ou – mais comumente – diretamente no sistema de preparo de matéria-prima da fábrica de cimento. Atualmente, métodos modernos informatizados estão disponíveis para avaliar os depósitos de matéria-prima e para otimizar a curto e longo prazos a programação da produção.

### 2.1.2 PREPARO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Após o armazenamento intermediário e a pré-homogeneização, as matérias-primas são secas e moídas em proporções definidas e bem controladas no moinho de cru a fim de produzir a farinha crua para o processo via seca (e semisseca). No processo úmido (e semiúmido), as matérias-primas são moídas com adição suficiente de água para produzir uma pasta crua. Dependendo do processo tecnológico aplicado, podem ser exigidas etapas adicionais, como a preparação de “pellets” de farinha crua a partir da farinha seca (processo semisseco) ou “torta de filtros” para retirada de água da pasta em filtros prensa (processo semiúmido).

O produto intermediário resultante, i.e., a farinha crua ou a pasta crua (ou seus derivados), é armazenado e adicionalmente homogeneizado em silos de farinha crua, reservatórios pulmão ou bacias de pasta para alcançar e manter a composição química uniforme necessária para entrar no sistema do forno. Como regra geral, cerca de 1,5 a 1,6 toneladas de matéria-prima (seca) são necessárias para produzir uma tonelada de produto queimado, chamado de clínquer.

### 2.1.3 PREPARO DOS COMBUSTÍVEIS

Os combustíveis (fósseis) convencionais utilizados na indústria europeia de cimento são principalmente carvão (lignita e antracito), coque de petróleo (um produto de refinação de petróleo cru) e óleo pesado (“bunker C”<sup>4</sup>). O gás natural

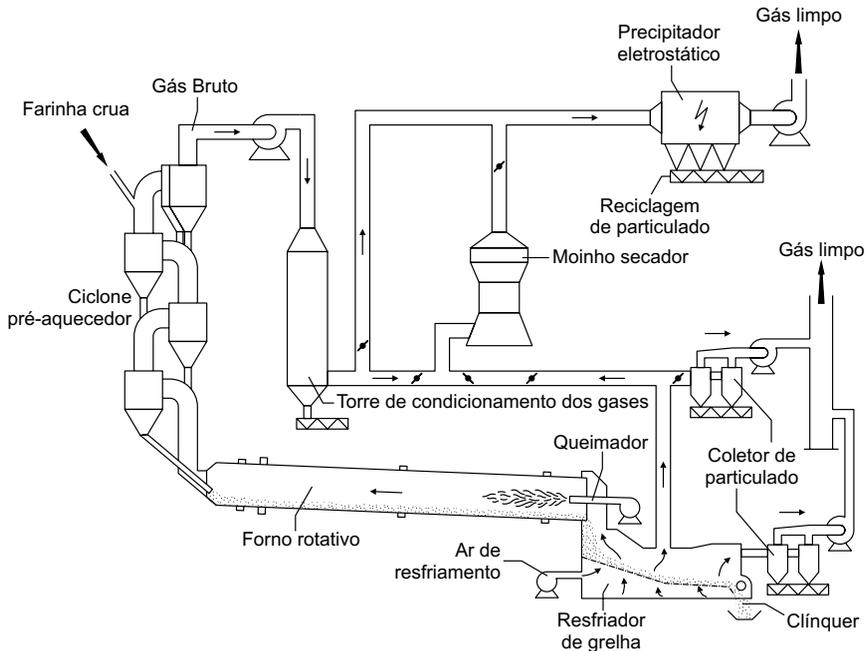
4. NT: A denominação “bunker C” refere-se a uma classificação internacional dos óleos pesados, que corresponde praticamente ao óleo classificado no Brasil como 1A. Número da ONU 3082 (para transporte).

raramente é utilizado em virtude de seu custo mais elevado. Combustíveis “alternativos”, i.e., combustíveis não-fósseis derivados de fontes (“resíduos”) industriais, são hoje amplamente utilizados para substituição parcial dos combustíveis fósseis tradicionais.

O preparo dos combustíveis – britagem, secagem, moagem e homogeneização – normalmente é feito na indústria. São necessárias instalações específicas, como moinhos de carvão, silos e galpões de armazenagem para os combustíveis sólidos, tanques para os combustíveis líquidos e os correspondentes sistemas de transporte e alimentação dos fornos. O consumo de combustível térmico depende em grande parte do desenho básico do processo aplicado à produção do clínquer.

### 2.1.4 PRODUÇÃO DO CLÍNQUER

A matéria-prima preparada (“farinha crua”) é alimentada ao sistema do forno onde é submetida ao processo de tratamento térmico que se constitui em etapas consecutivas de secagem/pré-aquecimento, calcinação (i.e., liberação de  $\text{CO}_2$  do calcário) e sinterização (ou “clínquerização”, i.e., formação de minerais a partir do clínquer a temperaturas de até  $1450^\circ\text{C}$ ). O produto da queima, chamado “clínquer”, é resfriado de  $100$  a  $200^\circ\text{C}$  com ar e é transportado para armazenamento intermediário.



**Figura 2** Forno rotativo com ciclone pré-aquecedor e coletor de material particulado dos gases.

Os sistemas de forno comumente utilizados são os fornos rotativos com ou sem os chamados “pré-aquecedores em suspensão” (e, em sistemas mais avançados, “pré-

calcinadores”), dependendo do desenho do processo principal selecionado. O forno rotativo, em si, é um tubo de aço inclinado com uma razão comprimento/diâmetro entre 10 e 40. A leve inclinação (2,5 a 4,5%) junto com a rotação lenta (0,5 a 4,5 rotações por minuto) permitem que o transporte do material seja suficientemente lento para que se realizem os processos de conversão térmica necessários.

O calor de exaustão do sistema do forno é utilizado para secar farinha crua, combustíveis sólidos ou adições minerais nos moinhos. Os gases de exaustão são filtrados utilizando precipitadores eletrostáticos ou sistemas de filtro manga antes de serem liberados para a atmosfera.

### 2.1.5 MOAGEM DO CIMENTO

O cimento Portland é produzido pela moagem conjunta de clínquer de cimento com uma pequena porcentagem de gesso natural ou industrial (ou anidrita), num moinho de cimento. Os cimentos blendados (ou cimentos “compostos”) contêm outros componentes como a escória de alto-forno granulada, pozolana natural ou industrial (por exemplo, tufos vulcânicos ou cinzas volantes de centrais termoelétricas), ou adições inertes como o calcário.

As adições minerais no cimento composto podem ser integradas na moagem do clínquer ou moídas separadamente e misturadas com o cimento Portland. A moagem pode estar localizada bem longe da fábrica de produção do clínquer. Os diferentes tipos de cimento devem ser estocados separadamente em silos apropriados antes da ensacagem e expedição.

### 2.1.6 PREPARO DE ADIÇÕES MINERAIS

Adições minerais de fontes naturais ou industriais que serão utilizadas em cimento blendado podem ter necessidade de serem secas, trituradas ou moídas em instalações separadas na própria fábrica. “Centrais de moagem” separadas onde somente as adições minerais e cimento com adições são produzidos podem estar igualmente localizadas distantes da fábrica de produção do cimento.

### 2.1.7 EXPEDIÇÃO DO CIMENTO

O cimento pode ser enviado a granel ou – usualmente uma menor parte – embalado em sacos e em *pallets* para expedição.<sup>5</sup> Os métodos de transporte utilizados (i.e., rodoviário, ferroviário, fluvial) dependem de condições e exigências locais.

---

5. NT: No Brasil, os volumes de expedição de cimento ensacado predominam sobre o volume expedido a granel. Em geral os sacos de cimento saem das fábricas sobre estrados de madeira comumente chamados de *pallets* (termo sem tradução literal).

## 2.2 CARACTERÍSTICAS TECNOLÓGICAS DOS MATERIAIS NA PRODUÇÃO DE CIMENTO

O clínquer de cimento Portland é produzido da mistura de matérias-primas que contêm cálcio, silício, alumínio e ferro como elementos principais. Quando misturados nas proporções corretas, novos minerais com propriedades hidráulicas – as chamadas fases do clínquer – são formados pelo aquecimento até a sinterização (ou clinquerização) a uma temperatura de 1450°C.

### 2.2.1 PRINCIPAIS FASES DO CLÍNQUER

Os principais componentes minerais do clínquer são silicatos, aluminatos e ferritas de cálcio.

♦ Silicato tri-cálcico	$3 \text{ CaO} \times \text{SiO}_2$	C3S	Alita
♦ Silicato di-cálcico	$2 \text{ CaO} \times \text{SiO}_2$	C2S	Belita
♦ Aluminato tri-cálcico	$3 \text{ CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$	C3A	Aluminato
♦ Ferro-aluminato tetracálcico	$4 \text{ CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$	C4AF	Ferrita

O processo de formação do clínquer pode ser dividido em quatro etapas:

- ♦ Secagem e pré-aquecimento (20-900°C): liberação de água livre e combinada.
- ♦ Calcinação (600-900°C): liberação de  $\text{CO}_2$ ; reações iniciais com formação de minerais do clínquer e fases intermediárias.
- ♦ Sinterização ou clinquerização (1250-1450°C): formação de silicatos de cálcio e fase líquida.
- ♦ Resfriamento interno do forno (1350-1200°C): cristalização do aluminato de cálcio e ferro-aluminato de cálcio.

Os minerais que em menor parte são constituintes do clínquer do cimento incluem óxido de cálcio não combinado (“cal livre”) e óxido de magnésio, assim como sulfatos alcalinos. Os elementos químicos adicionais presentes nas matérias-primas, como manganês, fósforo, titânio ou metais pesados, são em geral incorporados principalmente na estrutura mineral das principais fases do clínquer.

As propriedades do clínquer (e, portanto, do cimento produzido a partir dele) são principalmente determinadas pela sua composição mineral e sua estrutura. Alguns elementos nas matérias-primas, como álcalis, enxofre e cloretos, são volatizados nas altas temperaturas no sistema do forno, resultando em um ciclo interno permanente de vaporização e condensação (“elementos circulantes”). Grande parte desses elementos permanecerá no sistema do forno e finalmente sairá com o clínquer. Uma pequena parte será levada pelos gases de exaustão do forno e serão principalmente precipitados com as partículas no sistema de despoejamento.

Quando há excesso de elementos voláteis, a instalação de um “*by-pass*” no pré-aquecedor torna-se necessária, a fim de que parte da carga de pó dos gases de exaustão do forno rotativo seja extraída do sistema. A poeira de ambos, filtro e *by-pass*, pode ser reciclada total ou parcialmente no processo de fabricação de cimento.

## 2.2.2 COMPONENTES DA MISTURA CRUA

Uma mistura crua bem elaborada na fabricação do clínquer normalmente consiste em calcários ricos em cálcio, i.e., > 75% de carbonatos (calcário, greda,<sup>6</sup> mármore, marga calcária), componentes argilosos ricos em alumínio, silício e ferro (marga argilosa, folhelho, argila) e componentes corretivos especificamente ricos em um dos quatro elementos principais (bauxita, minério de ferro, areia, pedra calcária de teor elevado, etc.). Os corretivos são utilizados em pequenas quantidades apenas para ajustar a composição química da mistura crua para a meta de qualidade exigida.

Dependendo da disponibilidade e composição química, os componentes principais e corretivos da mistura crua também provêm de fontes (não fósseis) industriais (matérias-primas “alternativas”). Exemplos disso são as cinzas volantes de carvão de centrais elétricas, escória de alto forno, fundição, areia, lodos de depuração, lamas de cal, catalisadores FCC de refinarias de petróleo e muitos outros.

A elaboração de uma mistura crua apropriada baseia-se na situação das matérias-primas disponíveis, no desenho e exigências do processo, nas especificações do produto e nas considerações de ordem ambiental. Uma mistura crua bem preparada, com adequada granulometria e composição química constante é essencial para a boa qualidade do produto e para uma operação uniforme do forno. A homogeneidade e uniformidade da composição da mistura crua têm de ser cuidadosa e permanentemente controladas por meio de amostragem e análises químicas adequadas.

## 2.2.3 COMBUSTÍVEIS

Os principais combustíveis fósseis (combustíveis “primários”) na indústria de cimento são carvão, coque de petróleo, óleo combustível e – em menor quantidade – o gás natural. Os combustíveis “alternativos” não fósseis derivados de fontes industriais como pneus, resíduos de óleo, plásticos, solventes e muitos outros são comumente utilizados hoje como combustíveis substitutos. Os componentes químicos das cinzas dos combustíveis sólidos se combinam com as matérias-primas e são totalmente incorporados ao clínquer produzido. Assim, a composição química das cinzas tem de ser considerada no desenho da mistura crua.

Da mesma forma que os elementos principais, os metais que por ventura sejam introduzidos com os combustíveis líquidos ou sólidos também serão incorpo-

---

6. NT: Greda ou cré é um tipo de calcário branco, muito macio e poroso, composto essencialmente de calcita e amplamente utilizado para a produção de giz para escrita.

radados em grande parte na estrutura do clínquer. As exceções são metais que são parcial ou totalmente volatilizados no sistema do forno, como mercúrio, tálio ou cádmio. Esses elementos serão capturados na poeira do forno (filtro) ou até certo ponto escaparão pelas emissões da chaminé (mercúrio) se não forem tomadas as medidas apropriadas.

#### 2.2.4 CONSTITUINTES DO CIMENTO

O cimento Portland é produzido por moagem conjunta do clínquer com uma pequena porcentagem de gesso natural ou industrial, ou anidrita (sulfato de cálcio), a qual age como um agente regulador da pega do cimento. Em muitos países europeus, a adição de até 5% de “constituintes menores” como a farinha crua, calcário ou poeira de filtro é permitida.

Em cimentos com adições (ou “compostos”), parte do cimento consiste em adições minerais provenientes de fontes naturais ou industriais. Essas adições minerais podem ter propriedades hidráulicas (escória granulada de alto-forno), pozolânica (rochas vulcânicas, cinzas volantes de carvão, microsílica, argila calcinada) ou de preenchimento (filler calcário<sup>7</sup>). A composição dos cimentos compostos é especificada nas normas nacionais de cimento. As normas geralmente incluem também especificações de qualidade para cada uma das adições minerais utilizadas.

### 2.3 AS QUATRO PRINCIPAIS ROTAS DO PROCESSO

Historicamente, o desenvolvimento do processo de fabricação do clínquer foi caracterizado pela mudança do processo “via úmida” para o processo “via seca”, com os passos intermediários sendo os processos “semiúmidos” e “semissecos”. Os primeiros fornos rotativos – introduzidos por volta de 1895 – eram longos fornos via úmida.

Os fornos “via úmida” permitiram maior facilidade de manuseio e homogeneização das matérias-primas, especialmente nos casos em que as matérias-primas estão molhadas e pegajosas ou apresentam grandes variações na composição química dos componentes individuais da mistura crua. No entanto, com a tecnologia moderna mais avançada é possível preparar uma farinha crua homogênea usando o processo “via seca”, i.e., sem adições de água para preparar uma pasta crua. A principal vantagem do moderno processo seco comparado com o sistema úmido tradicional é o consumo muito inferior de combustível e, portanto, o menor custo associado. Hoje, a escolha por um processo úmido só é viável num campo muito específico de matérias-primas e de condições de processos.

---

7. NT: O termo “filler calcário” é comumente utilizado para designar a adição de pó de rocha calcária ao cimento ou ao concreto.

Os quatro diferentes processos básicos podem ser brevemente caracterizados da seguinte forma:

- ◆ Processo via seca: a farinha crua seca é alimentada em um pré-aquecedor de ciclones, ou pré-calcinador, ou, em alguns casos, em um forno longo com pré-aquecedor interno de correntes.
- ◆ Processo semiseco: a farinha crua seca é *pelletizada* com água e alimentada em um pré-aquecedor de grade móvel antes de ser alimentada no forno rotativo ou, em alguns casos, em um forno longo constituído de pré-aquecedores transversais internos.
- ◆ Processo semiúmido: parte da água da pasta crua é retirada em filtros prensa. A torta do filtro resultante é, ou extrudada em *pellets* e alimentada no pré-aquecedor de grade móvel, ou alimentada diretamente em um secador de torta de filtros para a produção de farinha crua (seca) antes de entrar no pré-aquecedor/pré-calcinador do forno.
- ◆ Processo úmido: a pasta crua é alimentada diretamente em um forno longo rotativo equipado com um sistema interno de secagem/pré-aquecimento (processo úmido convencional) ou em um secador de pasta antes do pré-aquecedor/pré-calcinador do forno (processo úmido moderno).

## 2.4 CARACTERÍSTICAS TECNOLÓGICAS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO CLÍNQUER

Todos os processos têm em comum o fato de a alimentação do forno ser primeiro seca, em seguida calcinada pela dissociação do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) do  $\text{CaCO}_3$  no material de alimentação e, finalmente, sinterizada para formar o clínquer a temperaturas entre 1400 e 1450°C. Durante esse processo o material alimentado perde cerca de um terço da sua massa seca original. O clínquer quente é refrigerado por ar para 100 a 200°C no resfriador de clínquer. O ar aquecido é usado como ar de combustão secundário no forno.

### 2.4.1 O PROCESSO VIA SECA

Para fornos de processos via seca e semisseca, a farinha crua é preparada por meio da secagem e trituração dos componentes da matéria-prima em moinhos de bola ou moinhos verticais, utilizando os gases quentes da exaustão do forno ou ar mais frio de exaustão para a secagem. Antes de ser alimentada no forno, a farinha é homogeneizada e/ou misturada em batelada ou em sistemas de silos de homogeneização de operação contínua.

Nos fornos com pré-aquecedores em suspensão, a farinha é alimentada no topo de uma série de ciclones passando rumo aos ciclones inferiores em etapas, em contracorrente com os fluxos de gases quentes de exaustão do forno rotativo,

proporcionando assim contato direto e troca eficiente de calor entre as partículas sólidas e o gás quente. Os ciclones servem de separadores entre sólidos e gás.

Antes de entrar no forno rotativo, a farinha é aquecida a uma temperatura entre 810 e 830°C onde cerca de 30% da calcinação (ou seja, a liberação de CO<sub>2</sub> dos carbonatos) já está concluída. Os gases de exaustão deixam o pré-aquecedor a uma temperatura de 300 a 360°C e são posteriormente utilizados para a secagem de matérias-primas no moinho de cru. Os pré-aquecedores de 4 estágios são suscetíveis a entupimentos da torre de ciclones e acúmulos causados por excesso de entrada de alguns elementos como enxofre, cloretos ou álcalis, que são facilmente volatilizados no forno. Essas entradas devem ser cuidadosamente controladas. Alimentações excessivas desses componentes podem exigir a instalação de um sistema que permita que parte dos gases do forno rotativo evite o pré-aquecedor e siga direto para os equipamentos de condicionamento e tratamento dos gases (sistema de *by-pass*). Assim, parte dos compostos voláteis é extraída junto com o gás.

Um sistema de *by-pass* extrai parte (geralmente de 5 a 15%) dos gases do forno a partir de uma tubulação a montante entre o forno e o pré-aquecedor. Esse gás tem uma carga elevada de poeira. Ele é resfriado com ar, os compostos voláteis são condensados para particulados e o gás em seguida passa para um filtro de retenção do material particulado.

Os modernos fornos pré-aquecedores de suspensão normalmente têm 4 estágios de ciclones com uma capacidade máxima limitada de cerca de 4000 toneladas por dia (t/d). Em alguns casos, pré-aquecedores de ciclone de 2 fases ou pré-aquecedores de 1 fase apoiados por um sistema de permutadores de calor de correntes internas ainda estão em operação.

Considerável aumento da capacidade pode ser obtido em fornos com pré-calcinadores, um segundo dispositivo de combustão entre o forno rotativo e o pré-aquecedor. No pré-calcinador, até 60% do combustível total do sistema do forno pode ser queimado. Com uma temperatura de saída de cerca de 880°C, a farinha quente atinge um nível de calcinação de cerca de 90% quando entra no forno rotativo.

Os sistemas de forno com pré-aquecedores de ciclone com 5 a 6 estágios e pré-calcinadores são considerados padrão tecnológico para as novas instalações atualmente, já que o estágio extra melhora a eficiência térmica do processo.

Em alguns casos, a farinha é alimentada diretamente em um longo forno via seca sem pré-aquecedor externo. Um sistema de correntes na parte de entrada do forno rotativo permite a troca de calor entre os gases de combustão quentes da zona quente do forno e o material alimentado ao forno. Os fornos secos longos têm alto consumo de calor e alta circulação de poeira, o que exige a adoção de ciclones de despoeiramento em separado do forno.

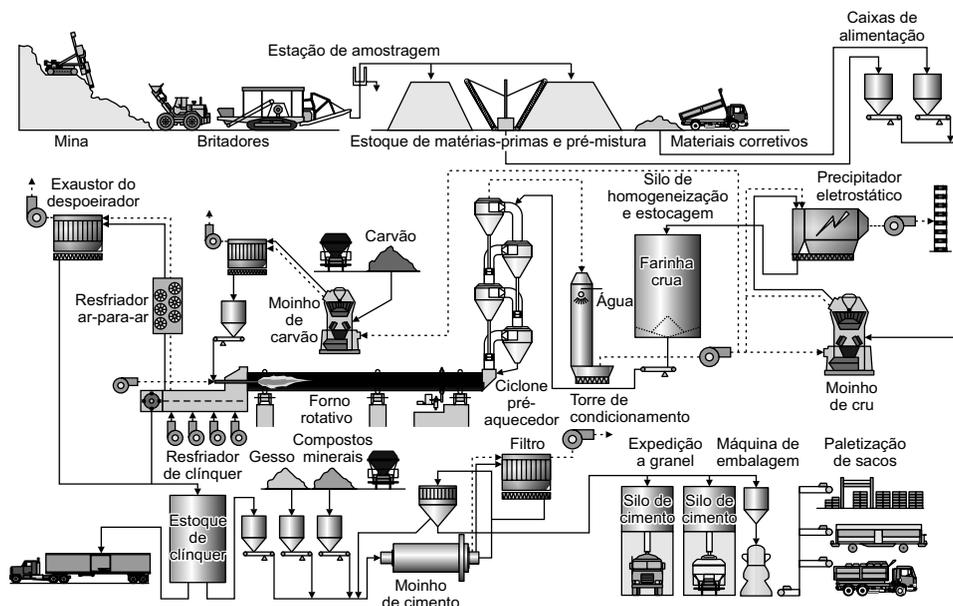


Figura 3 Produção de cimento pelo processo via seca (CEMBUREAU, 1999).

## 2.4.2 O PROCESSO VIA SEMISSECA

No processo semisseco, a farinha crua e seca é *pelletizada* com 10 a 12% de água em uma mesa inclinada rotativa (“disco de granulagem”) e alimentada em um pré-aquecedor de grade com movimentação horizontal em frente ao forno giratório (sistema “Lepol”). O material *pelletizado* é seco, pré-aquecido e parcialmente calcinado numa grade móvel de duas câmaras utilizando os gases quentes que saem do forno. Maior grau de calcinação pode ser alcançado queimando parte do combustível na câmara quente do pré-aquecedor de grade.

Os gases quentes da exaustão do forno passam por uma camada de *pellets* pré-aquecidos na câmara quente. Depois do despeiramento intermediário nos ciclones, os gases são conduzidos mais uma vez através de uma camada de *pellets* úmidos na câmara de secagem. Como grande parte do pó residual é precipitada sobre a camada de *pellets* úmidos, a carga de poeira total dos gases de exaustão da saída do pré-aquecedor é baixa.

Um inconveniente do processo semisseco é que os gases de exaustão do forno não podem ser aproveitados nos sistemas de secagem e trituração da farinha em virtude da baixa temperatura. Os custos de manutenção dos pré-aquecedores de grade são altos. Instalações modernas raramente utilizam o processo semisseco.



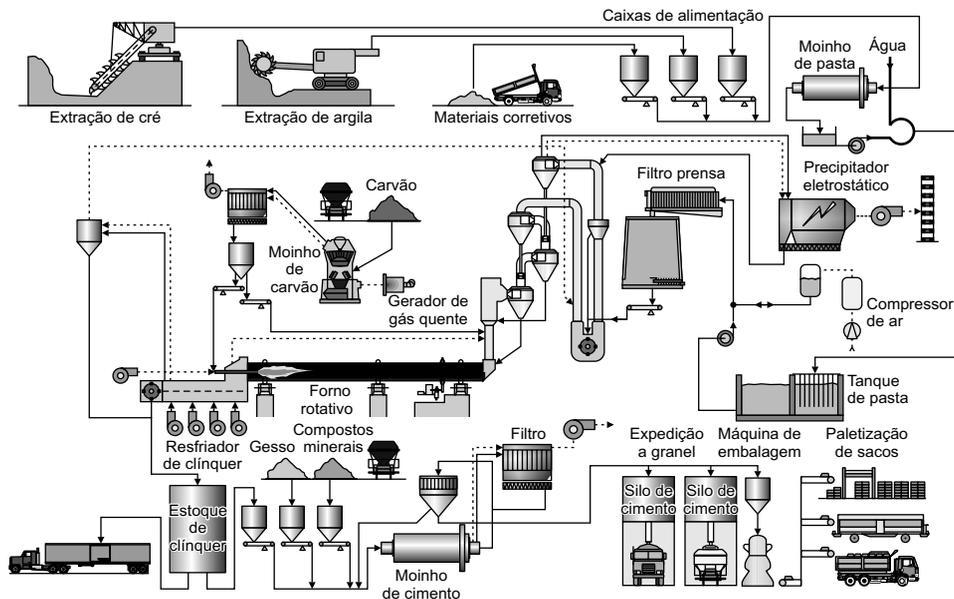


Figura 5 Produção de cimento pelo processo semiúmido (CEMBUREAU, 1999).

#### 2.4.4 O PROCESSO VIA ÚMIDA

Os fornos convencionais via úmida são os mais velhos fornos rotativos de produção de clínquer. A alimentação úmida do forno (pasta crua) contém geralmente de 28 a 43% de água que é adicionada ao moinho de cru (tanques de pasta, moinhos de lavagem e/ou moinhos tubulares). A mistura e homogeneização em batelada são obtidas em silos especiais da pasta ou em bacias de pasta, onde é introduzido ar comprimido e a pasta é agitada continuamente.

A pasta é bombeada para o forno rotativo onde a água deve ser evaporada na zona de secagem na entrada do forno. Na zona de secagem do forno são instaladas correntes entrelaçadas para facilitar a troca de calor entre a alimentação do forno e os gases de combustão. Depois de ter passado a zona de secagem, a farinha continua se deslocando no interior do forno para ser calcinada e queimada até a obtenção do clínquer na zona de sinterização.

A tecnologia convencional de fornos úmidos consome muito calor e produz grandes volumes de gases de combustão e vapor de água. Os fornos rotativos úmidos podem alcançar um comprimento total de até 240 m, enquanto os pequenos fornos secos têm entre 55 e 65 m (sem a seção de pré-aquecimento) de comprimento.

Em sistemas modernos de fornos úmidos, a pasta crua é inserida no secador de pasta, onde a água é evaporada antes de a pasta crua seca entrar no ciclone do forno com pré-aquecedor/pré-calcinador. Os sistemas modernos de fornos úmidos consomem muito menos calor específico se comparados com os fornos úmidos convencionais.

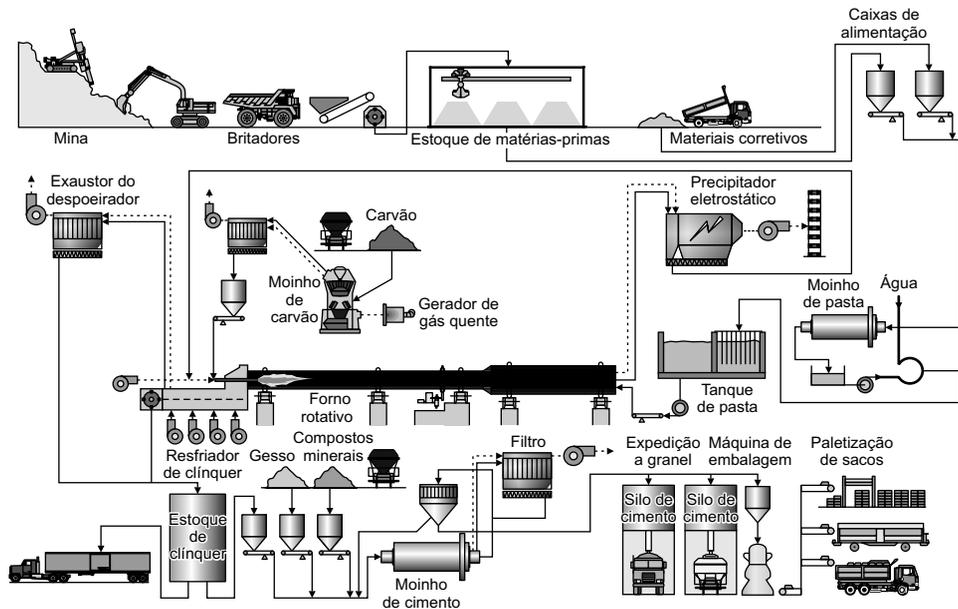


Figura 6 Produção de cimento pelo processo úmido (CEMBUREAU, 1999).

## 2.4.5 FORNOS VERTICAIS

Fornos verticais consistem em um cilindro vertical com revestimento refratário, de 2 a 3 m de diâmetro e 8 a 10 m de altura. Eles são alimentados pelo topo com farinha em *pellets* e grãos finos de carvão ou coque. O material que está sendo queimado atravessa uma curta zona de sinterização, localizada na parte superior e ligeiramente alargada do forno. O material é então resfriado pelo ar de combustão injetado no fundo e sai pela extremidade mais baixa do forno em uma grade de descarga sob a forma de clínquer.

Os fornos verticais produzem menos de 300 toneladas/dia de clínquer. Somente são economicamente viáveis para plantas pequenas, assim, a quantidade desse tipo de equipamento tem diminuído.

## 2.4.6 CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS – RESUMO

Um resumo das características operacionais das quatro principais rotas do processo é dado na figura a seguir.

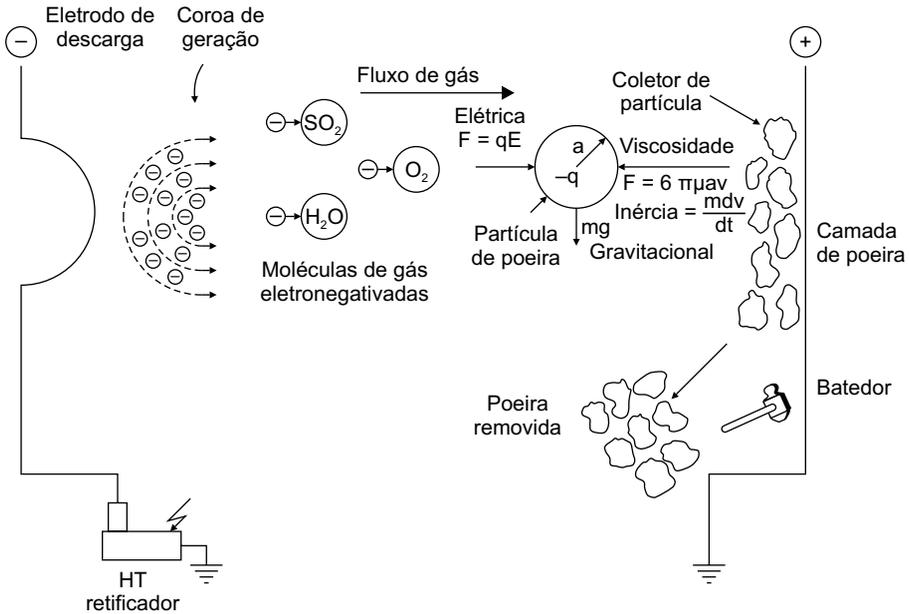
Tipo de Processo		Seco			Semi-seco		Semi-úmido		Úmido	
Tipo de forno Lepol = forno com pré-aquecedor com grelha de transporte SP = forno com torre de ciclones como pré-aquecedor + pré-calcinador PC = forno torre de ciclones como pré-aquecedor	Longo SP com 1 estágio SP com 2 estágios	SP com 4 estágios	PC com 4 a 6 estágios	Longo	Lepol	Lepol (3 câmaras)	PC e SP de 3 e 4 estágios com secador	Longo	PC de dois estágios com secador	
	Alimentação	matéria-prima seca								
Características do Forno	Conteúdo de umidade (%)	0,5 - 1,0								
	Equipamentos de troca de calor	Cadeias e pré-aquecedor ciclone	Pré-aquecedor ciclone	Pré-aquecedor ciclone	Pré-aquecedor de grade de viagem	Pré-aquecedor de grade de viagem	Pré-aquecedor ciclone	Correntes e barreiras		
	Capacidade do forno [t/d]	300 - 2800	300 - 4000	2000 - 10000	300 - 1500	300 - 2000	300 - 3000	2000 - 5000	2000 - 5000	
	Consumo específico de energia térmica [GJ/t]	3,6 - 4,5	3,1 - 3,5	3,0 - 3,2	3,5 - 3,9	3,2 - 3,6	3,6 - 4,5	3,4 - 3,6	5,0 - 7,5	
Características do gás de exatuação	Vazão específica de gás na chaminé [Nm <sup>3</sup> /kg clínquer]	1,7 - 2,0	1,8 - 2,0 / 2,2 - 2,4*	1,8 - 1,9 / 2,1 - 2,2*	1,7 - 1,8	1,9 - 2,1	3,4 - 4,0	2,2 - 3,2	2,1 - 2,3	
	Conteúdo de O <sub>2</sub> na chaminé [%vol.]	4 - 5	8 - 9 / 9 - 11*	8 - 9 / 9 - 11*	4 - 5	6 - 10	12 - 14	8 - 10	4 - 5	
Características do gás de exatuação	Temperatura na entrada do filtro (com filtro eletrostático EP)[°C]	150	150/100*	150/100*	200	100	100	120 - 150	180 - 220	
	Ponto de orvalho [°C]		45 - 65			60 - 60		55 - 65	70 - 80	

Figura 7 Características operacionais dos processos do forno (CEMBUREAU, 1999).

\* Operação direta / operação composta.

## 2.5 GASES DE EXAUSTÃO DO FORNO

Em todos os sistemas do forno, os gases de exaustão passam finalmente através de um equipamento de controle de poluição do ar para a separação da poeira antes de serem liberados à atmosfera pelas chaminés. Hoje, dois tipos de coletores de material particulado são de uso geral na indústria de cimento: os precipitadores eletrostáticos e os filtros de manga.



**Figura 8** Princípio do precipitador eletrostático.

Os filtros de manga têm sido usados na indústria de cimento desde bem antes do desenvolvimento do precipitador eletrostático. Os filtros de manga empregam um sistema de filtros de tecido que separa as partículas de poeira dos gases de exaustão. As partículas de poeira são capturadas na superfície da tela quando o gás passa pelo tecido do filtro. Dois tipos principais de filtro de manga são utilizados: o “filtro de ar reverso” e o “filtro de jato pulsante”, que se diferenciam no procedimento de limpeza das mangas. O desempenho do filtro manga não é suscetível aos distúrbios do processo ou aos “picos de CO”.

Os precipitadores eletrostáticos usam forças eletrostáticas para separar o material particulado do gás de exaustão. Por meio de eletrodos de descarga, as partículas de poeira são negativamente carregadas e podem ser separadas nos eletrodos de coleta correspondentes. As partículas são então descarregadas dos eletrodos de coleta para as tremonhas por meio de batidas nos coletores. Ao contrário dos filtros de manga, o desenho dos precipitadores eletrostáticos (PEs) permite o recolhimento seletivo de partículas grossas e finas. Os PEs são suscetíveis a

alterações do processo como picos de CO. A eficiência do despoeiramento pode ser aumentada utilizando-se mais de um “campo” elétrico operando em série.

Com eficiência de despoeiramento de até 99,99% nos dispositivos modernos de controle, é possível alcançar um nível de emissão de material particulado na chaminé abaixo de 20 mg por metro cúbico de gás.

No processo seco, os gases de exaustão do forno têm temperaturas relativamente altas e baixa umidade. Por isso, eles podem ser utilizados para secagem da matéria-prima no moinho de cru quando este estiver em operação. Durante a “operação direta” (com o moinho de cru desligado), os gases quentes de exaustão têm de ser resfriados por meio de injeção de água em uma torre de condicionamento para alcançar uma temperatura apropriada ao coletor de partículas. Com esse procedimento o volume do gás é reduzido e também as características da precipitação do pó nos sistemas de filtro são melhoradas.

As partículas coletadas nos dispositivos do filtro podem ser inseridas novamente no processo, seja reintroduzindo-as no sistema de preparo de matérias-primas (processo seco) por insuflações na zona de sinterização (fornos úmidos) ou ainda alimentando-as no moinho de cimento (onde permitido pelas normas de produção de cimento).

Em alguns casos em que o nível de elementos alcalinos é limitado no clínquer (clínquer “pouco alcalino”), nem todas as partículas do forno podem retornar ao sistema. Enquanto um precipitador eletrostático permite que a parte mais alcalina dos particulados possa ser separada e rejeitada, tal separação não pode ser alcançada com o filtro de mangas, o que leva à rejeição de todo o material particulado.

As outras fontes principais de material particulado do processo de fabricação do cimento que exigem o despoeiramento são o resfriador de clínquer, o moinho de cru e os moinhos de cimento. Em virtude de sua baixa temperatura, o ar de exaustão dos moinhos de cimento não necessita de resfriamento.

Dependendo da etapa do processo da qual é extraída, a composição química e mineralógica do particulado corresponde, respectivamente, àquela da farinha, do clínquer, do cimento ou de seus produtos intermediários.

## **2.6 RESFRIADORES DE CLÍNQUER**

O clínquer deixa o forno rotativo a uma temperatura de aproximadamente 1200 a 1250°C e deve ser resfriado rapidamente para permitir seu transporte e manuseio. Este processo também permite a recuperação de calor do clínquer de volta ao forno pelo pré-aquecimento do ar utilizado para a combustão no queimador principal e em qualquer queima secundária. Além disso, um resfriamento rápido impede reações químicas indesejadas no clínquer, que poderiam afetar negativamente a qualidade e a moabilidade do clínquer. Três tipos principais de resfriadores de clínquer são usados:

- ◆ resfriadores rotativos (tubos);
- ◆ resfriadores planetários do tipo satélite;
- ◆ resfriadores de grelha.

Os resfriadores tubulares colocados debaixo da saída do forno fazem uso do mesmo princípio que o forno rotativo para a queima de clínquer, mas para uma troca de calor inversa com o ar de resfriamento conduzido através do tubo em fluxo em contracorrente ao clínquer quente. Esse tipo de resfriador raramente é utilizado na indústria de cimento nos dias atuais.

Nos resfriadores planetários ou do tipo satélite, 9 a 11 tubos são arranjados perifericamente na extremidade da descarga do forno rotativo. O clínquer quente entra nos tubos através dos pórticos de entrada e os atravessa em contracorrente ao ar de resfriamento. Em decorrência de seu desenho, os resfriadores do tipo satélites são suscetíveis a um desgaste comparativamente elevado e a efeitos de choque térmico, e – de forma similar aos resfriadores tubulares – as temperaturas de saída do clínquer podem ser ainda elevadas sem um resfriamento adicional com injeção de água. Os resfriadores do tipo satélite não são adequados para uso em fornos com pré-calcinadores, uma vez que o ar de exaustão não pode ser extraído para combustão na queima secundária.

Os resfriadores de grelha são os mais usados nas instalações modernas. O resfriamento é realizado pelo fluxo forçado de ar soprado através de uma camada de clínquer que se movimenta lentamente sobre uma grelha de chapas perfuradas cujo movimento cíclico é responsável pelo deslocamento do clínquer. A zona total de resfriamento inclui uma “zona de recuperação” e uma “zona de pós-resfriamento”. Da zona de recuperação, o ar pré-aquecido é recuperado para a combustão do combustível do queimador principal (“ar secundário”) e do combustível do pré-calcinador (“ar terciário”). O ar quente que sai da zona de pós-resfriamento pode ser utilizado para secar matérias-primas ou carvão. Resfriadores de grelha proporcionam o sistema de recuperação de calor de maior eficiência e maior flexibilidade para os fornos modernos de processo via seca.

## **2.7 PREPARAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS**

A natureza física dos combustíveis utilizados em uma fábrica de cimento – sólidos, líquidos ou gasosos – determina o desenho dos sistemas de armazenamento, preparo e queima – tanto para os combustíveis fósseis convencionais quanto para os combustíveis alternativos de fontes industriais. A principal entrada de combustível deve ser realizada de forma que permita medições de alimentação uniformes e confiáveis, assim como uma combustão fácil e completa. Este é geralmente o caso com todos os combustíveis pulverizados, líquidos e gasosos. Uma entrada limitada (de até 35%) pode ser realizada também pela adição de materiais grosseiros em pontos específicos da alimentação.

O carvão e o coque de petróleo são moídos a uma granulometria similar à da farinha em moinhos de carvão (moinhos tubulares, moinhos de rolo vertical ou moinhos de impacto). Por razões de segurança, todo o sistema de preparação de carvão é projetado com proteção contra fogo ou explosão. O combustível pulverizado pode ser alimentado diretamente no queimador (sem sistema de armazenamento intermediário ou de medida) ou – como é comum hoje em dia – podem ser armazenados em silos de carvão fino com sistemas adequados de medição e alimentação.

O óleo combustível é armazenado em grandes tanques instalados nas plantas. A manipulação é facilitada com o aquecimento do óleo a uma temperatura de cerca de 80°C. Medição e combustão são facilitadas pelo aquecimento do óleo a temperaturas de 120 a 140°C, resultando em redução da viscosidade.

O gás natural é entregue por sistemas nacionais ou internacionais de distribuição sem armazenamento no local. Antes da combustão no forno, a pressão do gás deve ser reduzida para a pressão da rede do sistema na fábrica em estações de transferências de gás, onde também é feita a medição do combustível.

Os combustíveis alternativos provenientes de fontes industriais podem exigir tratamento específico. Combustíveis gasosos, líquidos e pulverizados ou muito bem triturados podem ser inseridos no sistema do forno similarmente aos combustíveis fósseis mencionados acima. Os materiais grosseiramente triturados ou mesmo volumosos podem ser alimentados no pré-aquecedor/pré-calcinador ou, raramente, no meio do forno rotativo. Por razões de processo, a contribuição de combustíveis volumosos para o consumo de calor total deve ser limitada a cerca de 15 a 30%, dependendo do sistema do forno.

Os combustíveis alternativos são frequentemente preparados e misturados fora da fábrica de cimento por companhias especializadas em instalações especialmente projetadas para esse propósito. A fábrica de cimento deve possuir em sua planta somente as instalações de armazenagem e alimentação desses combustíveis. As plantas de combustíveis alternativos são frequentemente desenhadas como “plantas multipropósitos” para poder manusear ampla variedade de resíduos diferentes.

## **2.8 PREPARO DE ADIÇÕES MINERAIS**

As adições minerais utilizadas na fabricação de cimentos compostos exigem instalações separadas para armazenagem, pré-mistura, britagem, secagem e alimentação. As adições minerais geralmente incluem materiais naturais como rochas vulcânicas, pedras calcárias ou argila calcinada, e materiais originários de fontes industriais como escória granulada de alto-forno, cinzas pulverizadas de centrais elétricas ou microssílica.

A pré-secagem pode ser requerida para materiais com alto teor de umidade, como por exemplo a escória granulada de alto-forno. Os secadores tubulares

rotativos ou secadores do tipo *flash dryer*<sup>8</sup> utilizam os gases de exaustão do forno ou o ar de exaustão do resfriador, ou são operados com uma fonte de gás quente separada. Adições minerais podem ser integradas ao clínquer e calcário no moinho de cimento ou ser moídas separadamente e misturadas em seguida com o cimento Portland. Moagem e misturas separadas são principalmente aplicadas nos processos de cimento de escória. Para moer separadamente as adições minerais são utilizadas as mesmas instalações usadas para a moagem de cimento.

## 2.9 ASPECTOS AMBIENTAIS SIGNIFICATIVOS DA PRODUÇÃO DE CIMENTO

Os principais impactos ambientais da produção de cimento estão relacionados às seguintes categorias:

- ◆ Emissões de material particulado de chaminés e poeiras fugitivas.
- ◆ Emissões atmosféricas dos gases  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , VOC e outros.
- ◆ Outras emissões como ruído e vibrações, odores, água de processo, geração de resíduos, etc.
- ◆ Consumo de recursos naturais como energia e matérias-primas.

### 2.9.1 MATERIAL PARTICULADO

Historicamente, as emissões de material particulado – mais especificamente das chaminés de fornos – têm sido o aspecto ambiental de maior interesse nas indústrias de cimento. Emissões de particulados de “fontes pontuais” têm origem principalmente nos moinhos de cru, no sistema do forno, no resfriador de clínquer e nos moinhos de cimento. Uma característica geral dessas etapas do processo é a passagem através do material pulverizado de gases quentes de exaustão ou de ar de exaustão, resultando numa mistura intimamente dispersa de gás e particulados. Assim, medidas de redução primárias dificilmente estão disponíveis. A natureza dos particulados gerados está ligada ao próprio material de origem, i.e., às matérias-primas (parcialmente calcinadas), ao clínquer ou ao cimento.

As emissões de materiais particulados pela indústria de cimento têm sido reduzidas consideravelmente nos últimos 20 anos, e o estado da arte em técnicas de abatimento das emissões disponíveis atualmente (precipitadores eletrostáticos e filtros de manga) resultam em níveis de emissões pelas chaminés que são insignificantes nas fábricas de cimento modernas e bem controladas.

Os materiais particulados de fontes dispersas nas áreas da planta (“partículas fugitivas”) originam-se principalmente do armazenamento e manuseio de materiais, ou seja, sistemas de transporte, pilhas de estoque, movimentação com pontes

---

8. NT: Secadores do tipo *flash dryer* são secadores verticais onde a alimentação do material úmido ocorre de forma pulverizada na parte superior e a troca de calor ocorre em regime de contracorrente com o gás, cujo fluxo é ascendente.

rolantes, rasgamento de sacos, etc., e do tráfego de veículos em estradas não pavimentadas. Técnicas para controlar e conter as partículas fugitivas incluem o despoeiramento do material em pontos de transferência, instalações de armazenamento fechadas com ventilação apropriada, equipamentos de limpeza a vácuo, etc.

Como a composição química e mineralógica do material particulado das plantas de cimento é similar às rochas naturais, essas emissões são comumente consideradas como um “incômodo” e não como emissões de um produto tóxico em termos de regulamentações de saúde ocupacional e segurança no trabalho. A redução e controle de emissões de particulados nas plantas modernas de cimento requer tanto investimentos quanto práticas adequadas de gerenciamento, não havendo nenhum problema de ordem técnica em seu controle.

Os materiais particulados coletados nos equipamentos de controle da poluição do ar (ECP-Ar) são altamente alcalinos e contêm elementos-traço como metais pesados em concentrações semelhantes às encontradas nos materiais de origem. Usualmente, particulados do forno retornam ao processo em sua totalidade – ou no sistema do forno ou na moagem do cimento. Em raros casos não é possível reciclar o particulado do forno ou viabilizar o reuso do material no processo utilizando-se de um sistema de *by-pass*. Nesses casos, o material particulado residual é depositado na própria planta (ou em aterros controlados) ou é tratado e vendido a outras indústrias como neutralizador para estabilização de resíduos ou ainda como corretivo do solo.

Metais pesados provenientes das matérias-primas e combustíveis convencionais ou de seus substitutos alternativos de fontes industriais serão incorporados principalmente ao clínquer ou – em menor quantidade – ao material particulado do forno.

O material particulado extraído do sistema do forno por um *by-pass* é altamente enriquecido em álcalis, sulfatos e cloretos e – similarmente ao particulado do filtro – em alguns casos não é completamente reutilizado no processo. Para ambos os tipos de material particulado o acondicionamento e a eliminação segura que evitem contaminação das águas subterrâneas ou dos solos são requisitos específicos da planta em questão.

## 2.9.2 EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DE GASES

Emissões gasosas do sistema de queima liberadas para a atmosfera são a principal preocupação ambiental na fabricação de cimento nos dias atuais. As principais emissões gasosas são  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_2$ . Outras emissões de menor importância são os VOCs (compostos orgânicos voláteis), CO, amônia e metais pesados. O  $\text{CO}_2$ , o principal gás causador do efeito estufa, é liberado em quantidades consideráveis.

Outras emissões gasosas, como ácido clorídrico ou ácido fluorídrico, são quase totalmente capturadas pelo inerente e eficiente efeito de depuração alcalina do forno de cimento.

Matérias-primas naturais utilizadas para a produção de clínquer podem conter componentes voláteis em pequenas quantidades. Esses componentes serão volatilizados e parcialmente emitidos de acordo com as condições existentes na zona de pré-aquecimento do forno via seca ou na zona de secagem/pré-aquecimento de um forno longo via seca ou úmida, i.e., antes de entrar na zona de queima do forno rotativo.

### 2.9.2.1 Óxidos de nitrogênio

A formação de  $\text{NO}_x$  é uma inevitável consequência do processo de combustão a altas temperaturas, com menor contribuição resultante da composição química de combustíveis e matérias-primas. Os óxidos de nitrogênio são formados pela oxidação do nitrogênio molecular na combustão do ar ( $\text{NO}_x$  “térmico”) e correspondem à soma dos óxidos de nitrogênio; em gases de exaustão de fornos de cimento,  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$  são dominantes ( $> 90\% \text{NO}$ ,  $<10\% \text{NO}_2$ ). A formação de  $\text{NO}_2$  térmico é fortemente dependente da temperatura de combustão com aumento acentuado acima de  $1400^\circ\text{C}$ . A “difícil” queima exigida por determinadas misturas cruas – i.e., a um perfil de temperatura mais elevado – aumenta a formação de  $\text{NO}_x$ .

Enquanto o  $\text{NO}_x$  térmico é a contribuição dominante para o total de  $\text{NO}_x$  gerado, uma parte menor pode também ser resultante dos compostos contidos nos combustíveis que também são oxidados na chama ( $\text{NO}_x$  “do combustível”). Na chama do maçarico principal, a contribuição de  $\text{NO}_x$  do combustível é muito menor do que a de  $\text{NO}_x$  térmico.

No queimador secundário do forno com pré-aquecedor e pré-calcinador, onde a temperatura da chama é de não mais que  $1200^\circ\text{C}$ , a formação de  $\text{NO}_x$  térmico é muito mais baixa comparativamente à condição no queimador principal. Portanto, nos pré-calcinadores de fornos onde até  $60\%$  do combustível total pode ser queimado nesse local, a proporção de  $\text{NO}_x$  do combustível pode ser maior dentro do valor total de emissão de  $\text{NO}_x$ .

As matérias-primas naturais como as argilas ou folhelhos também podem conter compostos nitrogenados. Parte desses compostos pode ser oxidada e liberada após aquecimento no forno e isto pode, em certos casos, contribuir consideravelmente para as emissões totais de  $\text{NO}_x$ .

A formação de  $\text{NO}_x$  é reduzida se o combustível é queimado em uma atmosfera “reduzora”, com baixo teor de oxigênio. Operações em condições de redução são limitadas em virtude dos requisitos do processo, de modo a manter boa qualidade do clínquer e estabilidade na operação do forno. As emissões de  $\text{NO}_x$  em fornos de cimento (expressas como  $\text{NO}_2$ ) tipicamente variam entre  $500$  e  $2000 \text{ mg/m}^3$ .

### 2.9.2.2 Óxidos de enxofre

Compostos de enxofre entram no sistema do forno estando presentes ou nos combustíveis, ou nas matérias-primas. Compostos de enxofre nas matérias-primas estão presentes principalmente como sulfatos (por exemplo, sulfato de cálcio  $\text{CaSO}_4$ ) ou como sulfetos (ou seja, pirita ou marcassita  $\text{FeS}_2$ ).

Sulfatos nas matérias-primas são termicamente estáveis até temperaturas de 1200°C, e, portanto, entrarão na zona de sinterização do forno rotativo onde são decompostos para produzir SO<sub>2</sub>. Parte do SO<sub>2</sub> combina com álcalis e é incorporado na estrutura do clínquer. A parte restante do SO<sub>2</sub> retorna às zonas mais frias do forno onde reage ou com óxido de cálcio, ou com carbonato de cálcio, sendo assim reintroduzido na zona de sinterização (“absorção química de SO<sub>2</sub>”).

Compostos de enxofre orgânicos e inorgânicos introduzidos com combustíveis estão sujeitos ao mesmo ciclo interno constituído por decomposição térmica, oxidação para SO<sub>2</sub> e reações com álcalis ou com óxido de cálcio. Com esse ciclo fechado, todo o enxofre que é introduzido via combustíveis ou via matérias-primas sulfatadas deixará o forno quimicamente incorporado ao clínquer e não resultará em aumento das emissões gasosas de SO<sub>2</sub>.

Sulfetos (e também compostos orgânicos de enxofre) contidos em matérias-primas são, no entanto, decompostos e oxidados a temperaturas moderadas de 400 a 600°C para produzir SO<sub>2</sub> quando as matérias-primas são aquecidas pelos gases de exaustão. Nessas temperaturas, não há óxido de cálcio disponível para reagir com o SO<sub>2</sub>. Logo, em um pré-aquecedor de queima seca, cerca de 30% do total de sulfeto inicial pode sair da seção de pré-aquecimento como SO<sub>2</sub> gasoso. Durante a operação direta – ou seja, com o moinho de matéria-prima parado – a maior parte é liberada para a atmosfera. Durante a operação conjunta – ou seja, com o moinho de matérias-primas funcionando – geralmente 30 a 90% do que resta de SO<sub>2</sub> é adicionalmente adsorvido pelas partículas de matéria-prima recentemente moídas no moinho de matérias-primas (“absorção físico-química”).

Nos pré-aquecedores de grelha, a absorção de SO<sub>2</sub> é igualmente boa porque o gás está atravessando o fluxo turbulento de materiais da grelha para o forno e depois passando em baixa velocidade primeiramente através da camada de material parcialmente calcinado e depois através do carbonato de cálcio úmido na câmara de secagem.

Em fornos longos secos e úmidos, a capacidade de absorção química para SO<sub>2</sub> é geralmente pouco eficiente em virtude do contato reduzido entre os gases de exaustão e as matérias-primas. Nesses fornos, todos os tipos de entrada de enxofre contribuirão parcialmente para as emissões de SO<sub>2</sub>, e o nível geral de emissões pode ser maior que nos pré-aquecedores secos.

Emissões gasosas, como SO<sub>2</sub> ou COV, são em grande parte determinadas pelas características químicas das matérias-primas utilizadas, e não pela composição do combustível. As emissões são mais baixas quando as matérias-primas possuem baixo teor de componentes voláteis.

### 2.9.2.3 Dióxido de carbono

Emissões de dióxido de carbono surgem a partir da calcinação das matérias-primas e da combustão de combustíveis fósseis. A quantidade de CO<sub>2</sub> resultante de calcinação pode ser influenciada de forma muito limitada. As emissões de CO<sub>2</sub> re-

sultantes da combustão têm sido progressivamente reduzidas em virtude do forte incentivo econômico para a indústria de cimento minimizar o consumo de combustíveis energéticos.

A redução de CO<sub>2</sub> em 30% nos últimos 25 anos – decorrente sobretudo da adoção de fornos mais eficientes – deixa pouca margem para novas melhorias. O potencial reside principalmente no aumento da utilização de combustíveis alternativos renováveis e de outros combustíveis derivados de resíduos e na produção de cimentos compostos com adições minerais substituindo o clínquer.

#### **2.9.2.4 Compostos orgânicos**

Matérias-primas naturais, como calcários, carbonatos de cálcio e folhelhos, também podem conter até 0,8% em peso de matéria orgânica (“querogênio”) – dependendo das condições geológicas do depósito. Grande parte dessa matéria orgânica pode ser volatilizada no forno mesmo em temperaturas moderadas, entre 400 e 600°C.

Testes em fornos feitos com matérias-primas de diferentes origens têm demonstrado que aproximadamente 85 a 95% da matéria orgânica das matérias-primas é convertida em CO<sub>2</sub> na presença de 3% de oxigênio em excesso nos gases de exaustão, e 5 a 15% é oxidada para CO. Uma pequena proporção – geralmente menos de 1% – do conteúdo total de carbono orgânico (“TOC”) pode ser emitida como os compostos orgânicos voláteis (“VOC”) como hidrocarbonetos.

Os níveis de emissões de VOC em gases de chaminés de fornos de cimento estão geralmente entre 10 e 100 mg/Nm<sup>3</sup>, com poucos casos de excesso com 500 mg/Nm<sup>3</sup>. A concentração de CO no gás limpo pode ser tão elevada quanto 1000 mg/Nm<sup>3</sup>, excedendo até mesmo em 2000mg/Nm<sup>3</sup> em alguns casos.

Os índices do monóxido de carbono e hidrocarbonetos medidos no gás de chaminé dos fornos de cimento são determinados essencialmente pelo índice da matéria orgânica das matérias-primas e, conseqüentemente, não são indicadores de combustão incompleta de combustíveis convencionais ou alternativos.

A matéria orgânica inserida no forno principal e na queima secundária será completamente destruída em virtude das altas temperaturas e do longo tempo de retenção dos gases de combustão.

#### **2.9.2.5 Elementos traço**

Durante o processo de queima do clínquer, todas as entradas minerais de matérias-primas – sejam de fontes naturais ou alternativas – são convertidas às fases do clínquer a altas temperaturas que prevalecem na zona de sinterização do forno rotativo. As cinzas da combustão de combustíveis convencionais e alternativos também são completamente incorporadas aos minerais do clínquer. Por isso os fornos de cimento não geram cinzas de combustão que requeiram disposição final à parte.

Conseqüentemente, as cinzas de combustíveis substituem parte da matéria-prima (natural) utilizada. A fim de manter uma boa qualidade do clínquer, a composição das cinzas dos combustíveis deve ser levada em conta no planejamento de produção da farinha crua. Elementos-traço como os metais pesados estão presentes naturalmente em baixas concentrações nas matérias-primas e nos combustíveis utilizados para a fabricação do clínquer. O comportamento desses metais no processo de queima depende em grande parte da sua volatilidade.

- ◆ Metais não-voláteis permanecem completamente dentro do produto e deixam o forno totalmente incorporados à estrutura mineral do clínquer – do mesmo modo que os elementos principais. A maior parte dos metais comuns é não-volátil.
- ◆ Elementos semivoláteis como o cádmio ou chumbo serão em parte volatilizados em condições de elevadas temperaturas na zona de sinterização no forno. Eles condensam sobre as matérias-primas na parte de arrefecimento do forno e são reintroduzidos na zona quente. A maior parte do cádmio e chumbo será incorporada no clínquer; a parte restante será precipitada com os particulados do forno e recolhida no sistema de filtros.
- ◆ Metais voláteis como o mercúrio e tálio têm maior facilidade de volatilizar e condensar nas partículas de matéria-prima a baixas temperaturas no forno (tálio a cerca de 300 a 350°C, mercúrio entre 120 e 150°C). Enquanto o tálio é quase completamente precipitado nas partículas de poeira do forno, apenas parte do mercúrio é recolhida no sistema de filtragem. Metais voláteis são retidos nos minerais do clínquer em uma medida muito pequena apenas.

Sendo o único metal que pode ser emitido com a limpeza do gás na forma gasosa, a entrada de mercúrio em matérias-primas e combustíveis tem de ser cuidadosamente controlada.

### 2.9.3 NÍVEIS NORMAIS DE EMISSÕES

A média dos dados de emissões (valores médios a longo prazo) de fornos de cimento europeus em operação está resumida na tabela a seguir.

Os valores indicados são representativos dos intervalos dentro dos fornos que funcionam normalmente. Em virtude da idade e da concepção das instalações, da natureza das matérias-primas, etc., fornos individuais podem operar fora desses limites.

**Tabela 1** Média de longa duração dos valores de emissão de cimenteiras europeias (CEMBUREAU, 1999).

Emissões	mg por Normal metro cúbico [mg/Nm <sup>3</sup> ]
Material particulado	20-200
NO <sub>x</sub>	500-2.000
SO <sub>2</sub>	10-2500
Carbono orgânico total (TOC)	10-100
CO	500-2000
Fluoretos	< 5
Cloretos	< 25
PCDD/F dioxinas e furanos	< 0,1 [ng/Nm <sup>3</sup> ]
Metais pesados:	
– Classe 1 (Hg, Cd, Tl)	< 0,1
– Classe 2 (As, Co, Ni, Se, Te)	< 0,1
– Classe 3 (Sb, Pb, Cr, Cu, Mn, V, Sn) incl. Zn	< 0,3

#### 2.9.4 OUTRAS EMISSÕES

Maquinário pesado e grandes ventiladores utilizados na fabricação de cimento podem dar origem a emissões de ruídos e vibrações.

Emissões de odores raramente são um problema numa planta bem operada, mas, caso ocorra esse tipo de emissão, provavelmente está relacionado com as emissões de movimentação e armazenagem dos combustíveis convencionais e alternativos. Em casos excepcionais, compostos nitrogenados presentes nas matérias-primas podem levar a emissões de amônia, o que – mesmo em baixas concentrações – pode dar origem a odores.

A água utilizada na fabricação de cimento em geral é totalmente evaporada ou reciclada no processo. A água filtrada do filtro prensa utilizada no processo semiúmido é bastante alcalina e contém sólidos suspensos, portanto, requer opções de tratamento e/ou disposição.

Emergências como incêndios, explosões ou vazamentos são extremamente raros na indústria do cimento. As potenciais consequências para o ambiente são minimizadas pela adoção de medidas de prevenção e proteção, como projetos de equipamentos e instalações à prova de incêndios e explosões das máquinas e programas de atendimento a emergências.

#### 2.9.5 ELEMENTOS VOLÁTEIS

Componentes voláteis como álcalis, enxofre e cloro introduzidos com as matérias-primas e combustíveis podem originar problemas no funcionamento do forno quando presentes em concentrações elevadas. A ocorrência de entupimentos ou formação de colagens na torre de ciclones ou de anéis da zona de entrada do forno

rotativo pode levar à redução da disponibilidade e produtividade do forno. Assim, a entrada desses componentes voláteis é cuidadosamente controlada por razões econômicas e operacionais. O controle de entrada é também necessário para atingir e manter a qualidade exigida para o clínquer e para o cimento.

Dependendo de sua volatilidade, álcalis, enxofre e cloretos evaporam na zona de sinterização do forno rotativo e recondensam nas partes de arrefecimento do sistema, seja nas partículas da matéria-prima ou sobre as paredes circundantes. Com a farinha eles são reintroduzidos na zona de sinterização, estabelecendo, assim, permanente “ciclo interno” de elementos voláteis “circulantes”. Ao estabelecer o equilíbrio entre a entrada e saída, grande parte dos componentes voláteis finalmente abandonará o sistema incorporada no clínquer.

Uma parte dos componentes voláteis, no entanto, pode formar novos compostos, como cloretos alcalinos ou sulfatos alcalinos, e outras fases intermediárias, como a spurríta, que contribuirão para a formação de colagens acima mencionadas ao produzir uma farinha “grudenta” que adere às paredes dos ciclones, dutos ou tubulações do forno. Apenas pequena parte dos elementos voláteis deixa o forno com os particulados dos gases de exaustão e é precipitada no equipamento de controle da poluição do ar.

Com a entrada excessiva de elementos voláteis, a instalação de um sistema de *by-pass* para os gases do forno pode se tornar necessária a fim de extrair parte dos elementos voláteis do sistema do forno. O material particulado do sistema de *by-pass*, o qual em geral é altamente enriquecido com álcalis, enxofre ou cloretos, é esfriado e em seguida passa por um filtro antes de ser lançado à atmosfera.

### **2.9.6 LAVAGEM INERENTE DOS GASES DE SAÍDA**

Em todos os fornos, a farinha crua finamente moída se move em contracorrente ao fluxo de gases quentes da combustão. Esta lógica age perfeitamente como um sistema multiestágios de limpeza dos gases de exaustão, de forma muito semelhante ao princípio de funcionamento de um lavador de leite fluidizado circulante. Os componentes resultantes da combustão ou originados a partir da transformação das matérias-primas continuam presentes nos gases de exaustão somente até serem absorvidos pela nova farinha crua que flui em contracorrente.

Fornos via úmida e fornos longos via seca proporcionam contato maior entre os gases e partículas sólidas principalmente na entrada do forno com seu sistema de correntes para troca de calor. Fornos semissecos e semiúmidos provocam esse “efeito depurador” principalmente nas grelhas da seção de pré-aquecimento do sistema de queima e também em trituradores aquecidos ou em secadores quando estes são usados.

Fornos com pré-aquecedores de suspensão com 4 a 6 estágios de ciclones são especialmente bem adaptados para a realização de um efeito purificador “multiestágios”, especialmente quando operam em conjunto com o moinho de cru (operação

composta). Pelo menos 5 etapas de purificação operam em série com níveis diferentes de temperatura entre 100 e 800°C e consomem cerca de 1 kg de absorvente (i.e., farinha/ farinha quente) por Nm<sup>3</sup> de gases de exaustão.

A matéria-prima, com sua grande área específica e alta alcalinidade, constitui excelente meio para reter os componentes gasosos dentro do forno. Por exemplo, matérias-primas calcinadas ou parcialmente calcinadas, com seu elevado teor de óxido de cálcio reativo, têm alta capacidade de absorção de gases ácidos, como o dióxido de enxofre e os ácidos clorídrico e fluorídrico, mas também de outros poluentes, como metais pesados.

### **2.9.7 CONSUMO DE RECURSOS NATURAIS**

A fabricação de cimento é um “processo de grande escala”, assim, exige quantidades adequadas de recursos naturais, i.e., matérias-primas, combustíveis térmicos e energia elétrica.

Uma planta de “dimensão mediana” com uma produção de clínquer de 3.000 toneladas por dia ou 1 milhão de toneladas por ano corresponde a uma produção de 1,23 milhão de toneladas de cimento por ano (com base nos valores médios para o teor de clínquer do cimento na Europa).

A fabricação de cimento é também um processo de uso intensivo de energia. O consumo específico de energia térmica de um forno de cimento varia entre 3000 e 7500 MJ por tonelada de clínquer, em função do projeto do processo básico da planta.

Os grandes consumidores de energia elétrica na fabricação de cimento são os moinhos (moinhos de cimento, de matérias-primas, de carvão) e os grandes ventiladores (predominantemente do sistema do forno e dos moinhos de cimento). O consumo específico de energia elétrica varia normalmente entre 90 e 130 kWh por tonelada de cimento.

As melhorias nos projetos de equipamentos e tecnologias de processos para aumentar ainda mais a eficiência energética global na fabricação de cimento continuam ocorrendo. Além disso, a conservação dos recursos naturais pode ser conseguida através do aumento da substituição de matérias-primas naturais e dos combustíveis fósseis por subprodutos industriais e resíduos de processos de fabricação.

## **2.10 RESUMO DAS CARACTERÍSTICAS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO CIMENTO**

Na queima de clínquer é preciso manter o material com temperaturas de até 1450°C a fim de garantir as reações de sinterização necessárias. Isto é conseguido por meio de picos de temperatura de combustão de cerca de 2000°C na chama do maçarico principal. Os gases de combustão do maçarico principal mantêm-se a temperaturas superiores a 1200°C durante pelo menos 5 a 10 segundos.

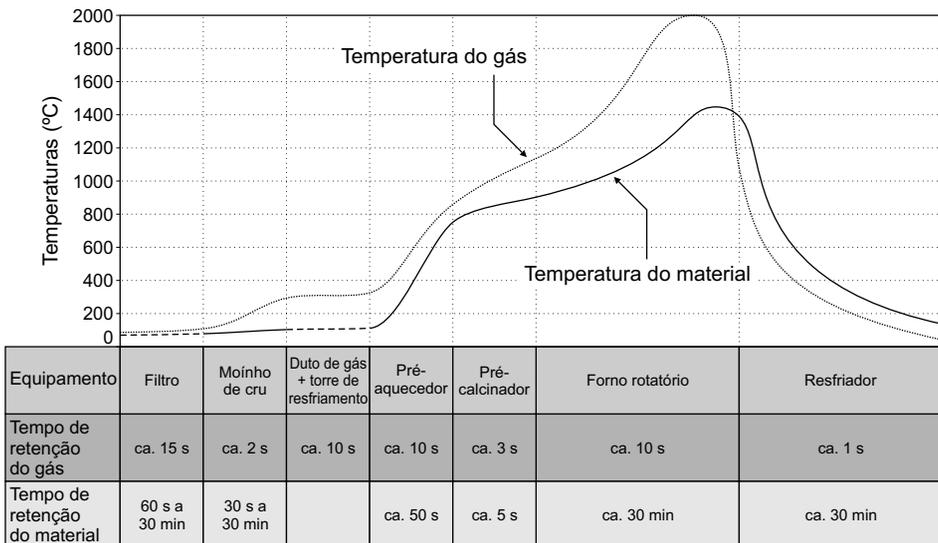
Excesso de oxigênio – normalmente 2 a 3% – também é exigido nos gases de combustão do forno rotativo, uma vez que o clínquer deve ser produzido sob condições oxidantes. Essas condições são essenciais para a formação das fases do clínquer e da qualidade final do cimento.

O tempo de retenção da carga do forno nos fornos rotativos é de 20 a 30 e até 60 minutos dependendo do comprimento do forno. A Figura 9 ilustra os perfis de temperatura dos gases de combustão e do material para um sistema de forno rotativo com pré-aquecedor e pré-calcinador. Embora os perfis de temperatura possam ser diferentes para os diversos tipos de fornos, os picos de temperatura do gás e do material descritos acima têm de ser mantidos em qualquer caso.

As condições de queima em fornos com pré-calcinador depende do projeto do pré-calcinador. As temperaturas dos gases do queimador de um pré-calcinador são tipicamente em torno de 1100°C, e o tempo de retenção dos gases no pré-calcinador é de aproximadamente 3 segundos.

Sob as condições que prevalecem em um forno de cimento – i.e., temperaturas da chama de até 2000°C, temperatura do material de até 1450°C e tempos de retenção do gás de até 10 segundos em temperaturas entre 1200 e 2000°C –, todos os tipos de compostos orgânicos alimentados ao maçarico principal com os combustíveis são seguramente destruídos.

O processo de combustão na chama principal do forno rotativo é, portanto, completo. Nenhum produto (do tipo hidrocarboneto) da combustão incompleta pode ser identificado nos gases de combustão do queimador principal operando em regime de equilíbrio.



**Figura 9** Perfil de temperatura dos gases e do material em um sistema de forno com ciclones de pré-aquecimento e pré-calcação e funcionamento composto (CEMBUREAU, 1999).

O processo de fabricação do cimento é industrial, em que um grande volume de material é transformado em produtos comerciais, i.e., clínquer e cimento. Os fornos de cimento operam continuamente durante todo o ano – 24 horas por dia – com apenas pequenas interrupções para manutenção e reparos.

Um bom funcionamento do forno é essencial na fábrica de cimento para alcançar as metas de produção e a qualidade requerida nos produtos. Consequentemente, para atingir esses objetivos, todos os parâmetros relevantes do processo são permanentemente monitorados e registrados, incluindo o controle analítico de todas as matérias-primas, combustíveis, produtos intermediários e finais, bem como as variáveis de monitoramento ambiental.

Com estes pré-requisitos, i.e., grande fluxo material, operação contínua e abrangente controle de processo e produção, o processo de fabricação do cimento parece estar bem formatado para o coprocessamento de subprodutos e resíduos de fontes industriais, tanto utilizando matérias-primas e combustíveis alternativos quanto adições minerais.

A seleção de pontos de alimentação adequados é essencial para um coprocessamento ambientalmente racional de materiais alternativos, ou seja:

- ◆ **Matérias-primas:** os resíduos minerais livres de compostos orgânicos podem ser adicionados à farinha ou ao sistema de preparação da pasta crua. Resíduos minerais com quantidades significativas de componentes orgânicos devem ser introduzidos através do sistema de preparo de combustíveis sólidos, ou seja, diretamente no queimador principal, pelo queimador secundário (pré-calcinador) ou, raramente, na zona de calcinação do forno longo via úmida (no “meio do forno”).
- ◆ **Combustíveis:** combustíveis alternativos são alimentados via queimador principal, queimador secundário na zona do pré-aquecedor/pré-calcinador ou, ainda, na zona central no meio do forno longo via úmida.
- ◆ **Adições minerais:** adições minerais, como escória granulada de alto-forno, cinzas volantes de termoelétricas ou gesso industrial são alimentados ao moinho de cimento. Na Europa, os tipos de aditivos minerais permitidos são regulamentados pelas normas de fabricação do cimento.

Além dos requisitos regulamentares, os produtores de cimento têm criado limitações próprias, como:

- ◆ prevenir potenciais excessos nas operações de uso de resíduos no sistema do forno de cimento;
- ◆ assegurar a qualidade exigida do produto;
- ◆ proteger o processo produtivo de problemas operacionais;
- ◆ evitar impactos negativos ao ambiente; e
- ◆ assegurar a saúde e a segurança dos trabalhadores.

No processo de produção do cimento há uso intensivo de materiais com operação contínua e controle operacional detalhado. Consequentemente, tem grande potencial para coprocessar uma variedade de materiais de fontes industriais.

## **2.11 PRODUÇÃO DE CIMENTO EM PAÍSES EM DESENVOLVIMENTO**

As fábricas de cimento em países em desenvolvimento são geralmente vistas como sendo de tecnologias antigas e poluentes. Isto, porém, não é inteiramente verdade. A indústria mundial de cimento é cada vez mais dominada pelas grandes empresas internacionais, que antes de tudo estão em expansão nos mercados emergentes, i.e., países em desenvolvimento. As maiores companhias cimenteiras muitas vezes impõem suas normas internas sobre ética empresarial, direitos laborais, governança corporativa, saúde, segurança e meio ambiente. Quando essas empresas constroem novas instalações em outros países, geralmente aplicam as melhores técnicas disponíveis (MTD). Esta é também a opção economicamente mais viável, o que constitui uma vantagem competitiva e, assim, contribui para elevar o desempenho dos países em desenvolvimento. Tecnologias mais velhas, poluentes e menos competitivas serão gradualmente eliminadas.

Resíduos convencionais e resíduos prejudiciais ao meio ambiente representam um desafio para muitos países, e o coprocessamento em fornos de cimento pode constituir uma opção de recuperação interessante e economicamente viável. Os fornos de cimento podem destruir resíduos orgânicos perigosos de forma eficaz e segura quando são devidamente operados, numa prática mutuamente benéfica tanto para as indústrias que geram o resíduo quanto para a sociedade, que quer dispor adequadamente tais resíduos de forma segura e ambientalmente correta. O benefício adicional da conservação de energia fóssil não renovável é importante, uma vez que grandes quantidades de valiosos combustíveis naturais podem ser poupadas na fabricação de cimento quando essas técnicas são empregadas.

## 3.1 TEORIA DA COMBUSTÃO

A combustão é uma combinação de pirólise e oxidação. Pirólise é uma mudança química resultante apenas do calor. Oxidação é a reação bruta de uma espécie orgânica com oxigênio e exige energia de ativação relativamente baixa. A pirólise envolve a ruptura de ligações químicas estáveis, geralmente resultando em rearranjo molecular e produtos de massa molecular inferior. A pirólise ocorre em uma escala de tempo de segundos, enquanto a oxidação se dá em milissegundos.

Para uma combustão eficiente, a oxidação deve ser o processo dominante, com a pirólise ocorrendo incidentalmente à oxidação ou colocando o material em melhor forma física para a oxidação.

Para efetiva combustão de resíduos, a pirólise deve ser eficiente e completa antes que a oxidação dos subprodutos químicos moleculares possa ocorrer. Esta é a razão pela qual os fornos de cimento são ideais. Temperaturas de materiais por volta de 1450°C, temperaturas de gás do forno de até 2000°C e tempo de residência longo de até 8 segundos ou mais garantem pirólise completa ou ruptura dos resíduos orgânicos. A oxidação completa pode então acontecer facilmente.

A temperatura de combustão e o tempo de residência para uma mistura de resíduos perigosos não pode ser calculada facilmente e são muitas vezes determinados empiricamente. Alguns solventes comuns como álcoois e tolueno podem facilmente ser queimados em cerca de 1000°C e um tempo de residência de um segundo, enquanto alguns compostos organo-halogenados mais complexos requerem condições mais rigorosas para queima, como os critérios da US EPA para a incineração de PCBs, de 1200°C e mínimo de 2 seg de tempo de residência (segundo a Lei de Controle de Substâncias Tóxicas – TSCA).

De forma a coprocessar adequadamente resíduos orgânicos perigosos em fornos de cimento é importante conhecer e controlar os parâmetros indicados na Tabela 2.

**Tabela 2** Informações necessárias para a combustão de resíduos.

<b>Parâmetros críticos de incineração de resíduos</b>	<b>Propriedades físicas e químicas</b>
Análise final	C, H, O, N, H <sub>2</sub> O, S e composição de cinzas
Metais	Na, K, Cu, V, Ni, Fe, Pb, Hg, Tl, etc.
Halogênios	Cloretos, brometos e fluoretos
Calor específico	Joule ou cal/g
Sólidos	Tamanho, forma e quantidade
Líquidos	Viscosidade, peso específico e impurezas
Gases	Densidade e impurezas
Fração orgânica	Porcentagem
Características especiais	Corrosividade, reatividade, inflamabilidade
Toxicidade	Carcinogenicidade, toxicidade aquática, etc.

### **3.2 COMBUSTÍVEIS E MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVOS (CMPA) UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DE CIMENTO**

Desde o início da década de 1970, e especialmente desde meados da década de 1980, matérias-primas e combustíveis alternativos – i.e., não fósseis – derivados principalmente de fontes industriais têm sido beneficentemente utilizados na indústria do cimento por razões econômicas. Desde então tem sido demonstrado tanto nas operações diárias quanto em inúmeros testes que o desempenho ambiental geral de uma fábrica de cimento não é prejudicado por essa prática em uma operação de planta adequadamente conduzida.

Os fornos de cimento fazem uso pleno tanto do poder calorífico quanto do conteúdo mineral dos materiais alternativos. Combustíveis fósseis como carvão ou petróleo são substituídos por materiais combustíveis, que, caso não fossem aproveitados nos fornos, teriam muitas das vezes que ser depositados em aterros ou incinerados em instalações especializadas.

A parte mineral dos combustíveis alternativos (cinzas), bem como resíduos industriais não-combustíveis ou subprodutos, podem substituir parte das matérias-primas naturais (calcários, argila, etc.). Todos os componentes são efetivamente incorporados no produto e, com poucas exceções, não resta nenhum resíduo para disposição final. O uso de adições minerais de fontes industriais que substituem o clínquer economiza recursos naturais utilizados tanto como matérias-primas como quanto recursos energéticos, uma vez que o processo de produção do clínquer, de uso intensivo de energia, pode ser reduzido.

Com a substituição dos combustíveis fósseis por combustíveis alternativos (renováveis), a produção total de CO<sub>2</sub> térmico nos fornos é reduzida. Um taxa de substituição térmica de 40% em uma fábrica de cimento com uma produção anual de 1 milhão de toneladas de clínquer reduz a geração líquida de CO<sub>2</sub> em cerca de

100.000 toneladas. A substituição de clínquer pelas adições minerais pode ser ainda mais relevante, já que nesse caso as emissões tanto do CO<sub>2</sub> térmico (da queima de combustíveis fósseis) quanto do CO<sub>2</sub> liberado pela descarbonatação de matérias-primas são reduzidas.

Uma vez que somente investimentos moderados são requeridos, as plantas de cimento podem recuperar adequadamente os resíduos a menores custos do que os necessários para destinação em aterros ou tratamento especializado em incineradores. Além disto, os investimentos públicos exigidos para a instalação de novos incineradores especializados também seriam reduzidos.

Materiais substitutos derivados de fluxos de resíduos normalmente reduzem o custo da produção do cimento, reforçando assim a posição da indústria, em particular no que diz respeito às importações proveniente de países com legislações ambientais menos rigorosas. A prática também facilita o desenvolvimento de tecnologias pela indústria para avançar na redução das emissões atmosféricas.

### 3.3 COPROCESSAMENTO DE RESÍDUOS PERIGOSOS

Os fornos de cimento têm utilizado resíduos perigosos como substituto de energia desde o início dos anos 1970. No entanto, essa prática impõe requisitos rigorosos de licenciamento. Na Europa, os fornos de cimento que usam resíduos perigosos como co-combustível devem atender aos valores-limite de emissão estabelecidos pela norma Diretiva do Conselho 2000/76/EC sobre incineração de resíduos.

Instalações industriais e fornos de cimento nos EUA que queimam resíduos perigosos devem obedecer a valores de limite de emissões definidos nos Padrões de Emissão Nacionais para Poluentes Atmosféricos Perigosos (Federal Register, 1999). Além disto, devem executar um Teste de Queima para demonstrar o desempenho do incinerador para alguns dos Principais Constituintes Orgânicos Perigosos (PCOP) selecionados. A regra exige que instalações novas e já existentes demonstrem 99,99% de Eficiência de Remoção e Destruição (ERD) para os PCOPs no fluxo de resíduo. Alcançando esse nível de ERD *“assegurarão que os constituintes presentes no resíduo não serão emitidos em níveis que possam causar risco significativo”*. Por outro lado, eficiência de destruição e remoção de 100% nunca será possível de estabelecer ou demonstrar em virtude dos limites de detecção nos instrumentos de análise. Isto significa que uma ERD demonstrada de 99,99% pode, na realidade, ser ainda mais alta.

Os principais constituintes orgânicos perigosos deveriam ser representativos dos compostos presentes na corrente de resíduos que são os mais abundantes e os mais difíceis de destruir. Assim, componentes clorados e aromáticos são frequentemente escolhidos por serem compostos de difícil destruição.

### 3.3.1 DISTRIBUIÇÃO DOS CONSTITUINTES NOS RESÍDUOS PERIGOSOS USADOS COMO COMBUSTÍVEL

Os resíduos perigosos usados como combustível pela indústria cimenteira consistem principalmente em materiais orgânicos, mas podem também conter quantidades-traço de alguns metais. Para determinar se um forno de cimento efetivamente pode ou não queimar determinado resíduo perigoso, a distribuição<sup>9</sup> dos componentes orgânicos deve ser determinada. Em outras palavras, é necessário conhecer o que acontece com tais componentes no processo de combustão.

### 3.3.2 COMPONENTES ORGÂNICOS

A combustão completa de um componente orgânico composto somente de carbono e hidrogênio produz dióxido de carbono e água. Se os compostos orgânicos contêm cloro, então cloreto de hidrogênio ou cloro gasoso também é produzido, dependendo das condições de combustão. Além disto, se os compostos orgânicos contêm nitrogênio ou enxofre, então os óxidos desses elementos (p. ex., NO<sub>x</sub> ou SO<sub>x</sub>) são produzidos. Considera-se que um composto orgânico é destruído se os produtos mencionados acima são os únicos formados.

Se as condições de combustão não conduzem à destruição completa de compostos orgânicos, Produtos da Combustão Incompleta (PCIn) podem ser emitidos dos equipamentos de combustão. Um dos passos para determinar se um forno de cimento pode queimar efetivamente resíduos perigosos é a demonstração da destruição dos componentes orgânicos. Deve-se enfatizar que não devem ser alimentados resíduos no forno na fase de desligamento, partida ou parada não programada.

Testes de emissões em fornos de cimento para avaliação da presença de substâncias químicas orgânicas durante a queima de materiais perigosos são realizados desde os anos 1970, quando a prática de queima de resíduos em fornos de cimento foi considerada pela primeira vez. Lauber (1987), Ahling (1979) e Benestad (1989) descrevem alguns desses primeiros testes nos fornos norte-americanos, suecos e noruegueses, que confirmaram a capacidade dos fornos de cimenteiras em destruir o componente orgânico de um resíduo alimentado. Por exemplo, a EDR – Eficiência de Destruição e Remoção – para substâncias químicas como cloreto de metila, tetracloro de carbono, triclorobenzeno, tricloroetano e PCBs tem sido tipicamente reportada a um nível de 99,995% ou ainda melhor.

Estudos de avaliação de emissões foram realizados com um combustível convencional como o carvão sendo queimado, e posteriormente quando resíduos perigosos foram introduzidos, e seus resultados geralmente mostram que nenhuma diferença significativa pode ser medida entre o uso dos dois combustíveis. Por

9. NT: O termo original em inglês, “fate”, diz respeito à distribuição de determinado elemento nas suas várias rotas possíveis. O termo geralmente é traduzido como “distribuição” ou “caminho”.

exemplo, Branscome et al. (1985) observaram que “*nenhum aumento estatístico significativo nas taxas de emissão foi observado quando o combustível de resíduos (em vez de carvão) foi queimado*”. Estudos anteriores sobre emissões de dioxina também chegaram a esta conclusão (Branscome et al., 1985; Lauber, 1987; Garg, 1990).

### 3.3.3 RESULTADOS DE TESTES DE QUEIMA CONDUZIDOS NA DÉCADA DE 1970

Em meados dos anos 1970, uma série de testes foi realizada pela indústria de cimento St. Lawrence no Canadá para medir a destruição de várias correntes de resíduos clorados sendo alimentados ao seu forno de cimento via úmida. A EDR global estabelecida para os compostos clorados foi maior que 99,986%. Esse valor foi considerado artificialmente baixo porque a água usada na pasta crua foi contaminada com compostos clorados de baixo peso molecular (Mantus, 1992).

Em 1978, uma série de testes foi realizada na planta de cimento Stora Vika, na Suécia, para avaliar a eficiência de seu forno de cimento via úmida na destruição de várias correntes de resíduos clorados. Embora se tenha achado clorofórmio no gás de chaminé, a maioria dos compostos clorados não foi detectada. Uma EDR maior que 99,995% foi determinada para cloreto de metila, e uma EDR maior que 99,9998% foi demonstrada para tricloroetileno (Mantus, 1992).

### 3.3.4 RESULTADOS DE TESTES DE QUEIMA CONDUZIDOS NA DÉCADA DE 1980

Ensaios de queimas conduzidos na década de 1980 continuaram a demonstrar que altas EDRs podiam ser obtidas para compostos orgânicos presentes em resíduos perigosos utilizados como combustíveis em fornos de cimento. Os resultados de testes de queima em um forno via úmida e outro via seca ilustram os valores típicos obtidos para as EDRs. Os principais constituintes orgânicos perigosos selecionados para os testes de queima foram cloreto de metila, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoretano (Freon 113), metil etil cetona, 1,1,1-tricloroetano e tolueno. Como resumido na Tabela 3, a maioria das EDRs foi maior que 99,99%. EDRs menores que 99,99% resultaram ou de problemas de contaminação laboratorial ou por seleção inapropriada de PCOPs (Mantus, 1992).

**Tabela 3** EDRs médias para um forno via úmida e outro via seca.

PCOPs selecionados	Processo úmido de queima	Processo seco de queima
Cloreto de metila	99,983%	99,96%
Freon 113	>99,999%	99,999%
Metil etil cetona	99,988%	99,998%
1,1,1-tricloroetano	99,995%	>99,999%
Tolueno	99,961%	99,995%

### 3.3.5 RESULTADOS DE TESTES DE QUEIMA CONDUZIDOS NA DÉCADA DE 1990

Ensaio de queimas conduzidos na década de 1990 enfocaram a seleção de compostos como PCOPs que normalmente não estariam presentes como contaminantes nem seriam gerados como PCIn a partir da combustão de combustíveis convencionais. O uso desse critério tem resultado na obtenção de EDRs mais precisas.

Em um teste de EDR de um forno de cimento via seca equipado com um pré-aquecedor, o tetracloro de carbono e o triclorobenzeno foram escolhidos como os PCOPs. Quando alimentados na zona de queima do forno, as EDRs obtidas foram maiores que 99,999% para o tetracloro de carbono e maiores que 99,995% para o triclorobenzeno. Para determinar os limites do sistema forno, as EDRs foram também determinadas a partir da alimentação dos PCOPs na entrada do forno (i.e., ponta fria) junto com pneus. As EDRs obtidas foram maiores que 99,999% para o tetracloro de carbono e maiores que 99,996% para o triclorobenzeno.

Um teste de EDR conduzido em um forno de cimento pertencente à United Cement apoia os resultados anteriores. Hexafluoreto de enxofre foi escolhido como PCOP em virtude de sua estabilidade térmica e facilidade de medição em gases de chaminé. Além disto, problemas de “contaminação” e interferências de PCIn são improváveis com o uso desse composto. EDRs maiores que 99,9998% foram obtidas em todos os casos.

### 3.3.6 RESULTADOS DE TESTES DE QUEIMA MAIS RECENTES

Em 1999, um teste de queima com solo contaminado por pesticidas alimentado à entrada do forno foi realizado num forno via seca, na Colômbia. O resultado do teste de queima mostrou uma EDR > 99,9999% para todos os pesticidas introduzidos.

Um teste de queima com dois inseticidas clorados vencidos introduzidos a uma taxa de 2 toneladas por hora através do queimador principal foi realizado em 2003 no Vietnã. A EDR para os inseticidas introduzidos foi > 99,99999%.

### 3.3.7 RESULTADOS DE TESTES DE QUEIMA DE PCBs

Os resultados dos testes de queima envolvendo PCBs forneceram sustentação adicional para a capacidade dos fornos de cimento em destruir componentes orgânicos de resíduos perigosos utilizados como combustíveis. Por causa de suas características úteis, como estabilidade térmica, excepcionais propriedades dielétricas e não-inflamabilidade, os PCBs foram em certa época amplamente utilizados, mas foram proibidos pelo Congresso dos EUA em 1976. Ao mesmo tempo, a Lei de Controle de Substâncias Tóxicas (TSCA), que regulamentava a eliminação dos PCBs, foi aprovada. A incineração foi reconhecida como o único método aceitável para a eliminação de PCBs com concentrações consideradas significativas (i.e., superior a 500 ppm). Uma EDR de 99,9999% é exigida pelo TSCA para a incineração desses compostos.

O potencial de utilização de fornos de cimento para incineração de PCBs tem sido pesquisado por vários países. Visto que os PCBs são compostos termicamente muito estáveis, a aptidão de um forno de cimento em destruir esses componentes indica a ampla capacidade de destruir compostos orgânicos presentes em resíduos perigosos. As EDRs determinadas por diversos testes de queima conduzidos em vários países indicam que os fornos de cimento são eficazes em destruir PCBs. No entanto, a maioria dos fornos de cimento que queimam resíduos perigosos tem optado por não queimar resíduos de PCBs em virtude da percepção das comunidades locais e pela possível publicidade negativa incidente sobre o cimento.

### **3.3.8 TESTES DE QUEIMA – RESUMO**

Os primeiros dados que indicavam resultados de EDR de fornos de cimento abaixo de 99,99% se devem, muito provavelmente, ou a fontes desatualizadas, ou a testes de queima formatados inadequadamente, ou a ambos. Nos primeiros anos de desenvolvimento desse conceito e das técnicas de amostragem e analíticas para avaliar o seu desempenho ambiental, houve vários casos em que os PCOPs selecionados não atendiam aos critérios necessários. Por exemplo, um problema comum em vários dos primeiros testes foi que os PCOPs selecionados para avaliação de EDR eram espécies orgânicas que são tipicamente encontradas em quantidades- traço nas emissões de chaminés de fornos de cimento que queimam somente combustível fóssil. Ainda que esses PCIn fossem emitidos em níveis muito baixos, eles interferiam fortemente nas medições de destruição dos PCOPs. Os técnicos relacionados com o tema aprenderam rapidamente que a EDR não poderia ser adequadamente avaliada se os PCOPs utilizados nos testes fossem quimicamente os mesmos ou fortemente relacionados ao tipo de PCIn rotineiramente emitido a partir das matérias-primas. Por essa razão, resultados anteriores de EDRs (i.e., de antes de 1990) devem sempre ser tratados com cautela.

Em alguns casos, entretanto, fatores operacionais durante o teste ou ainda as técnicas de amostragem de análise contribuíram para os baixos resultados de EDR. Esses problemas típicos ocorreram somente nos primeiros testes realizados durante as fases de desenvolvimento dessa tecnologia e atualmente podem ser evitados. Testes de queima são uma boa maneira de demonstrar o desempenho e a aptidão dos fornos em destruir resíduos de maneira irreversível e boa, mas o formato e as condições dos testes são cruciais para as conclusões sobre o teste.



A regulamentação para emissões de POPs a partir de fornos de cimento tem sido limitada a emissões de PCDD/F e desenvolvida primeiramente em países como a União Europeia (UE) e os Estados Unidos da América (EUA). Em muitos países em desenvolvimento ainda não há uma regulamentação e legislação adequada, ou sua aplicação é fraca ou inexistente. A disponibilidade de dados de PCDD/Fs de países em desenvolvimento ainda é rara.

#### **4.1 ANTECEDENTES PARA A LEGISLAÇÃO DE EMISSÕES DE PCDD/Fs NA UNIÃO EUROPEIA**

No início dos anos 1990, a Comissão Europeia (CE) redigiu a diretiva 94/67/EC relativa à incineração de resíduos perigosos (Bollmacher, 2001). A CE solicitou ao *European Committee for Standardization* (CEN) [Comitê Europeu de Padronização] que preparasse padrões europeus bem validados e harmonizados (EN 1948) para monitorar diversos poluentes, com especial atenção aos PCDD/Fs. A diretiva entrou em vigor em dezembro de 1994 e todos os Estados membros da União Europeia (UE) tiveram de pôr em vigor as respectivas disposições legais, regulamentares e administrativas necessárias a dar cumprimento à citada diretiva até o final de 1996. Na diretiva, o valor-limite de 0,1 ng TEQ/m<sup>3</sup> para PCDD/F foi definido como um valor médio a ser medido durante um período de amostragem mínimo de seis horas e máximo de oito horas. Além do valor-limite de emissão de 0,1 ng TEQ/m<sup>3</sup>, as seguintes restrições também foram postas em prática:

- ◆ Até mesmo nas condições mais desfavoráveis uma temperatura maior que 850°C deve ser mantida durante pelo menos 2 segundos para destruir PCDD/Fs e evitar precursores. Se mais de 1% de substâncias orgânicas halogenadas, expressas como cloro, são incineradas, a temperatura tem de ser aumentada para pelo menos 1100°C.
- ◆ A amostragem e análise de PCDD/Fs devem ser efetuadas conforme especificado na EN 1948.
- ◆ Pelo menos duas medições por ano deverão ser realizadas (uma medição de dois em dois meses durante os primeiros doze meses de funcionamento da planta). Todas as medições devem satisfazer os valores-limite de emissão.
- ◆ Os resultados das medições são baseados em condições-padrão (273 K, 101,3 kPa, gás seco, 10% O<sub>2</sub> ou 3% O<sub>2</sub>, no caso de resíduos oleosos).
- ◆ A determinação dos valores-limite de emissão para a coincineração de resíduos perigosos deve ser calculada de acordo com a equação:

$$\frac{(V_{\text{resíduos}} \times C_{\text{resíduos}}) + (V_{\text{proc}} \times C_{\text{proc}})}{V_{\text{resíduos}} + V_{\text{proc}}} = C$$

em que:

$V_{\text{resíduos}}$  = volume dos gases de exaustão resultantes da incineração de resíduos;

$V_{\text{proc}}$  = volume dos gases de exaustão resultantes da combustão dos combustíveis normalmente nela utilizados (com exceção dos resíduos);

$C$  = valor-limite de emissão total;

$C_{\text{resíduos}}$  = valor-limite de emissão fixados para plantas que incineram somente resíduos perigosos (0,1 ng TEQ/Nm<sup>3</sup>); e,

$C_{\text{proc}}$  = valor-limite de emissão do processo normal previsto na licença.

- ◆ Os valores-limite de emissão não são aplicáveis às instalações de incineração existentes antes de 31 de dezembro de 2006.
- ◆ Qualquer Estado membro da UE está autorizado a manter ou introduzir medidas mais rigorosas para a proteção do ambiente.

Uma nova diretiva relativa à incineração de resíduos, a 2000/76/EC, entrou em vigor em dezembro de 2000. Essa diretiva inclui a incineração de resíduos e resíduos perigosos, bem como a coíncineração de resíduos perigosos em fornos de cimento. As duas diretivas que tratam de resíduos e de incineração dos resíduos foram revogadas a partir de dezembro de 2005. No que diz respeito a PCDD/Fs, a nova Diretiva 2000/76/EC especifica os mesmos requisitos enunciados na Diretiva 94/67/EG, bem como as seguintes considerações importantes:

- ◆ Se numa unidade de coíncineração mais de 40% do calor emitido é proveniente de resíduos perigosos, o valor-limite de emissão total é de 0,1 ng TEQ/ m<sup>3</sup>.
- ◆ Pelo menos duas medições de PCDD/Fs por ano deverão ser realizadas (uma medição de três em três meses, pelo menos, para os primeiros doze meses de funcionamento da planta).
- ◆ A EC deve decidir, logo que estejam disponíveis técnicas de medição adequadas, a data a partir da qual medições contínuas devem ser efetuadas para monitoramento de PCDD/Fs.
- ◆ Pelo menos uma medição de PCDD/Fs a cada seis meses (uma a cada três meses, pelo menos, para os primeiros doze meses de operação da planta) deve ser realizada para águas residuais provenientes da depuração de gases de exaustão no ponto de descarga das águas residuais. O valor-limite é de 0,3 ng TEQ/L. As medições não devem exceder o valor-limite.
- ◆ A diretiva é aplicável às instalações existentes a partir de dezembro de 2005.

Em todas as diretivas da União Europeia, os princípios de prevenção e controle integrados da poluição (IPPC – Integrated Pollution Prevention and Control), especificamente previstos na Diretiva 96/61/EC, que abrange todos os aspectos do desempenho ambiental de forma integrada, devem ser considerados. Os documentos de Referência de Melhores Técnicas Disponíveis (DRMTDs) estabelecidos pelo Gabinete Europeu de IPPC também têm de ser levados em conta pelas autoridades para a emissão de licenças.

Ainda, o Protocolo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, assinado pela UE no âmbito da Convenção da Comissão Econômica das Nações Unidas para a Europa (UN-ECE), sobre o tema de poluições atmosféricas de longo alcance transfronteiriças, apresenta um vínculo jurídico com o valor-limite de emissão para PCDD/Fs: de 0,1 ng TEQ/m<sup>3</sup> para incineração de mais de 3 toneladas por hora de resíduos sólidos urbanos, de 0,5 ng TEQ/m<sup>3</sup> para instalações que queimam mais de 1 tonelada de resíduos hospitalares por hora e de 0,2 ng TEQ m<sup>3</sup> para instalações que incineram mais de 1 tonelada por hora de resíduos perigosos .

#### **4.1.1 VALORES-LIMITE PARA EMISSÃO DE PCDD/FS PARA FORNOS DE CIMENTO**

Emissões gasosas de fornos de cimento que utilizam combustíveis convencionais são regulamentadas no âmbito da UE no chamado *Air Framework Directive* (Diretiva do Sistema Regulatório sobre o Ar) 84/360/EEC (Edujee, 1998). Uma nota técnica definindo as melhores técnicas disponíveis (MTD) para a fabricação de cimento foi publicada em 2000 (IPPC) e inclui os níveis de emissões alcançáveis quando se utilizam combustíveis convencionais no forno, mas não identifica os níveis de emissão alcançados para MTDs utilizando combustíveis secundários ou alternativos. A indústria europeia de cimento tem argumentado que regulamentações prescritivas destinadas a assegurar a combustão em incineradores de resíduos são inadequadas para a regulamentação de substituição de combustíveis em fornos industriais, tais como fornos de cimento. A natureza dos processos térmicos de fabricação de cimento é de tal ordem que as emissões resultantes da combustão do combustível alternativo devem ser tratadas separadamente das emissões decorrentes das matérias-primas alimentadas ao forno.

Esse princípio foi aceito pela União Europeia e aplicado na Diretiva 2000/76/EC, relativa à incineração de resíduos, que regula a utilização de resíduos perigosos como uma alternativa de combustível em fornos de cimento, reconhecendo e fornecendo a prática de “coincineração”.

Os Estados membros individuais igualmente aceitaram a necessidade de ter em conta as emissões a partir de matérias-primas nos controles de emissões fixados para gases de escape em fornos de cimento. Por exemplo, na França, os limites de emissões de dióxido de enxofre são definidos de acordo com o teor de enxofre das matérias-primas. Na Alemanha, a regulamentação nacional para incineração de re-

síduos 17.BimSchV faz referência específica à isenção de monóxido de carbono e de carbono orgânico total das emissões da queima de resíduos como combustíveis suplementares em fábricas de cimento com o argumento de que as emissões dessas substâncias não são função do combustível utilizado ou da quantidade de resíduos queimados, e também não é um parâmetro relevante para garantir a segurança da combustão de combustíveis secundários em tais fábricas.

Em geral, a indústria europeia de cimento tem argumentado que as decisões regulamentadoras relativas à utilização de combustíveis secundários em fábricas de cimento são melhores tomadas em nível nacional, permitindo assim que os reguladores levem em conta condições locais específicas em licenças escritas. Essa posição foi apoiada pela União Europeia na Diretiva 96/61/EC no IPPC, na qual as autoridades reguladoras nacionais são convidadas a basear as autorizações de operação nas MTDs, tendo em conta as características técnicas dos processos, sua localização geográfica e condições ambientais locais. Como medida de prevenção, as licenças não devem permitir que nenhum padrão de qualidade ambiental da UE seja rompido.

Não obstante as revogações em matéria de emissões de substâncias como o dióxido de enxofre e de monóxido de carbono, a indústria cimenteira aceitou a norma de emissões de dioxinas de 0,1 ng TEQ/m<sup>3</sup>, geralmente aplicada em toda a EU, para regulamentar as emissões de dioxinas da incineração de resíduos municipais e perigosos. Os níveis de emissão devem ser corrigidos para 273 K, 101,3 kPa, 10% O<sub>2</sub> e gás seco.

Os procedimentos da UE de cálculo dos valores-limite de emissões atmosféricas quanto à coincineração de resíduos em instalações industriais e o subsequente valor-limite de emissões totais de coincineração de resíduos em fornos de cimento são dados nas Figuras 10 e 11, respectivamente.

#### **4.1.2 AMOSTRAGENS E ANÁLISES**

Atualmente, as amostragens de PCDD/F nos gases de saída são na maior parte dos casos realizadas utilizando-se um dos seguintes métodos de referência: o método 23 da US EPA ou a EN 1948. A EN 1948 oferece três possíveis princípios de amostragem: o filtro/condensador, a diluição e o método de sonda fria.

## ANEXO II

Determinação dos valores-limite de emissão atmosférica para coincinação de resíduos. A fórmula seguinte (conjunto de regras) é aplicada sempre que um valor-limite de emissão total específico “C” não tenha sido indicado nas tabelas do presente anexo.

O valor-limite para cada poluente relevante e do monóxido de carbono presentes nos gases de exaustão resultantes da coincinação de resíduos será calculado como segue:

$$\frac{V_{\text{resíduos}} \times C_{\text{resíduos}} + V_{\text{proc}} \times C_{\text{proc}}}{V_{\text{resíduos}} + V_{\text{proc}}} = C$$

$V_{\text{resíduos}}$ : volume dos gases de escape resultantes da incineração de resíduos, determinado apenas a partir dos resíduos com o poder calorífico mais baixo especificado na licença e normalizado nas condições fixadas na presente diretiva.

Quando o calor liberado na incineração de resíduos perigosos não atingir 10% do total de calor liberado da instalação,  $V_{\text{resíduos}}$  deve ser calculado a partir de uma quantidade (teórica) de resíduos que, quando incinerada, seja equivalente a 10% do calor liberado, com um total de calor liberado fixo.

$C_{\text{resíduos}}$ : valores-limite de emissão fixados para instalações de incineração referidas no anexo V para os poluentes pertinentes e para o monóxido de carbono.

$V_{\text{proc}}$ : volume dos gases de escape provenientes do processamento na instalação, incluindo a combustão dos combustíveis autorizados normalmente nela utilizados (com exceção dos resíduos), determinado com base nos teores de oxigênio aos quais as emissões devem ser normalizadas, em conformidade com as disposições comunitárias ou nacionais. Na ausência de regulamentação para esse tipo de instalações, deve ser utilizado o teor real de oxigênio nos gases de escape não diluídos através da adição de ar desnecessário ao processo. A normalização às outras condições é definida na presente diretiva.

$C_{\text{proc}}$ : valores-limite de emissão, conforme fixados nos quadros do presente anexo para determinados setores industriais ou, em caso de ausência desse quadro ou desses valores, valores-limite de emissão dos poluentes relevantes e do monóxido de carbono nos fumos emitidos pelas instalações que obedecem às disposições legislativas, regulamentares e administrativas nacionais aplicáveis a essas instalações e que queimam os combustíveis normalmente utilizados (excluindo resíduos). Na ausência de tais disposições, serão utilizados os valores-limite de emissão estabelecidos na licença. Caso esses valores não estejam discriminados na licença, serão utilizadas as concentrações ponderais reais.

C: valores-limite de emissões totais e teor de oxigênio, conforme fixados nos quadros do presente anexo para determinados setores industriais e para certos poluentes ou, na ausência desse quadro ou desses valores, valores-limite de emissões totais de monóxido de carbono e dos poluentes relevantes em substituição aos valores-limite de emissão, conforme estabelecido em artigos específicos da presente diretiva. O teor total de oxigênio, que substitui o teor de oxigênio para efeitos de normalização, é calculado com base no teor supramencionado, respeitando os volumes parciais.

Os Estados membros podem estabelecer normas que regulamentem as isenções previstas neste anexo.

**Figura 10** Procedimento dado na Diretiva 2000/76/EC da UE, relativa à incineração de resíduos para cálculo do valor-limite de emissão atmosférica quanto à coincinação de resíduos em instalações industriais.

## ANEXO II

### II.1. Disposições especiais para fornos de cimento com coincineração de resíduos

Valores médios diários (para medições contínuas). Requisitos para períodos de amostragem e outros requisitos de medições de acordo com as disposições do Artigo 7<sup>o</sup>. Todos os valores em mg/m<sup>3</sup> (dioxinas e furanos em ng/m<sup>3</sup>). O cálculo dos valores médios a intervalos de 30 minutos só será necessário tendo em vista o cálculo dos valores médios diários.

Os resultados dessas medições efetuadas para verificação da conformidade com os valores-limite de emissão devem ser padronizados nas seguintes condições: temperatura 273 K, pressão 101,3 kPa, 10% de oxigênio, gás seco.

#### II.1.1. C – Valor-limite de emissão

Poluente	Concentração
Particulados totais	30
HCl	10
HF	1
NO <sub>x</sub> para fábricas existentes	800
NO <sub>x</sub> para fábricas novas	500 <sup>(1)</sup>
Cd + Tl	0,05
Hg	0,05
Sb + As + Pd + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V	0,5
Dioxinas e furanos	0,1

(<sup>1</sup>) Para a implementação dos valores-limite de emissão de NO<sub>x</sub>, fornos de cimenteiras que estão em operação e têm licença de acordo com a legislação comunitária existente e com início de coincineração de resíduos após a data mencionada no Artigo 20(3) não são considerados como fábricas novas.

Até 1 de janeiro de 2008, exceções para NO<sub>x</sub> podem ser autorizadas por autoridades competentes para fornos de cimento de processo seco existentes ou cimenteiras que queimam menos de 3 toneladas de resíduo por hora, desde que a licença preveja um valor-limite de emissão total para NO<sub>x</sub> não superior a 1200 mg/m<sup>3</sup>.

Até 1 de janeiro de 2008, exceções para particulados podem ser autorizadas pelas autoridades competentes para fornos de cimento com queima de menos de 3 toneladas de resíduo por hora, desde que a licença preveja um valor-limite não superior a 50 mg/m<sup>3</sup>.

#### II.1.2 C – Valor-limite de emissão total para SO<sub>x</sub> e TOC

Poluente	Concentração
SO <sub>2</sub>	50
TOC	10

A autoridade competente pode autorizar isenções nos casos em que o TOC e o SO<sub>2</sub> não resultam da incineração de resíduos.

#### II.1.3. Valor-limite de emissão para CO

Valor-limite de emissão para CO pode ser fixado pelas autoridades competentes.

**Figura 11** Disposições especiais para fornos de cimento com coincineração de resíduos dadas na Diretiva 2000/76/EC.

No método 23 da US EPA, os gases de chaminé são amostrados isocineticamente através de um bocal apropriado e de uma sonda de vidro aquecido, e os particulados são coletados em um filtro. Do filtro, os gases passam através de um

condensador, de uma resina XAD-2 e, em seguida, de dois *impingers* (frascos borbulhadores contendo soluções absorventes) ligados em série. A amostragem é normalmente realizada durante um período de 4 a 6 horas, a fim de extrair um volume de gás de duto suficiente para a determinação confiável de todos os congêneres de PCDD/Fs.

A EN 1948 também exige que o gás seja amostrado isocineticamente no duto. Os PCDD/Fs adsorvidos tanto em partículas quanto em fase gasosa são coletados em amostras sequenciadas. As peças coletoras podem ser um filtro, um balão condensador e um adsorvente sólido ou líquido apropriado para o sistema de amostragem escolhido.

No método de diluição alemão VDI 3499, uma opção na EN 1948, um volume conhecido de gases de combustão é extraído isocineticamente do duto através de uma sonda de vidro aquecida. A amostra é misturada na câmara de vidro com um volume conhecido de ar de diluição seco e filtrado, reduzindo a temperatura do gás para um valor inferior a 50°C. A fração de particulados e condensados do gás é coletada no filtro de fibra de vidro, com a fração de vapor passando através de um filtro de espuma de poliuretano pré-condicionado.

Na prática, as condições de amostragem de gases isocinéticos nem sempre são atingidas. Isto se deve principalmente às limitações impostas pelo desenho do duto dos gases de combustão e pela posição dos pontos de amostragem, em particular nas instalações mais antigas. Estimativas das incertezas associadas à coleta de amostras e procedimentos de análise envolvidos na amostragem de elementos-traço como PCDD/Fs têm variado entre 65% e 200% (para um intervalo de confiança de 95%), dependendo das concentrações presentes nos gases (Alcock et al., 1999). Como não há materiais de referência disponíveis para PCDD/Fs dos gases de exaustão, não se pode determinar a exatidão dos métodos de amostragem (EN 1948, 1996).

#### **4.1.2.1 Desenvolvimento e validação da EN-1948**

No final da década de 1980, havia na Europa cerca de 17 diferentes métodos de amostragem e uma infinidade de variantes para limpeza e análise (Bollmacher, 2001). Espectrômetros de massa (EM) de alta e baixa resolução foram empregados. A maior parte dos métodos de medição não era validada ou era pouco validada. Apenas alguns deles, como o método de diluição alemão VDI 3499, foram parcialmente validados para monitoramento de valores-limite de 0,1 ng TEQ/m<sup>3</sup>. O CEN, por esta razão, começou a desenvolver um padrão europeu com características confiáveis de desempenho.

Três diferentes métodos de amostragem dos 17 existentes foram escolhidos e testados em um ensaio comparativo de campo no incinerador de resíduos municipal. A parte de análises foi determinada e realizada por dois laboratórios. Como não havia nenhum material de referência para gases de dutos, a “verdadeira” concentração de emissão de PCDD/F só poderia ser verificada comparando os diferentes sistemas de medida. A repetibilidade e a reprodutibilidade foram determinadas trabalhando com

três equipes de amostragem, cada uma representando um dos três métodos de amostragem. As medições ocorreram simultaneamente, com duração de amostragem de oito horas. Todos os testes foram realizados numa semana. Os resultados dos testes de campo mostraram que os três métodos de amostragem (método do filtro/condensador, método de diluição e método de sonda resfriada) deram resultados equivalentes. Os sistemas de amostragem são os seguintes:

- ◆ Método do filtro/condensador: O filtro é colocado a jusante do bocal (na chaminé) ou depois da sonda (fora da chaminé). O filtro tem de ser mantido abaixo dos 125°C, mas acima do ponto de orvalho dos gases. A jusante, um filtro (com um diâmetro de partículas de 0,3  $\mu\text{m}$ ) encontra-se anexado. A amostra de gás é resfriada abaixo de 20°C, e o condensado é recolhido em um balão. As partes gasosas e de aerossóis dos PCDD/F são capturadas por *impingers* e/ou adsorventes sólidos. Como alternativa, um sistema com divisão de fluxo pode ser usado.
- ◆ Método de diluição: A amostra de gás é recolhida através de uma sonda aquecida. O gás residual é resfriado muito rapidamente a temperaturas inferiores a 40°C num canal mistura usando ar ambiente seco e filtrado. Após a diluição, um filtro é utilizado para recolher as partículas de PCDD/F contidas no fluxo de gás residual. Para a separação dos PCDD/Fs gasosos, um adsorvente sólido é integrado a jusante. A diluição evita que a temperatura da amostra de gás recolhida caia abaixo do ponto de orvalho dos gases.
- ◆ Método da sonda resfriada: A amostra de gás passa o bico e uma sonda resfriada com água. A amostra de gás é resfriada abaixo de 20°C. O condensado é capturado em um balão. A jusante, *impingers* e/ou adsorventes sólidos estão ligados para coletar os PCDD/Fs gasosos. Antes do último *impinger* ou adsorvente, há um filtro para separar as partículas e quebrar aerossóis.

Depois de mostrar a equivalência dos dois métodos de amostragem, dois testes de validação de campo foram realizados em incineradores de resíduos municipais a fim de determinar as características de desempenho. Três equipes de amostragem, cada uma representando um sistema de amostragem, realizaram os testes de validação em cada um dos incineradores. As amostras foram distribuídas a seis laboratórios de análise e a um sétimo que realizou controles cruzados para garantia de qualidade. Em virtude das discrepâncias, seguiu-se um terceiro teste de campo no incinerador de resíduos municipais e 19 laboratórios em 11 países europeus foram envolvidos. Um dos desafios foi o de encontrar uma instalação incineradora com emissões de PCDD/F o mais próximo possível de 0,1 ng TEQ/m<sup>3</sup>. Se as concentrações fossem superiores a 0,1 ng TEQ/m<sup>3</sup>, a EC não iria aceitá-las, porque estariam fora do intervalo de concentração monitorado. Além disso, as concentrações de PCDD/Fs na seção transversal do duto deveriam ser idênticas; de outro modo, a sequência de seis amostragens (medições duplicadas para cada uma das três

equipes de amostragem) coletaria diferentes concentrações de PCDD/F. Os padrões certificados marcados com  $^{13}\text{C}_{12}$  tiveram de ser organizados e avaliados para sua aplicabilidade como amostragem, padrões de extração e seringas; tinham de ser testados para definir quais desses padrões deveriam ser tomados para o cálculo dos resultados. A amostragem isocinética teve de ser adotada, e a resolução mínima para o espectrômetro de massa foi fixada. Por último, a essa altura, alguns laboratórios não foram bem preparados para esse intervalo de concentração.

A EN 1948 foi finalizada a tempo, antes de meados de 1996. Foi dividida em três partes. A Parte 1 descreve a amostragem; a Parte 2, a extração e limpeza; e a Parte 3, a identificação e a quantificação. Para cada uma dessas etapas, requisitos muito rigorosos são especificados e ilustrados por exemplos. A EN 1948 foi aceita por todos os Estados da UE e EFTA [Associação Europeia de Livre Comércio].

#### 4.1.2.2 Análise e recuperação

A análise de PCDD/F é normalmente realizada utilizando espectrometria de massa de alta resolução (CG-EM). Procedimentos de controle de qualidade são exigidos em cada fase da análise e de recuperação de analitos associados às amostras e extrações. O método 23 da US EPA especifica que todas as recuperações deverão estar entre 70% e 130%.

Recuperações de analitos de congêneres de  $^{13}\text{C}_{12}$  (adicionados antes de a amostra ser recolhida para monitorar a eficácia da coleta durante a amostragem) variaram entre 30% e 110% no inventário de emissões do Reino Unido realizado de 1995 a 1997 (Alcock et al., 1999). O inventário coletou 75 amostras de fontes de categorias diferentes, e os brancos analíticos para a análise utilizando o método 23 variaram entre menos de 0,005 ng e 0,1 ng TEQ.

#### 4.1.3 LIMITES DE DETECÇÃO/QUANTIFICAÇÃO E INTERFERÊNCIAS

O limite de detecção inferior (LDI) medido durante o teste de validação da EN 1948 num incinerador de resíduos sólidos municipais variou entre 0,0001 e 0,0088 ng/m<sup>3</sup> para cada um dos 17 congêneres tóxicos de PCDD/F (EN 1948-3, 1996).

Na nova minuta da EN 1948-3, de fevereiro de 2004, Anexo B, a incerteza para o procedimento completo foi dado em 30% a 35%, e a variabilidade externa é estimada em mais ou menos 0,05 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> para uma concentração média de 0,035 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>. Levando em conta os fatores de equivalência tóxica para cada congêner, o resultado para todos os limites de detecção variam entre 0,001 e 0,004 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>. É sensato assumir que as concentrações inferiores a 0,001 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> devem ser consideradas como estando abaixo do limite de detecção.

Em um estudo canadense realizado em 1999, a variabilidade de amostragem e as análises de 53 conjuntos de dados de emissões de PCDD/F pertencentes a 36 instalações combustoras foram investigadas. O limite de quantificação (LQ) para PCDD/F foi estimado em 0,032 ng TEQ/m<sup>3</sup> (Environment Canada, 1999).

Interferências de compostos que têm propriedades químicas e físicas similares a PCDD/Fs podem ser esperadas (EN 1948-3, 1996).

#### 4.1.4 HCBs E PCBs

Hexaclorobenzenos e PCBs, no momento, não requerem ser monitorados em uma rotina padrão para emissões de cimenteiras na UE e nos EUA.

## 4.2 PADRÕES DE EMISSÕES DE PCDD/F NOS EUA

Sob a autoridade do *Clean Air Act* (Lei do Ar Limpo), a EPA promulgou, em maio de 1999, as normas nacionais de emissão para os fornos de cimento novos e já existentes que queimam resíduos não-perigosos (Registro Federal, 1999a; 2004). As regulamentações são especificadas para as concentrações I-TEQ nos gases de combustão de saída de chaminé. Os fornos de cimento novos e já existentes que queimam ou não resíduos perigosos como combustíveis auxiliares não podem emitir mais de 0,2 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> (corrigido para 25°C, 7% de O<sub>2</sub> e gás seco). Além disso, a temperatura dos gases de combustão medidos na entrada do dispositivo de controle de poluição atmosférica não pode ultrapassar 232°C. A regra obriga proprietários ou operadores de equipamentos a testarem PCDD/Fs a cada 2 anos e meio, e o *Office of Air Quality Planning and Standards (OAQPS)* (Escritório de Planejamento e Padrões de Qualidade do Ar) espera que essa regra reduza a I-TEQ das emissões de PCDD/F das instalações existentes e novas em 36% nos próximos anos (Registro Federal, 1999a; 2004).

A maior parte dos dispositivos de controle de poluição atmosférica (DCPAs) utilizados em fornos de cimento nos EUA entre 1987 e 1995 foram considerados “dispositivos de controle na faixa quente (*hot-sided*)”. Um dispositivo de controle *hot-sided*<sup>10</sup> é um equipamento que opera com gases de exaustão com temperaturas por volta de 232°C (algumas regras da EPA usam diferentes definições para equipamentos de controle *hot-sided* para diferentes indústrias). A maior parte dos DCPAs atualmente utilizados em fornos de cimento são dispositivos *cold-sided* (ou seja, eles operam em temperaturas de gases de escape de forno inferiores a 232°C).

A regulamentação dos EUA também exige que operadores de fornos de cimento norte-americanos que utilizam resíduos perigosos como combustíveis periodicamente demonstrem que os fornos atingem uma EDR (eficiência de destruição e remoção) mínima de 99,99%. Com base nesse critério, os PCOPs (principais compostos orgânicos persistentes) mais comumente selecionados para esses testes são tetracloroetileno, triclorobenzeno, 1,2-diclorobenzeno e tricloroetileno. Esses compostos organoclorados são muito estáveis termicamente. Os PCOPs selecionados para os testes de EDR deveriam possuir as seguintes características:

10. NT: Optou-se pela manutenção do termo *hot* ou *cold-sided* por serem estes os termos encontrados na legislação norte-americana e no jargão técnico.

1. O PCOP deve ser representativo da composição do resíduo perigoso alimentado.
2. O PCOP deve ser facilmente distinguido dos outros compostos orgânicos emitidos pela chaminé.
3. O PCOP deve funcionar dentro de todas as limitações de operação, testes e análises.
4. O PCOP deve demonstrar a capacidade da unidade em destruir compostos de difícil destruição, incluindo ambos os modos de falha: térmica e oxidativa.

A EPA desenvolve atualmente requisitos de armazenamento e disposição final do pó captado nos filtros dos fornos. Em 1999, uma regra proposta para padrões de gerenciamento desses pós foi desenvolvida pela EPA (Registro Federal, 1999b). Segundo essa regra, o pó continuaria a ser um resíduo não perigoso, desde que as proposições de padrões de gerenciamento sejam cumpridas, as quais protegeriam as águas subterrâneas e o controle de emissão de poeira de fuga. Além disso, a regra propõe limites de concentração em vários poluentes de PFC usados para fins agrícolas (Registro Federal, 1999c).

### **4.3 MARCOS REGULATÓRIOS EM PAÍSES EM DESENVOLVIMENTO**

O nível em que os países em desenvolvimento têm colocado em vigor suas regras e regulamentos varia muito de um país para outro. Em geral, os países em desenvolvimento que têm boa infra-estrutura e cujas economias em equilíbrio mostram forte tendência de crescimento tendem a ser mais avançados. Normalmente, nos países em desenvolvimento mais avançados as necessidades primárias da população são cuidadas e o desejo de um ambiente melhor e as preocupações por saúde e segurança são mais relevantes. Os países mais pobres tendem a concentrar-se na erradicação da pobreza e na melhoria das condições de vida de suas populações como primeira prioridade.

Em muitos dos países em desenvolvimento, mesmo quando as regras e regulamentos estão em vigor, a aplicação de tal regulamentação é fraca. Poucos são os países em desenvolvimento que têm boas normas e regulamentos para a queima de resíduos perigosos em fornos de cimento incorporados em suas políticas de gestão de resíduos.

O desenvolvimento de uma infra-estrutura de gestão adequada de resíduos perigosos em países em desenvolvimento não só é necessária para proteger a saúde humana e o meio ambiente, mas também para sustentar maior desenvolvimento das suas economias. Uma contínua má gestão de resíduos perigosos acabará por destruir não só o ambiente, mas também a economia de um país em desenvolvimento.



A maior parte da pesquisa sobre mecanismos de formação é feita a partir de estudos de incineradores de resíduos sólidos municipais ou estudos laboratoriais teóricos. A formação de PCDD/F envolve muitas reações complexas, e uma compreensão completa da química de reação ainda não está estabelecida.

## 5.1 TEORIA GERAL DE MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE PCDD/F NA COMBUSTÃO

PCDD/Fs podem resultar de uma combinação de mecanismos de formação, dependendo do forno e do projeto do processo, das condições de combustão, características de alimentação e do tipo e operação dos dispositivos de controle de poluição atmosférica (DCPA). Os mecanismos de formação de PCDD/Fs têm sido estudados desde finais da década de 1970, quando foram encontrados em emissões de combustão de resíduos urbanos. Lustenhouwer adiantou três teorias que explicaram a presença de PCDD/Fs (Lustenhouwer et al., 1980). As teorias podem agora ser assim descritas:

1. Se há vestígios de PCDD/F nos combustíveis ou matérias-primas, quantidades-traço podem sobreviver e ser emitidas.
2. Formação de PCDD/Fs a partir de precursores em fase gasosa que são quimicamente semelhantes às PCDD/Fs, como os cloros aromáticos, via:
  - a. reações homogêneas em fase gasosa, ou
  - b. reações heterogêneas de condensação de fase gasosa e sólida entre precursores em fase gasosa e uma superfície de partícula catalisadora.
3. Síntese “*de novo*”<sup>11</sup> de PCDD/Fs de fontes de carbono que são quimicamente diferentes das estruturas de anéis de dioxinas e furanos. A síntese “*de novo*” envolve reações heterogêneas, catalisadas por superfícies entre partículas carbônicas e um doador de cloro orgânico ou inorgânico.

Atualmente, em geral há consenso de que a Teoria 1 não pode explicar os níveis de emissões de PCDD/Fs usualmente medidos em processos de combustão. A maior parte das unidades de combustão não queima resíduos contaminados com PCDD/Fs, e Schaub e Tsang (1983) notaram que a eficiência de destruição térmica em fase gasosa para PCDD/F é alta nas temperaturas de chama normalmente alcançadas em unidades de combustão normais. As PCDD/F decompõem-se rapidamente em temperaturas acima de 925°C (Schaub e Tsang, 1983). Nos fornos de ci-

---

11. NT: Reação catalítica, que ocorre na superfície da partícula, entre compostos de cloro e hidrocarbonetos em fase gasosa, a baixas temperaturas, 230 a 400°C.

mento, a temperatura da fase gasosa nas zonas de queima será de até 2000°C, o que assegurará que quaisquer vestígios de PCDD/F no combustível alimentado nos queimadores serão completamente destruídos.

Acredita-se que a Teoria 2a também tem papel relativamente pouco importante nas emissões de PCDD/F das instalações de combustão. Os modelos cinéticos sugeriram que a taxa de formação em fase gasosa homogênea não poderia esclarecer os rendimentos de PCDD/F observados. Nas altas temperaturas da zona da combustão, o processo multietapas necessário à formação de PCDD/F não pode competir com a destruição. Embora Sidhu e outros tenham demonstrado posteriormente a formação em fase gasosa pura de PCDD/F (Sidhu et al., 1994), o papel de menor importância da formação em fase gasosa homogênea é evidenciada pelas inúmeras medições de campo que revelam maior presença de PCDD/F a jusante da câmara de combustão do que nos gases que saem imediatamente da câmara de combustão (Gullett e Lemieux, 1994).

As emissões de PCDD/F de dispositivos de combustão são agora tidos como resultado principalmente de reações heterogêneas, catalisadas por superfícies nas regiões pós-forno da unidade (Teorias 2b e 3). Evidências experimentais sugerem que essas reações ocorram dentro de um intervalo de temperatura de aproximadamente 200°C a 450°C ou maior, com formação máxima ocorrendo próxima dos 350°C (Kilgroe et al., 1990).

Tanto a Teoria 2b quanto a 3 são caracterizadas por reações heterogêneas, catalisadas por superfícies. A Teoria 2b pode ser distinguida da 3 por reações que envolvem precursores cloroaromáticos em fase gasosa que já deveriam estar presentes no combustível, ou que poderiam ser formados como produtos de combustão incompleta (Dickson et al., 1992; Karasek e Dickson, 1987; Dickson e Karasek, 1987). A Teoria 3 não exige que os precursores cloroaromáticos estejam presentes nas cinzas voantes ou no fluxo gasoso. Em vez disso, tanto os precursores cloroaromáticos como os PCDD/Fs podem ser sintetizados pela síntese *de novo* a partir de reações gás-sólido e sólido-sólido entre partículas de carbono, ar, umidade e cloretos (inorgânicos), na presença de um catalisador metálico; alguns sugerem cobre divalente (Stieglitz et al., 1989a; 1989b). O carvão ativado também tem sido acusado como um catalisador.

Dickson tem desenvolvido estudos para determinar quantitativamente a predominância relativa das duas vias de formação heterogênea. Rendimentos de dibenzo-p-dioxina policlorada a partir do composto precursor pentaclorofenol foram 72 a 99.000 vezes superiores aos rendimentos formados a partir de reações de catalisadores de carvão ativado, ar, cloreto inorgânico e cobre divalente, sob condições idênticas de reação. Dickson postulou o seguinte (Altwicker et al., 1990a):

*“reações rápidas envolvendo precursores cloroaromáticos devem ser esperadas como predominantes na pós-combustão e seções de trocadores de calor de um combustor, em que a faixa de temperatura vai de 600 para*

*250°C e o tempo de residência do fluxo de gás e de partículas arrastadas estão na ordem de 1 segundo”;*

e

*“processos mais lentos como a síntese ‘de novo’ podem influenciar as emissões de PCDD/Fs em equipamentos de controle de poluição secos, em que o tempo de residência das partículas varia de 1 a cerca de 1000 segundos”.*

Embora ambos os mecanismos possam contribuir para as emissões de PCDD/F observadas, Gullett e Lemieux têm mostrado que somente a formação “a jato” (com tempos de residência inferiores a 5 segundos) é suficientemente rápida para explicar as concentrações medidas de PCDD/F no campo (Gullett e Lemieux, 1994).

O cloro molecular ( $\text{Cl}_2$ ) parece desempenhar papel importante na formação de PCDD/F, clorando precursores aromáticos de PCDD/F através de reações de substituição. A cloração do fenol mostrou-se três ordens de grandeza maior com  $\text{Cl}_2$  do que com HCl (Gullett et al., 1990). Embora HCl não participe diretamente na cloração de precursores de forma significativa, pode produzir cloro molecular através da reação Deacon (Griffin, 1986; Gullett et al., 1990):

(Equação 1)

$2 \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , com cobre ou outros metais servindo como catalisador.

A reação Deacon depende da presença de um metal como catalisador para superar as limitações cinéticas que de outra forma limitariam a produção de  $\text{Cl}_2$  a partir do HCl (Griffin, 1986). Contudo, o catalisador metálico também serve para outra importante função. Depois que os anéis aromáticos tenham sido clorados, o metal catalisador dá suporte a reações de condensação para formar as estruturas de anéis duplos dos PCDD/Fs (Bruce et al., 1991; Gullett et al., 1992). Gullett tem demonstrado que a formação de estruturas de anéis duplos (síntese de biarilas) é melhorada em até três ordens de grandeza na presença de metais catalisadores como cobre divalente (Gullett et al., 1992). Com base em ensaios com nove diferentes metais e estados de oxidação, o cobre divalente parece demonstrar uma atividade catalítica mais forte (Gullett et al., 1992; Stieglitz et al., 1989a).

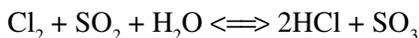
O radical Cl também parece desempenhar um papel na formação de PCDD/Fs. Um trabalho recente de Gullett mostra que o radical Cl persiste a temperaturas em que ocorre cloração de hidrocarbonetos (Gullett et al., 2000a). Esse mecanismo é uma rota provável de cloração, e é influenciado pelas condições de combustão e seus efeitos sobre a persistência do radical Cl.

Aparentemente, o enxofre diminui as emissões de PCDD/Fs. Emissões substancialmente mais baixas de PCDD/F têm sido observadas a partir de termelétricas a carvão do que em incineradores de resíduos urbanos, apesar de as centrais a carvão operarem sob condições que geralmente são propícias à formação de

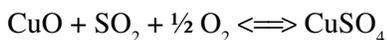
PCDD/F. A relação enxofre/cloro do combustível pode explicar a diferença. A relação típica de S/Cl em um incinerador de resíduos urbanos é de cerca de 0,2, que é aproximadamente uma ordem de grandeza mais baixa do que a encontrada na combustão de carvão (Raghunathan e Gullett, 1996). Raghunathan e Gullett têm demonstrado redução significativa de PCDD/F para uma relação S/Cl tão baixa quanto 0,64 em um forno de gás natural e tão baixa quanto 0,8 em fornos de carvão (expressa como concentração do forno não corrigida de partes por milhão de SO<sub>2</sub>/HCl). Um trabalho adicional mostrou que a formação de PCDD/F é substancialmente inibida quando a relação S/Cl é superior a cerca de 1:1 (Gullett e Raghunathan, 1997).

Os pesquisadores têm sugerido que o enxofre pode interferir na formação de PCDD/F por meio do esgotamento de Cl<sub>2</sub> pelo SO<sub>2</sub> (Equação 2) e contaminação do catalisador de cobre pelo SO<sub>2</sub> (Equação 3), para evitar síntese de biarilas (Griffin, 1986; Gullett et al., 1992; Bruce, 1993; Raghunathan e Gullett, 1996):

(Equação 2)



(Equação 3)



A partir desse quadro fica claro que a formação de PCDD/F envolve muitas reações complexas que ainda não são entendidas detalhadamente. Entretanto, para as unidades que alcançam boa combustão, as reações mais importantes parecem depender da química de gás/sólido nas zonas mais frias a jusante da câmara de combustão. As condições que favorecem a formação a jusante incluem (1) a presença de particulados, que permitem reações catalisadas por sólidos, (2) o tempo de residência de particulados pós-forno no intervalo de temperatura crítica (aproximadamente de 200°C a 450°C), (3) a presença de Cl e precursores orgânicos, incluindo cloroaromáticos, e (4) uma carência de formação de inibidores, como o enxofre.

Uma combustão pobre pode aumentar substancialmente a formação de PCDD/F, possivelmente pela maior formação de fuligem (fornecendo mais locais de reação catalítica para a formação de PCDD/F), de PCIs (que podem servir como precursores de PCDD/F) e de fase gasosa de PCDD/F, embora oxigênio suficiente também pareça ser necessário. Abordagens que se têm mostrado eficientes em alguns sistemas de escala industrial para controle de emissões de PCDD/F incluem:

- ◆ manutenção de boas condições de combustão para limitar precursores orgânicos e fuligem;
- ◆ esfriamento rápido do gás de chaminé ou outras medidas para minimizar o tempo de residência das partículas pós-forno na zona de temperatura crítica;
- ◆ uso de inibidores de formação;
- ◆ técnicas de limpeza de gás de combustão de fim-de-linha para remover PCDD/F ou decomposição catalítica.

## 5.2 POSSÍVEIS MECANISMOS DE FORMAÇÃO EM FORNOS DE CIMENTO

A Convenção de Estocolmo menciona explicitamente fornos de cimento que queimam resíduos perigosos como combustível alternativo como sendo uma categoria de fonte potencial para a formação e liberação de PCDD/Fs. Os dados de emissões de PCDD/F estão disponíveis para muitos fornos de cimento nos EUA que queimam resíduos perigosos. As condições médias de testes são altamente variáveis, indo de 0,004 ng TEQ/m<sup>3</sup> a aproximadamente 50 ng TEQ/m<sup>3</sup> (Chadbourne, 1997). Os níveis de emissão de PCDD/F de fornos de cimento podem ser potencialmente afetados por uma série de fatores. Entretanto, a temperatura de entrada para o dispositivo de controle de material particulado é um dos fatores que têm demonstrado afetar consistentemente a formação de PCDD/F, independentemente do combustível utilizado (Chadbourne, 1997).

### 5.2.1 EFEITO DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS E DA TEMPERATURA DO DCPA

A maior parte dos estudos detalhados que analisam a influência do projeto do forno de cimento e as condições de funcionamento durante a queima de resíduos perigosos tem sido empreendida pela US EPA (1994). Dados de 14 instalações individuais em 23 fornos individuais (fornos predominantemente úmidos com equipamento de precipitação eletrostática (PE) para redução de poluição compreendendo dados de 86 pontos) têm sido avaliados para correlações contra diversos parâmetros de emissões e operacionais. Nenhuma correlação entre as emissões de PCDD/F e os seguintes parâmetros pôde ser encontrada para o mesmo tipo de PE:

- ◆ emissões de HCl de chaminé;
- ◆ emissões de hidrocarbonetos totais de chaminé;
- ◆ concentração de oxigênio da chaminé;
- ◆ concentração de particulados de chaminé.

Não há dados suficientes para comparar os efeitos de diferentes tipos de DCPA nas emissões de PCDD/F. Uma correlação positiva identificada tanto por estudos nos EUA quanto na Alemanha foi entre as concentrações de emissões de PCDD/F e de temperatura de PE/chaminé, em altas temperaturas. As emissões de dioxina foram mais elevadas a 400°C e diminuíram 50 vezes a 225°C. Essa correlação foi geralmente observada em todas as instalações testadas (Schreiber, 1993). Para temperaturas abaixo de 250°C na entrada do PE/chaminé não há correlação entre temperatura e emissões de dioxina. Isto é consistente com mecanismos conhecidos de formação de dioxinas dentro de sistemas de incineração de resíduos municipais.

Os dados apresentados em vários outros documentos (Harris et al., 1994; Lanier et al., 1996; EPA, 1999d, 1999e) demonstram que as emissões de PCDD/F de fornos de cimento aumentam exponencialmente com o aumento da temperatura

de entrada do DCPA seco dentro do intervalo de formação de PCDD/F (200°C a 450°C). A maior parte dos DCPA utilizados em fornos de cimento nos EUA entre 1987 e 1995 foi considerada como dispositivos de controle *hot-sided*, uma vez que opera em temperaturas de gases de exaustão de forno acima de 232°C. A maioria dos DCPAs atualmente utilizados em cimenteiras nos EUA são os dispositivos de controle *cold-sided*.

Reduzir a temperatura na entrada no DCPA é um fator que aparentemente tem impacto significativo em limitar a formação de dioxinas e as emissões em fornos de cimento (EPA, 1997). Os testes de emissões em um forno de cimento Portland mostraram que PCDD/Fs foram quase totalmente ausentes na entrada de um Precipitador Eletrostático *hot-sided*, mas medições efetuadas na saída demonstraram conclusivamente que dioxinas foram formadas dentro do Precipitador Eletrostático *hot-sided* (EPA, 1997). Reduzir a temperatura dos gases de exaustão do forno no DCPA para abaixo de 232°C limita substancialmente a formação de PCDD/F. Acredita-se que temperaturas mais baixas previnem a formação catalítica de PCDD/Fs pós-combustão. Consequentemente, várias cimenteiras têm adicionado unidades de resfriamento rápido de gases de exaustão a montante do DCPA para reduzir a temperatura de entrada do DCPA, diminuindo, assim, a concentração de PCDD/Fs da chaminé. Uma unidade de resfriamento rápido consiste normalmente em um sistema de pulverização de água dentro do duto da chaminé.

## 5.2.2 EFEITO DAS CONDIÇÕES DE COMBUSTÃO

Parâmetros relacionados à qualidade da combustão são geralmente menos relevantes para os fornos de cimento do que para incineradores e caldeiras. Isto porque o desenvolvimento do funcionamento de uma cimenteira é ditado na maioria das vezes por padrões de especificações para seus produtos finais. Os fornos de cimento operam a altas temperaturas para alcançar temperaturas de materiais de 1450°C e temperaturas de fase gasosa ainda mais altas. Essas condições conduzem a uma alta eficiência de destruição de orgânicos. Embora algumas cimenteiras operem com elevados níveis de monóxido de carbono, estes não são necessariamente indicativos de uma combustão pobre. Uma porção do monóxido de carbono de cimenteiras é consequência do processo de calcinação. A calcinação de calcário libera grandes quantidades de dióxido de carbono, que pode posteriormente se decompor em monóxido de carbono a temperaturas extremamente elevadas no forno. Além disto, o monóxido de carbono pode ser formado no extremo de saída dos gases do forno onde os hidrocarbonetos totais são volatilizados das matérias-primas e são parcialmente oxidados.

Os resultados de ambos, modelos cinéticos e estudos de campo, sugerem que os compostos orgânicos são destruídos eficientemente quando alimentados no extremo quente dos fornos de cimento (Dellinger et al., 1993). Os resultados de Eficiência de Destruição e Remoção (EDR) confirmam isso. Falhas de EDRs em for-

nos de cimento são limitadas e podem geralmente ser explicadas pelo alto padrão (branco) ou níveis de base dos principais compostos orgânicos perigosos (PCOPs). Em um caso, a falha na EDR foi atribuída a um projeto de atomização pobre no queimador principal. No entanto, testes de EDR de instalações específicas geralmente deveriam ser suficientes para revelar esses problemas de concepção.

Resíduos injetados no meio ou no final dos locais de alimentação não recebem as mesmas temperaturas elevadas e longos tempos de permanência que os resíduos introduzidos na extremidade quente. No contexto do pior caso, compostos voláteis podem ser liberados das cargas tão rapidamente que não são capazes de se misturar ao oxigênio e se inflamar antes de resfriarem abaixo da temperatura crítica, formando PCIs (Dellinger et al., 1993). O aumento de PCIs, ou de precursores orgânicos, pode aumentar a formação de PCDD/Fs.

### 5.2.3 EFEITO DOS HIDROCARBONETOS TOTAIS

As principais emissões de hidrocarbonetos totais em chaminés são dominadas por produtos orgânicos que são volatilizados da matéria-prima antes de entrar nas regiões de altas temperaturas do forno de cimento (Schreiber e Strubberg, 1994). A cloração desses hidrocarbonetos pode ser uma fonte potencial de precursores de PCDD/F, como mono-cloro-benzeno. Em escala de bancada, assim como em grande escala, testes provenientes da indústria têm confirmado que os hidrocarbonetos provenientes de matérias-primas desempenham um papel na produção de PCDD/F (Sidhu e Dellinger, 1997).

Espera-se que os precursores de PCDD/F sejam dominados por precursores nas matérias-primas de fornos de cimento, em vez de precursores nos resíduos. Embora as condições operacionais necessárias à obtenção de emissões elevadas de hidrocarbonetos totais possam variar por instalação, níveis máximos de carbono orgânico volátil podem ser possivelmente alcançados por algumas combinações de alta taxa de produção, alta temperatura de gases e pouco oxigênio no extremo de alimentação de matéria-prima do forno. No entanto, excesso de oxigênio é necessário na zona de sinterização para produzir os minerais essenciais do clínquer; uma exceção é a produção de cimento branco que é realizada sob condições redutoras. Dellinger observou uma relação inversa entre hidrocarbonetos totais e concentrações de oxigênio de chaminés (Dellinger et al., 1993). Schreiber e Strubberg também observaram que os hidrocarbonetos gerados da matéria-prima diminuíam com o aumento de oxigênio no forno (Schreiber e Strubberg, 1994). O conteúdo orgânico da matéria-prima pode influenciar significativamente os níveis de hidrocarbonetos no gás de exaustão e os níveis de hidrocarbonetos totais. São, portanto, recomendados como um parâmetro de controle indicativo de níveis de compostos orgânicos dentro das matérias-primas que podem ser clorados a partir de qualquer fonte combustível. As características das matérias-primas são largamente definidas pela jazida local e não são controladas facilmente.

### 5.2.4 EFEITO DO CLORO

Há informações contraditórias relativas à significância do cloro presente no combustível alternativo. Foi proposto que o ambiente altamente alcalino em um forno de cimento remove o cloro disponível tornando-o indisponível para a cloração de orgânicos. Os dados apresentados por Lanier et al. (1996) de testes conduzidos em escala de planta demonstraram 97% de captura de gás ácido pelo material alcalino e nenhum efeito nas emissões de PCDD/F em virtude de variações nas taxas de alimentação de cloro. Porém, cálculos de equilíbrio mostram captura mais baixa de cloro a altas temperaturas e conversão de HCl para  $\text{Cl}_2$ , sugerindo que mesmo espécies químicas altamente alcalinas como o hidróxido de cálcio não podem sempre controlar eficientemente a formação de hidrocarbonetos clorados (incluindo PCDD/Fs) a temperaturas de cerca de 200°C (Dellinger et al., 1993). Níveis de entrada de cloro são estritamente controlados na produção de cimento em virtude de considerações operacionais ou de qualidade.

### 5.2.5 EFEITO DA COMPOSIÇÃO DO COMBUSTÍVEL DE RESÍDUOS

Estudos mais sistemáticos sobre os efeitos da mudança de combustíveis, matérias-primas substitutas e condições de forno foram elaborados desde o final da década de 1980. Como exemplo, Krogbeumker (1994) e Kuhlmann et al. (1996) descrevem os resultados dos testes conduzidos em 16 cimenteiras na Alemanha desde 1989. Em um estudo, os seguintes resíduos foram introduzidos no forno:

- ◆ pneus usados;
- ◆ rejeitos de derivados de combustível;
- ◆ solventes com quantidades variadas de cloro.

Quando comparado com a queima de carvão somente, o uso de combustíveis alternativos resultou em um acréscimo nas emissões de dioxinas, de um patamar muito baixo de 0,002 a 0,006 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> para 0,05 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> para solventes e 0,08 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> no caso de pneus usados. O número de medições é limitado e é questionável se a diferença é real ou está dentro da variabilidade normal do forno estudado. Muitos outros estudos mais recentes têm concluído que o uso de combustíveis e matérias-primas alternativos não influencia ou afeta as emissões de PCDD/F (ver Capítulo 6). Em geral, parece que a variação nos resultados de concentração de emissões de PCDD/F proveniente do uso de combustíveis convencionais, como o carvão e o coque de petróleo, sobrepõe-se às obtidas com o uso de combustíveis secundários, indiferentemente do tipo de combustível secundário.

O pacote de ferramentas padronizado do PNUMA para identificação e quantificação de emissões de dioxinas (2003) e furanos tem divulgado o seguinte resumo sobre os efeitos da alimentação de resíduos:

“Nos EUA, testes têm indicado que emissões mais altas foram encontradas para alguns fornos onde resíduos perigosos foram queimados. Investigações mais detalhadas sugerem que – desde que haja uma boa combustão – o principal fator de controle é a temperatura do equipamento de coleta de particulados no sistema de limpeza de gases. As plantas equipadas com precipitadores eletrostáticos de baixa temperatura parecem ter emissões bem controladas com ou sem combustíveis de resíduos. Pensa-se que a matéria-prima pode ter influência considerável nas emissões, e a presença de altos níveis de matéria orgânica nas matérias-primas tem sido associada com emissões elevadas de PCDD/F. Deveria ser notado que as maiores emissões medidas nos EUA foram de fornos úmidos, entretanto, as emissões mais baixas (centenas de medições) de fornos de cimento europeus foram obtidas a partir de plantas que utilizam o processo seco.”

### 5.2.6 EFEITO DA ALIMENTAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS E DE MATÉRIAS-PRIMAS SECUNDÁRIAS

O instituto de pesquisa de cimento alemão VDZ realizou aproximadamente 160 medições de emissões de PCDD/F de fornos de cimento alemães entre 1989 e 1996 (Figura 12) (VDZ, 2003). As medições foram realizadas sob condições de linha de base (somente combustível fóssil) e quando inseridos combustíveis alternativos e matérias-primas secundárias. As substituições de combustível fóssil e matérias-primas normais por combustível e matérias-primas alternativos (CMPA) aumentaram nas cimenteiras alemãs de uma média de 23% em 1999 para próximo de 35% em 2002 (Figura 12).

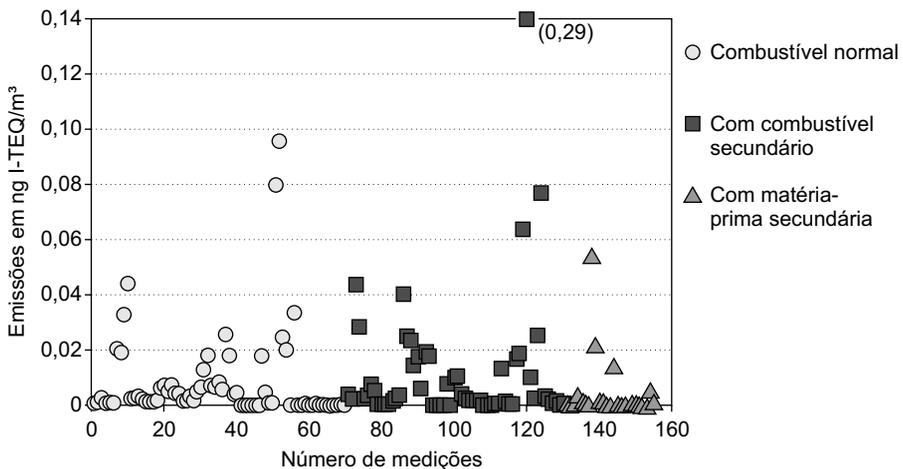


Figura 12 Emissões de PCDD/F de cimenteiras alemãs entre 1999 e 2002.

### 5.2.7 EFEITO DA ALIMENTAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS EM PRÉ-AQUECEDORES / PRÉ-CALCINADORES

Como mencionado anteriormente, resíduos injetados no meio ou no final dos locais de alimentação do forno não experimentam as mesmas temperaturas elevadas e longos tempos de residência quanto os resíduos introduzidos na extremidade quente. Quando fornos de cimento modernos, ou seja, fornos pré-aquecedores e pré-calcinadores suspensos, incrementam o uso de combustível alternativo é normal alimentar mais ao pré-aquecedor/pré-calcinador. O possível efeito da alimentação de diferentes combustíveis alternativos nas temperaturas mais baixas do pré-aquecedor/pré-calcinador foi pesquisado pelo grupo Lafarge. O nível de concentração de PCDD/F parece ser mais baixo em todas as medições e não aparenta ser influenciado pela alimentação no pré-aquecedor/pré-calcinador (Tabela 4) (Chahine, 2003b).

**Tabela 4** Alimentação de combustíveis alternativos no pré-aquecedor/ pré-calcinador e a influência nas emissões de PCDD/Fs.

Planta	Ano	Tipo de combustível alternativo	Emissões de PCDD/F em ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup>	N
1	2002	Comida animal, plástico e têxtil	0,0025	4
2	2002	Comida animal e pó de serra saturado	0,0033	4
3	2001	Carvão, plástico e pneus	0,0021 e 0,0041	2
4	2002	Pneus	0,002	2
5	2002	Coque de petróleo, plástico e resíduos de óleo	0,001	1
6	2002	Coque de petróleo, casca de girassol e resíduos de óleo	0,012	1
7	2002	Fatias de pneu	0,004 e 0,021	2
8	2002	Solventes	0,04	1
9	2002	Pó de serra saturado e solventes	0,00003 e 0,00145	2
10	2002	Solventes	0,00029 e 0,00057	2
11	2002	Lodos	< 0,011	1
12	2002	Resíduos de carro e lodos	0,0036 e 0,07 e 0,0032	3

Um estudo similar foi desenvolvido pelo grupo Holcim, em que o efeito do aumento das taxas totais de substituição térmica nas emissões de PCDD/F, PCB e HCB foi pesquisado em um forno pré-aquecedor/ pré-calcinador suspenso (Lang, 2004). A taxa de substituição térmica total cresceu de 23% em 1997 para 60% no período de 2001 a 2003. A taxa de substituição térmica para o pré-calcinador aumentou no mesmo período de aproximadamente 14% para próximo de 50%. A taxa de substituição térmica para o queimador principal permaneceu mais ou menos estável por volta de 10% (veja a Figura 13).

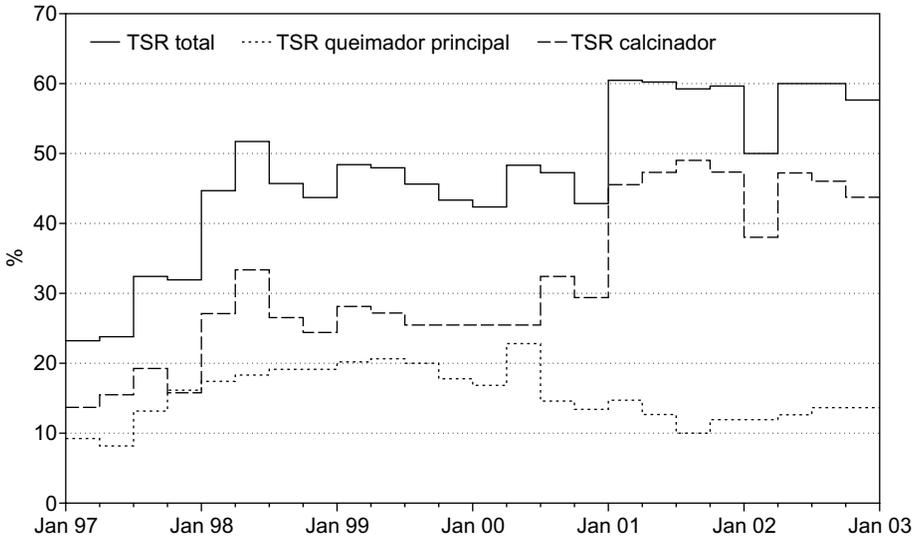


Figura 13 Aumento da taxa de substituição térmica de 1997 a 2003.

Os combustíveis alternativos utilizados no estudo da Holcim foram solventes, alimento animal, terra de branqueamento, borracha, resíduo de óleo, papel e filme plástico, cinzas volantes e ferrocabono/madeira.

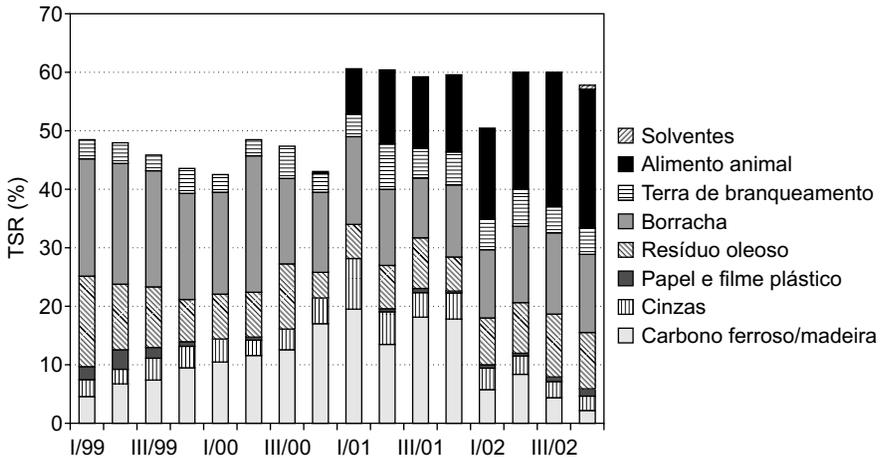
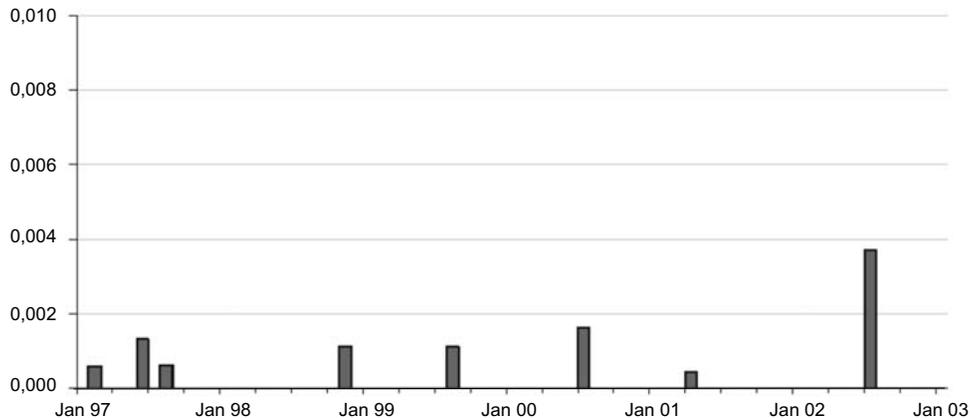
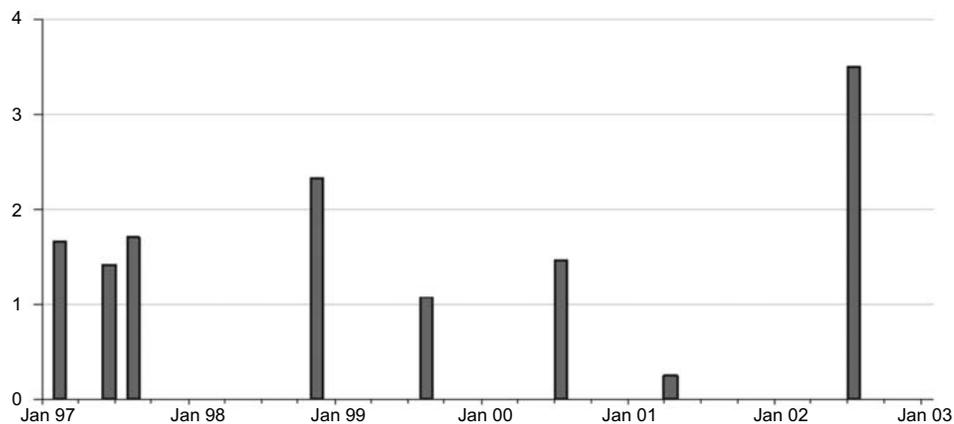


Figura 14 CMPA usados no estudo de Holcim.

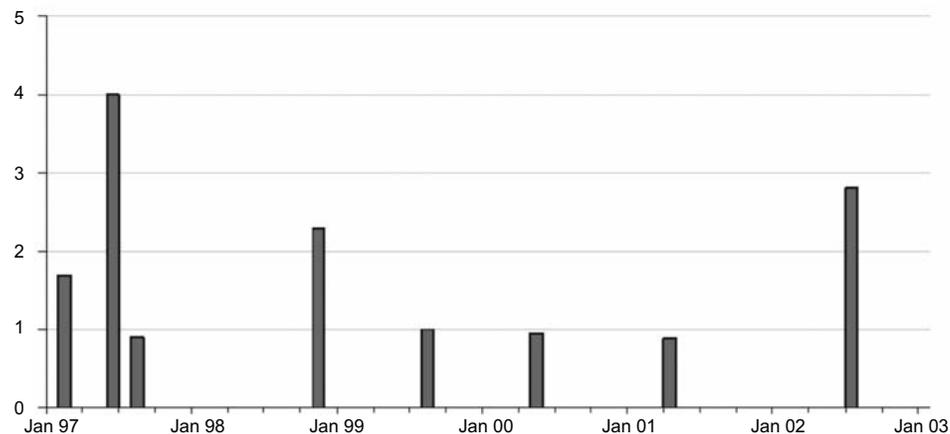
O aumento das taxas de substituição de CMPA em pré-calcinadores e no queimador principal no período de 1997 a 2003 parece não ter influenciado ou afetado as concentrações de emissões de PCDD/Fs, PCBs e HCB.



**Figura 15** Níveis de PCDD/F medidos no estudo realizado pela Holcim (ng TEQ/Nm³).



**Figura 16** Níveis de PCB medidos no estudo realizado pela Holcim (µg/Nm³).



**Figura 17** Níveis de HCB medidos no estudo realizado pela Holcim (ng/Nm³).

### 5.2.8 EFEITO DE CATALISADORES (*NEGATIVO*)

A necessidade de metais catalisadores para a formação de PCDD/F é discutida por muitos cientistas, mas resíduos enriquecidos com cobre não afetaram as taxas de emissão de PCDD/F durante os testes em escala industrial de fornos de cimento (Lanier et al., 1996). Também, outros metais que têm sido sugeridos como catalisadores de PCDD/F (como ferro e alumínio) são ingredientes principais em matérias-primas de fornos de cimento.

### 5.2.9 EFEITO DE INIBIDORES (*POSITIVO*)

Espera-se que inibidores naturais de PCDD/F, como o enxofre, estejam presentes no carvão usado para queima em uma cimenteira. Desde que as matérias-primas alcalinas proporcionam algum controle nos gases ácidos, a relação molar S/Cl na chaminé pode ser mais importante que a taxa na alimentação. Outro potencial inibidor de PCDD/F, como o cálcio, já está presente na matéria-prima. Em alguns casos, enxofre ou outros inibidores de PCDD/F têm sido intencionalmente adicionado aos fornos de cimento para alcançar o controle de PCDD/F. Schreiber documentou as reduções de emissões de PCDD/F depois que o enxofre foi adicionado à matéria-prima para aumentar as concentrações de SO<sub>2</sub> da chaminé de menos de 20 ppm para cerca de 300 ppm e quando Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> foi injetado no extremo de alimentação de combustível para reagir com cloro no sistema (Schreiber, 1995).

### 5.2.10 EFEITO DA INJEÇÃO DE CARBONO

Nenhuma cimenteira está utilizando atualmente injeção de carbono somente para controle de PCDD/F. Para utilizar injeção de carbono efetivamente, o sistema de injeção de carbono teria de ser instalado depois do DCPA, junto com um segundo DCPA para coletar o carbono.



# EMISSÕES DE POPs PROVENIENTES DA PRODUÇÃO DE CIMENTO

# 6

As liberações gerais de POPs a partir da produção de cimento para o ar são provenientes dos gases de exaustão do processo, ou seja, do forno, do resfriador de clínquer e de quaisquer sistemas de *by-pass*. Também podem ser liberados POPs das partículas capturadas em vários DCPAs (geralmente chamadas de *CKD*, *Cement Kiln Dust*, ou pó do filtro do forno), dependendo de como os CKDs são gerenciados. A composição dos CKDs é mais ou menos similar à composição da matéria-prima, e em muitos casos os CKDs são recuperados no processo. As liberações de POPs para a água não são esperadas, e liberações através do produto, ou seja, clínquer e cimento, são baixas.

Dados de emissões de POPs para o ar são apresentados para diferentes países e companhias de cimento, em ordem alfabética, nas Seções 6.1 e 6.2, respectivamente. A Seção 6.3 apresenta as emissões de POPs para o ar a partir de inventários internacionais e nacionais; o Seção 6.4, liberações de POPs através de sólidos; e a Seção 6.5 apresenta um resumo. A maior parte dos dados de POPs diz respeito a PCDD/Fs; poucos dados estão disponíveis sobre emissões de PCBs e quase nenhum sobre HCB. As informações são provenientes de três categorias de fontes principais:

1. Relatórios disponíveis publicamente e artigos em que medições reais de cimenteiras foram conduzidas por uma parte independente, frequentemente em testes de queima, e com referências completas.
2. Medições reais de companhias de cimento e fábricas de cimento individuais especialmente reunidas para este estudo, desenvolvido por partes independentes ou por conta própria.
3. Inventários nacionais ou regionais com estimativas de contribuição de POPs da indústria cimenteira, usualmente com base em fatores de emissões encontrados em literaturas, ou seja, medidas não reais.

Infelizmente, muitos relatórios têm lacunas em suas informações, o que dificulta ou algumas vezes impossibilita avaliar a precisão dos dados fornecidos. Frequentemente faltam informações sobre sistemas TEF, procedimentos de correção, metodologias de amostragem ou recuperações. Este relatório conterá alguns dados duplicados, como, por exemplo, dados de companhias de cimento que em alguns casos também estão incluídos em relatórios e inventários do país de origem.

## 6.1 NÍVEIS DE PCDD/F E PCB ESTABELECIDOS POR MEDIÇÕES REAIS

Neste subcapítulo são apresentadas informações sobre emissões de POPs em relatórios e artigos divulgados publicamente. Estes estudos têm envolvido medições reais de fornos de cimento, frequentemente de testes de queima conduzidos num

modelo de análise de pior cenário. As medições normalmente são conduzidas por partes independentes.

### 6.1.1 AUSTRÁLIA

Emissões de PCDD/F têm sido medidas em várias cimenteiras australianas representando diferentes condições de operação e processo, diferentes fontes combustíveis e diferentes matérias-primas. Ambos os processos, seco e úmido, são representados, assim como fábricas que utilizam gás e carvão como fontes de combustível primário e algumas fábricas que utilizam combustível derivado de resíduos. Nenhuma diferença significativa nas emissões de dioxina em virtude do uso de combustíveis derivados de resíduos foi observada dentro das indústrias (Environment Australia, 2002; Pacific Air and Environment, 2002).

Medições repetidas durante uma década (1991-2001) mostram que os níveis de emissão de dioxinas da produção de cimenteiras australianas estão consistentemente abaixo de 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>. Com base em fatores de emissões do total de indústrias, a de cimento representa uma das mais baixas fontes de contribuição na Austrália. Uma comparação com todas as fontes coloca a produção de cimento e cal em 14º lugar entre 19 categorias de fontes identificadas como emissoras de PCDD/F na Austrália. As 55 medições de PCDD/F nos gases de chaminé cobrem o intervalo de 0,001 a 0,07 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>, e os subsequentes fatores de emissão cobrem o intervalo de 0,0032 a 0,216 µg I-TEQ/t de cimento (42 pontos de dados).

### 6.1.2 BÉLGICA

A Associação de Cimento da Bélgica Febelchem informou 23 medições de PCDD/F para cinco cimenteiras belgas entre 1999 e 2000 (Febelchem, 2001). Todas as medições ficaram abaixo de 0,1 ng TEQ/m<sup>3</sup>, e algumas das medições foram realizadas durante o coprocessamento de comida animal e gorduras contaminadas com níveis baixos de PCB.

### 6.1.3 CANADÁ

Em um esforço para estabelecer um objetivo de eliminação virtual de PCDD/Fs e HCB, o Environment Canada (1999) sugeriu usar o Limite de Quantificação (LQ) como uma linha de base. O estudo avaliou a variabilidade de amostragem e análises de 53 conjuntos de dados de emissão de PCDD/F de 36 instalações de combustão, e o LQ para PCDD/F foi estimado em 0,032 ng TEQ/m<sup>3</sup>.

Trinta medições de PCDD/F de oito cimenteiras que queimam resíduos perigosos e não perigosos foram incluídas no estudo e cobriram o intervalo de 0,0054 a 0,057 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> a 11% de O<sub>2</sub> (Environment Canada, 1999).

Em um relatório recente do *Canadian Council of Ministers of the Environment* (Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente) (CCME, 2003) de atividades

relacionadas a *Canada Wide Standards* (Padrões Canadenses de Ampla Escala) (CWS) para dioxina, dados da indústria de cimento indicaram que todas as emissões de dioxinas e furanos estão abaixo de  $0,08 \text{ ng/m}^3$ , com uma exceção. Na presente data,  $0,08 \text{ ng/m}^3$  é o limite de emissão mais baixo estabelecido pela CWS com base na tecnologia disponível e viabilidade (CCME, 2003).

#### 6.1.4 DINAMARCA

Na Dinamarca, o cimento é produzido somente por uma fábrica, que opera com sete fornos dos quais três, inclusive o maior, são usados para cimento cinza e o restante para cimento branco. As matérias-primas para o cimento cinza são areia, calcário e cinzas voantes de termelétricas, enquanto calcário, areia, caulim e catalisadores gastos são usados para o cimento branco (*Danish Environmental Protection Agency – Agência de Proteção Ambiental da Dinamarca, 2003*).

O maior forno usa como combustível uma mistura de coque de petróleo, carvão e resíduos industriais, incluindo plástico (não PVC) e lodos da indústria de papel. Carne e alimento de osso têm sido empregados atualmente como combustível alternativo para o forno. Resíduo contendo mais de 0,1% de cloro não é aceito. As emissões atmosféricas desse forno são limpas em um precipitador eletrostático a  $130^\circ\text{C}$  antes de serem direcionadas para a chaminé. Carvão e óleo aquecem os outros fornos de cimento cinza, e os gases de saída são limpos por um precipitador eletrostático a cerca de  $250^\circ\text{C}$ . As emissões atmosféricas dos quatro fornos utilizados para o cimento branco são limpas primeiro em um precipitador eletrostático a cerca de  $300^\circ\text{C}$  e depois por um lavador de gases. Aproximadamente 2,6 milhões de toneladas de cimento foram produzidas em 2001. No forno maior foram produzidos, aproximadamente, 1,7 milhão de toneladas de cimento com uma vazão equivalente de ar de 3150 a 3500 milhões  $\text{Nm}^3/\text{ano}$ . Nos outros fornos foram produzidos, aproximadamente, 0,9 milhão de toneladas de cimento com corrente de ar em torno de 3200 milhões de  $\text{Nm}^3/\text{ano}$  e uma descarga de água limpa do lavador de gases de aproximadamente  $400.000 \text{ m}^3$  de água/ano. O material particulado do precipitador eletrostático é reciclado dentro do forno maior. A água do lavador de gases é filtrada e o conteúdo de sólidos utilizado para a produção de gesso (*Danish Environmental Protection Agency, 2003*).

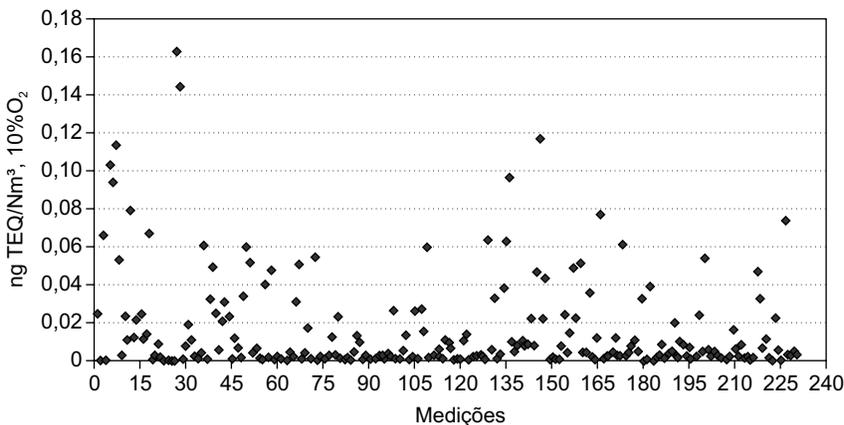
Medições de emissões de dioxina para o ar do forno maior mostraram valores menores que  $0,6\text{-}2,7 \text{ pg I-TEQ/Nm}^3$ , igualando a uma emissão de  $0\text{-}9,5 \text{ mg I-TEQ/ano}$ . Os gráficos refletem operação normal e, assim, deveriam ser representativos de 98 a 99% do tempo total de produção. Em 2001, uma nova medição foi realizada no mesmo forno. A amostra foi feita durante a utilização de carne e alimento de osso como parte do combustível. A medição resultou em uma emissão de  $0,035 \text{ ng I-TEQ/m}^3$  ou  $0,0001 \text{ mg I-TEQ/ton}$  produzida. A emissão anual calculada com base nessa medição é de aproximadamente  $167 \text{ mg I-TEQ/ano}$ , e isto indicou que as emissões de dioxinas cresceram quando carne e alimento de osso foram utilizados como for-

ma de combustível alternativo na produção de cimento. Essa conclusão, entretanto, não é definitiva, já que somente uma medição foi tomada – outras condições podem ter influenciado os resultados (*Danish Environmental Protection Agency, 2003*).

Em 1995, uma medição feita em um dos fornos menores mostrou uma emissão de dioxina de 0,15 ng N-TEQ/m<sup>3</sup>, o que significa uma emissão anual de 162 mg N-TEQ/ano. O fator de emissão é de aproximadamente 0,0005 mg N-TEQ/tonelada. Não houve nenhuma medição nesse forno desde 1995. Nenhuma medição tem sido realizada nos outros fornos e na água de lavador de gases. Assume-se que a melhor estimativa possível pode basear-se em medições da própria companhia, embora somente uma medição tenha sido feita em um dos fornos pequenos antes de 1995. Utilizando o valor dessa medição a uma produção de 0,9 milhão de toneladas nos fornos pequenos e um fator de emissão de 0,00001 mg I-TEQ/ton para 1,7 milhão de toneladas produzidas no forno maior, o total anual de emissões é estimado dentro do intervalo de 156 a 1401 mg I-TEQ/ano. Esse intervalo é calculado assumindo um fator de incerteza de mais ou menos três. A melhor estimativa é de 467 mg I-TEQ/ano (*Danish Environmental Protection Agency, 2003*).

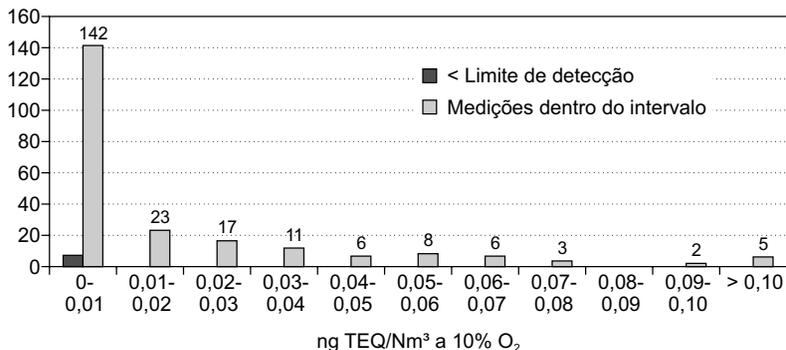
### 6.1.5 EUROPA

Em uma pesquisa realizada pela Associação Europeia de Cimento – CEMBUREAU (van Loo, 2004), foram apresentadas 230 medições de PCDD/F de 110 cimenteiras e 11 países europeus. Os países cobertos foram Bélgica, República Tcheca, Dinamarca, França, Alemanha, Hungria, Itália, Noruega, Espanha, Holanda e o Reino Unido. As medições foram realizadas em condições-padrão (gás seco, 273 K, 101,3 kPa e 10% de O<sub>2</sub>) e mostraram que a concentração média foi de 0,017 ng I-TEQ para todas as medições. As concentrações mais baixas e mais altas medidas foram de menos de 0,001 e 0,163 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>, respectivamente (veja a Figura 18).



**Figura 18** Representação de 230 medições em 110 fornos e 11 países europeus.

A distribuição das concentrações das 230 medições é apresentada na Figura 19 e mostra que 98% dos fornos medidos têm uma concentração de PCDD/F dos gases de exaustão abaixo de 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> e que a maioria dos fornos tem emissões mais baixas que 0,01 ng TEQ/m<sup>3</sup>.



**Figura 19** Distribuição de concentrações das 230 medições em 110 fornos e 11 países europeus.

### 6.1.6 ALEMANHA

A Alemanha é provavelmente o país da Europa que tem feito a maior parte das medições de PCDD/F na indústria de cimento. Em 2001, 38 companhias de cimento produziram aproximadamente 32 milhões de toneladas de cimento em 64 fábricas. A maioria do clínquer de cimento é produzida em fornos secos com pré-aquecedores e pré-calcinadores (Tabela 5) (VDZ, 2002).

**Tabela 5** Tipos de processos e capacidade na Alemanha de 2000 a 2002 (VDZ, 2002).

	Como em 01/01/2000			Como em 01/01/2001			Como em 01/01/2002		
	Número	Capacidade		Número	Capacidade		Número	Capacidade	
		t/d	%		t/d	%		t/d	%
Fornos com pré-aquecedores ciclones	46	112.500	84,8	45	112.550	85,5	46	116.550	88,4
Fornos com pré-aquecedores de grade	19	17.970	13,5	19	17.970	13,6	16	14.070	10,7
Fornos secos	1	1.050	0,8	-	-	-	-	-	-
Fornos de eixo	8	1.200	0,9	8	1.200	0,9	8	1.200	0,9
<b>Total</b>	<b>74</b>	<b>132.720</b>	<b>100</b>	<b>72</b>	<b>131.720</b>	<b>100</b>	<b>70</b>	<b>131.820</b>	<b>100</b>
Média da capacidade do forno em t/d	Fornos rotatórios	1.993		Fornos rotatórios	2.039		Fornos rotatórios	2.106	
	Fornos de eixo	150		Fornos de eixo	150		Fornos de eixo	150	
Produção de Clínquer (ano)		(1999)			(2000)			(2001)	
Milhões t/ano		27,7			27,7			24,5	
% de utilização		65			65			58	

O uso de combustível tradicional de carvão e lignito<sup>12</sup> está diminuindo nas indústrias de cimento da Alemanha e é cada vez mais substituído por diferentes tipos de combustíveis alternativos conforme mostra a Tabela 6 (VDZ, 2002).

12. NT: O lignito é um tipo de carvão fóssil com elevado teor de carbono em sua constituição, de ocorrência relativamente comum na Alemanha.

**Tabela 6** Tipos de combustível e consumo de energia na Alemanha de 2000 a 2002 (VDZ, 2002).

Combustível	1999	2000	2001
	milhões de GJ/ano	milhões de GJ/ano	milhões de GJ/ano
Carvão	29,4	31,4	21,8
Lignite	32,1	30,1	28,0
Coque de petróleo	9,7	8,4	7,6
Óleo combustível pesado	5,9	1,9	3,4
Óleo combustível EL	0,3	0,3	0,3
Gás natural e outros gases	0,6	0,7	0,4
Outros combustíveis fósseis	0,9	1,0	1,1
Total de combustíveis fósseis	78,9	73,8	62,6
Total de combustíveis alternativos	23,4	25,5	24,2
Total de energia térmica consumida	102,3	99,3	89,8

A substituição do combustível fóssil por combustíveis de resíduos aumentou de 23% em 1999 para aproximadamente 35% em 2002.

**Tabela 7** Tipos de combustíveis alternativos utilizados na Alemanha em 2001 (VDZ, 2002).

Combustível alternativo	1.000 t/a	MJ/kg
Pneus	237	26
Resíduo de óleo	128	33
Frações de resíduos industriais e comerciais		
– Polpa, papel e papelão	84	17
– Plásticos	67	21
– Embalagens	12	22
– Resíduos de Indústrias têxteis	5	21
– Outros	250	21
Alimentos, osso animal e gordura animal	245	19
Mistura de frações de resíduo urbano	102	15
Sucata de madeira	72	13
Solventes	33	24
Terra de enchimento	29	11
Outros como	8	13
– lama de óleo		
– resíduos de destilação orgânica		

### 6.1.6.1 Resultados de PCDD/F antes de 1996

A *Verein Deutscher Zementwerke* (VDZ) relatou dados de PCDD/F de mais de 150 medições únicas de emissões em fornos de cimento da Alemanha durante o período de 1989 a 1996 (Schneider, 1996). As medições abrangeram 16 diferentes fornos secos de pré-aquecedor, ou seja, fornos pré-aquecedores suspensos e fornos Lepol, todos equipados com PE para despoeiramento.

Todas as amostras foram coletadas utilizando o método de amostragem de filtro/resfriador de acordo com a norma VDI (1996). Os pontos de amostragem foram sempre a jusante do ECPar, no trecho limpo (despoierado) do fluxo de gás. O tempo de amostragem foi de cerca de seis horas, e 20 a 25 m<sup>3</sup> de gás de combustão foram extraídos da chaminé. Durante a amostragem, os fornos estavam em um modo de operação representativo, ou seja, a farinha crua alimentada foi de no mínimo 70% da capacidade do forno. Combustíveis secundários como óleos usados, minerais de processos de refino e filtração, pneus de carro usados ou resíduos derivados de combustíveis foram empregados em alguns fornos. Em alguns casos, matéria-prima secundária substituta, como, por exemplo, cinzas volantes ou areia, foi usada como ingrediente corretivo.

A concentração média foi de 0,02 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> a 11% de O<sub>2</sub>. Nenhuma diferença significativa foi indicada pelos tipos de combustíveis que eram queimados. A temperatura do gás no PE variou tipicamente no intervalo de 95°C a 205°C (forno pré-aquecedor suspenso) e 120°C a 150°C (fornos Lepol), e não houve nenhuma indicação de correlação da temperatura com as concentrações de PCDD/F na chaminé. Verificações detalhadas também mostraram que o teor de oxigênio, bem como as concentrações de particulados em chaminés, não se correlaciona com as concentrações de emissões relatadas.

### 6.1.6.2 Resultados de PCDD/F para 2001

No relatório da VDZ, “Dados Ambientais das Indústrias Cimenteiras Alemãs de 2001”, 106 medições de PCDD/F de 37 fornos foram relatadas. Todos os valores ficaram abaixo de 0,065 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> a 11% de O<sub>2</sub>. Em sete casos nenhum PCDD/F foi detectado.

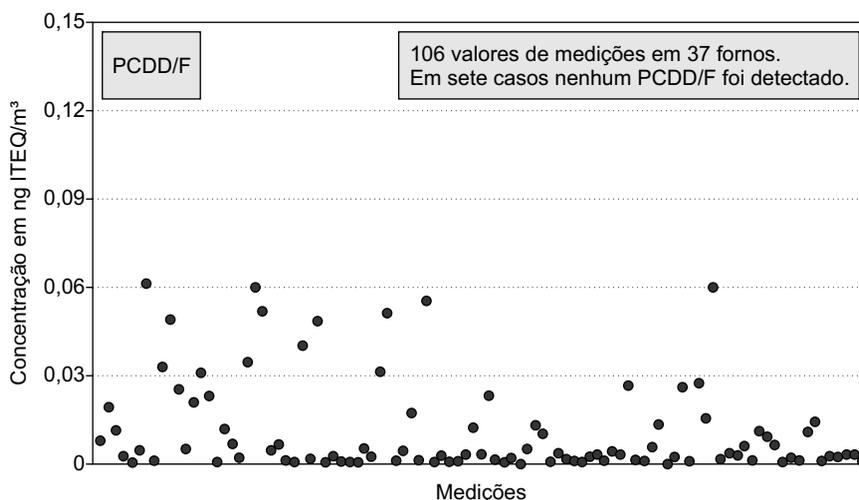


Figura 20 Níveis de PCDD/F em 37 fornos de cimento da Alemanha em 2001 (VDZ, 2002).

Um resumo de todas as emissões de PCDD/F das cimenteiras alemãs durante o período de 1999 a 2002 está representado na Figura 21 (VDZ, 2003). A substituição de combustível fóssil por combustível de resíduos cresceu nesse período de 23% (1999) para próximo de 35% (2002). Parece não haver impactos do uso de combustíveis alternativos nas emissões de PCDD/F.

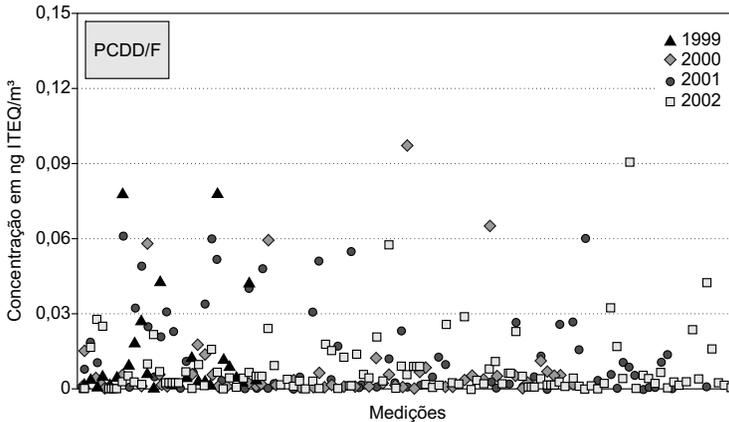


Figura 21 Emissões de PCDD/F nas cimenteiras da Alemanha entre 1999 e 2002.

### 6.1.6.3 Resultados de PCB para 2001

No relatório da VDZ, “Dados Ambientais das Indústrias de Cimento da Alemanha em 2001”, 40 medições de PCB em 13 fornos são relatadas. Todos os valores estão abaixo de  $0,40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; em nove casos nenhum PCB foi detectado.

Um resumo de todas as emissões de PCB de fornos de cimento da Alemanha feitas no período de 1999 a 2002 está representado na Figura 22 (VDZ, 2002). Apparentemente, não há impacto do uso de combustíveis alternativos para as emissões de PCBs.

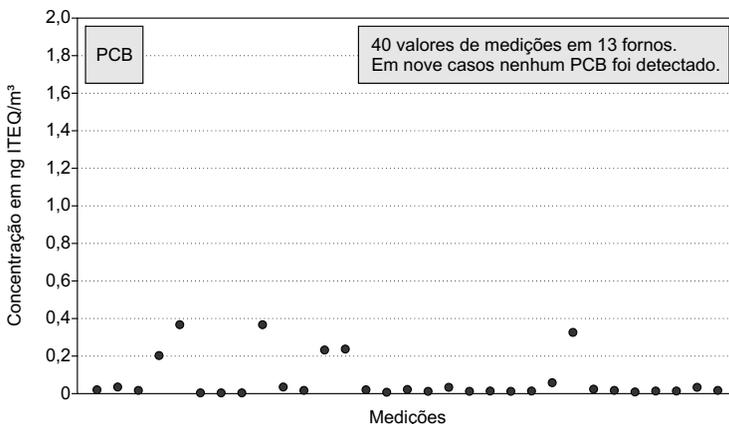


Figura 22 Níveis de PCB em 13 fornos de cimento da Alemanha em 2001 (VDZ, 2002).

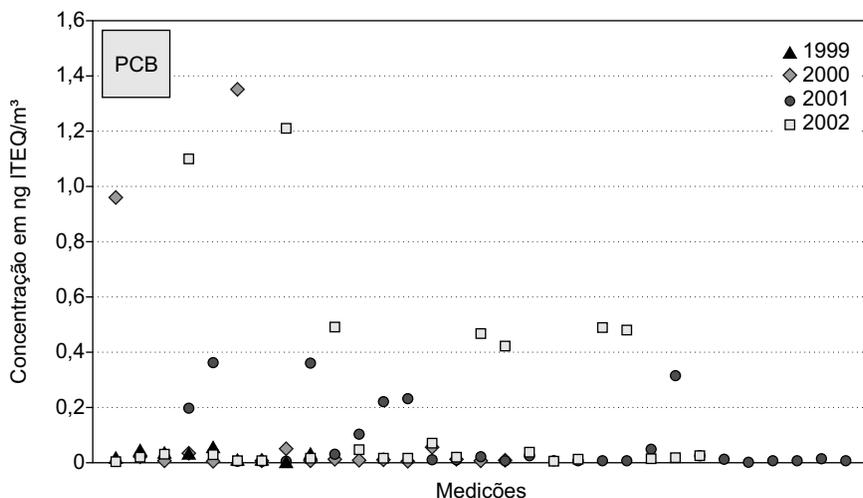


Figura 23 Emissões de PCB de fornos de cimento alemães entre 1999 e 2002.

### 6.1.7 JAPÃO

O Ministério do Meio Ambiente do Japão reuniu o inventário de emissões de dioxinas do Japão de 1997 a 2003. As emissões de dioxinas decresceram a cada ano 95% entre 1997 e 2003 (Japan Ministry of Environment – Ministério do Meio Ambiente do Japão, 2004).

Em 2003, aproximadamente 78 milhões de toneladas de clínquer foram produzidas em um total de 62 fornos via seca com pré-aquecedores no Japão (Sakai, 2003). Cinquenta e quatro medições realizadas em 2000 mostraram que todos os fornos do Japão estavam abaixo de 0,0941 ng TEQ/m<sup>3</sup>; 53 medições em 2001 mostraram que todos os fornos estavam abaixo de 0,126 ng TEQ/m<sup>3</sup>; e 57 medições realizadas em 2002, que todos os fornos estavam abaixo de 0,096 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> a 11% O<sub>2</sub> (Japan Ministry of Environment, 2003). A indústria de cimento japonesa utiliza ampla escala de combustíveis e matérias-primas alternativos.

### 6.1.8 POLÔNIA

Em uma tentativa de investigar se o coprocessamento de resíduos perigosos inorgânicos e orgânicos influenciam as emissões de PCDD/F das indústrias de cimento da Polônia, Dudzinska et al. efetuaram um teste em 1998. Não havia nenhum detalhe sobre o tipo de processo, condições de operação ou composição dos resíduos usados no teste. O artigo argumenta que as fábricas de cimento polonesas estão usando principalmente carvão com alto teor de enxofre como combustível e que este provavelmente altera a formação de PCDD/F. Os resíduos introduzidos durante o teste consistiram em 10% de “resíduos inorgânicos” de processos de acabamento de peças metálicas contendo 0,08% de cobre (acredita-se ser um catalisador crucial na formação de PCDD/F) e 10% de “resíduos orgânicos” sem

cobre. O forno foi operado com 6% de oxigênio, e as emissões de PCDD/F foram de 0,0515 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> com apenas carvão e de 0,0819 e 0,0698 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> quando alimentados com resíduos inorgânicos e orgânicos, respectivamente.

Em outro teste polonês relatado por Stobiecki et al. (2003), diferentes misturas de 12 pesticidas obsoletos (*DDT*, lindano, metoxicloro, fenitrothion, fenthion, endosulfan, diclorobenzeno, esfenvalerate, deltametrina e carbosulfan) foram introduzidos no forno de cimento (nenhum detalhe acerca do tipo de processo ou condições de operação) em um período de três dias. As diferentes combinações de pesticidas foram misturadas em três lotes com óleo de aquecimento leve; o conteúdo de pesticidas representou 11,5%, 29,4% e 30,5% das misturas de combustíveis alternativos, respectivamente. As misturas foram alimentadas ao queimador principal junto com o carvão em uma taxa de introdução de aproximadamente 400 kg/h. Nenhum dos pesticidas foi detectado nos gases de saída, e as emissões de PCDD/F foram de 0,009 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> com apenas carvão e 0,015, 0,053 e 0,068 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> quando alimentados com as três misturas de combustíveis alternativos com pesticidas, respectivamente.

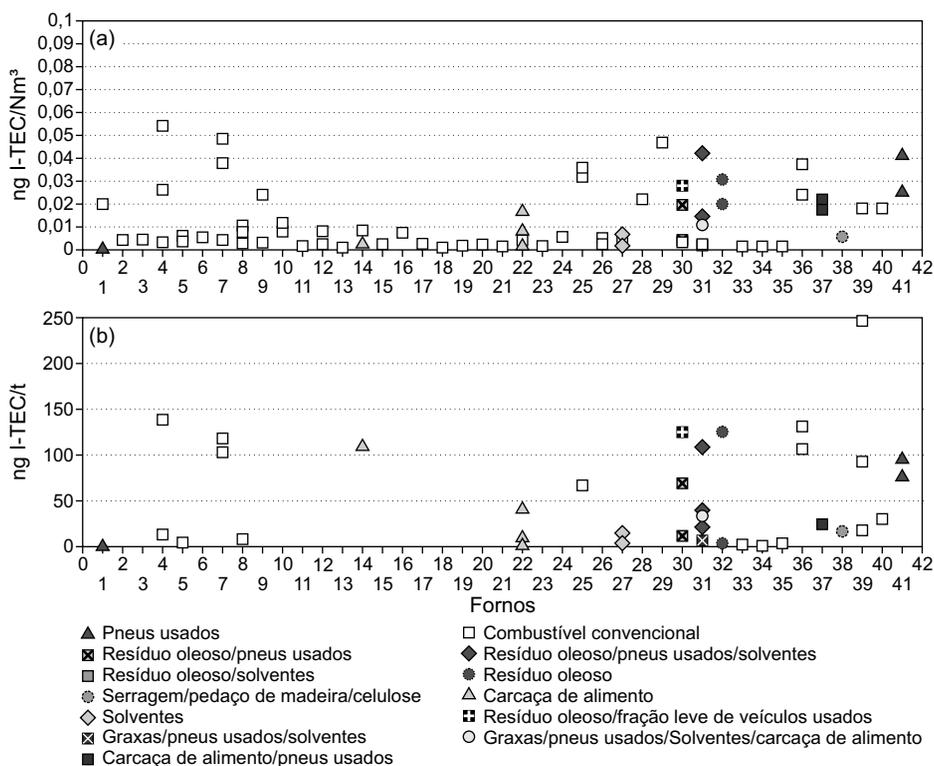
### 6.1.9 ESPANHA

Na primeira fase do inventário de PCDD/F da Espanha, 20 fornos de cimento (18 de processo seco e 2 de processo úmido, ou seja, 40% das indústrias de cimento da Espanha) foram medidos para emissões de PCDD/F em condições normais de operação (Fabrellas et al., 2002). O valor médio de emissão foi de 0,00695 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>, e o fator médio de emissão foi de 0,014464 µg I-TEQ/ton de cimento. No ano 2000, a Espanha tinha 36 fábricas de cimento com 58 fornos – 6 de processos úmidos, 4 semissecos e 48 secos. A indústria produziu 32 milhões de toneladas de clínquer e contribuiu com um total estimado de 0,578 g I-TEQ em 2001 (Fabrellas et al., 2002).

No período de 2000 a 2003, 89 amostras de 41 fornos foram coletadas, representando 69,5% da indústria. Fora dos combustíveis convencionais (coque de petróleo e carvão), o uso de resíduos derivados de materiais como óleo residual, pneus, misturas líquidas orgânicas, plásticos, lodos de estações de tratamento de esgoto ou pó de serragem está ganhando importância entre os produtores de cimento (Fabrellas et al., 2004). Em 2002, a produção chegou a 40,2 milhões de toneladas de produto final. Atualmente, o setor compreende 36 fábricas pertencentes a 21 companhias diferentes. Coque de petróleo (88%), carvão (8%) e gás (menos de 5%) são os combustíveis predominantes. Das 89 amostras, 58 foram retiradas enquanto utilizavam-se combustíveis convencionais e 31 quando combustíveis alternativos eram empregados. Os resultados estão apresentados na Figura 24.

Nenhuma evidência de emissões maiores de PCDD/F foi encontrada quando se utilizaram combustíveis alternativos (Fabrellas et al., 2004). Considerando cifras

de produção anual de 30 e 40 milhões de toneladas de clínquer e cimento, respectivamente (dados do ano de 2002), as emissões anuais obtidas foram de 1,07 g I-TEQ/ano. Embora superior à verificada em 2002, 0,578 g I-TEQ/ano (Fabrellas et al., 2002), deve ser considerada como mais representativa, já que várias instalações cresceram substancialmente. Comparado com outros países europeus com cifras de produção similares, Alemanha 4,88 g I-TEQ/ano e Reino Unido 1,71 g I-TEQ/ano, o valor espanhol é entre 1,7 e 4,9 vezes menor (Fabrellas et al., 2004).



**Figura 24** (a) Emissões de PCDD/F (ng I-TEQ/Nm³) e (b) fator de emissão (ng I-TEQ/t de clínquer) (Fabrellas et al., 2004).

Fatores de emissão por tonelada de clínquer e cimento foram também calculados; as médias dos valores são de 36,53 e 28,82 ng I-TEQ/tonelada, respectivamente. Os fatores de emissão estão na parte b da figura anterior. Não foram registrados valores maiores para plantas coprocessando materiais residuais. Os autores do relatório consideram “o setor de produção de cimento como uma fonte não relevante de PCDD/F na Espanha” e que “não há evidência de emissões de PCDD/F superiores quando materiais derivados de resíduos são incorporados no forno de clínquer como combustíveis alternativos” (Fabrellas et al., 2004).

### 6.1.10 TAILÂNDIA

Em 1997, o Departamento de Controle de Poluição (DCP) do Ministério de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente do Governo da Tailândia iniciou um programa de dioxina que incluía um inventário de emissões de PCDD/Fs. Sete fábricas representando diferentes setores foram selecionadas para amostragem e análise de gases de chaminé e resíduos (líquidos, lodos e sólidos) (UNEP/IOMC,2001). Entre as instalações, uma planta de cimento de processo seco com dois fornos, com ou sem coprocessamento de resíduos líquidos perigosos e/ou pneus, foi selecionada para amostragem.

**Tabela 8** Emissões de cimenteiras medidas na Tailândia.

Forno de cimento/medição	Substituição de combustível	Concentração de PCDD/F em ng I-TEQ/m <sup>3</sup> a 11% de O <sub>2</sub>	Fator de emissão em µg I-TEQ/t de clínquer
<b>Valor médio do Forno 1 – sem introdução de combustível alternativo</b>	<b>Não</b>	<b>0,0105</b>	<b>0,017</b>
1	Não	0,018	
2	Não	0,009	
3	Não	0,005	
<b>Valor médio do Forno 1 – com introdução de pneus</b>	<b>Pneus</b>	<b>0,0029</b>	<b>0,005</b>
1	Pneus	0,004	
2	Pneus	0,003	
3	Pneus	0,001	
<b>Valor médio do Forno 2 – sem introdução de combustível alternativo</b>	<b>Não</b>	<b>0,0008</b>	<b>0,0010</b>
1	Não	0,0018	
2	Não	0,0004	
3	Não	0,0001	
<b>Valor médio do Forno 2 – com introdução de resíduo perigoso</b>	<b>Resíduo perigoso</b>	<b>0,0002</b>	<b>0,0003</b>
1	Resíduo perigoso	0,0001	
2	Resíduo perigoso	0,0001	
3	Resíduo perigoso	0,0006	

Detalhes do processo de produção e condições de operação não são mostrados no relatório, mas as medições de dioxina foram realizadas em ambos os fornos sob condições normais de operação e em carga completa (matérias-primas alimentadas ao forno A, 270 t/h, e forno B, 330 t/h) quando alimentados com uma mistura de lignito e coque de petróleo como combustível primário e secundário, e com resíduos de pneus (forno A) ou resíduos perigosos líquidos (óleos residuais e solventes contaminados no forno B) para substituir certa porcentagem do combustível secundário no calcinador na zona de alta temperatura.

Toda a amostragem de chaminé foi realizada em observação a EN 1948 e VDI 2066. As concentrações medidas foram todas abaixo de 0,02 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> e tão baixas quanto 0,0001 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>; os valores médios foram de 0,0105 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> e

0,0008 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> para as condições de operação normais e de 0,003 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> e 0,0002 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> para os testes realizados com combustíveis secundários substitutos, respectivamente. A sentença a seguir foi extraída do relatório: “2,3,7,8-Cl<sub>4</sub>DD não foi detectada em nenhuma das amostras, e os resultados revelam claramente que a adição de pneus e/ou resíduos perigosos líquidos não afetou os resultados de emissões...”. Os fatores de emissão subsequentes quando os resíduos são alimentados foram de aproximadamente um terço do caso sem resíduos.

As instalações industriais pesquisadas no inventário tailandês exibiram amplo espectro de atividades diferentes, e as concentrações de PCDD/F oscilaram em três ordens de magnitude; o forno de cimento foi o mais baixo e um incinerador de resíduos de um hospital, o mais alto, com 33,8 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>, ou seja, 113.000 vezes mais (UNEP/IOMC, 2001).

### 6.1.11 REINO UNIDO

Um inventário melhorado de emissões atmosféricas do Reino Unido para PCDD/F e PCB foi apresentado por Alcock et al. em 1999. O inventário também pesquisou cinco fábricas de cimento. Quatorze medições foram realizadas e cobriram o intervalo de 0,012 a 0,423 ng N-TEQ/m<sup>3</sup> a 11% de O<sub>2</sub>.

**Tabela 9** PCB (ng TEQ/m<sup>3</sup>) de uma planta de cimento do Reino Unido que utiliza combustíveis alternativos (resíduos).

Congênera	TEQ	Dia 1	Dia 2	Dia 3
<b>Sem orto-PCB</b>				
<b>PCB 77</b>	0,0005	0,0003	0,0005	0,0002
<b>PCB 126</b>	0,1	0,019	0,023	0,012
<b>PCB 169</b>	0,01	Nd	Nd	Nd
<b>Mono-orto-PCB</b>				
<b>PCB 105</b>	0,0001	0,00007	0,00007	0,00006
<b>PCB 114</b>	0,0005	Nd	Nd	Nd
<b>PCB 118</b>	0,0001	0,0004	0,0002	0,0002
<b>PCB123</b>	0,0001	0,00003	0,0000	0,00000
<b>PCB 156</b>	0,0005	0,0015	0,0006	0,0005
<b>PCB 157</b>	0,0005	0,0002	0,00009	0,00008
<b>PCB 167</b>	0,00005	0,00005	0,00002	0,00002
<b>PCB 189</b>	0,0001	0,00007	Nd	Nd
<b>PCB Σ TEQ</b>		0,025	0,024	0,013
<b>PCDD/F Σ TEQ</b>		0,017	0,040	0,018
<b>% da Σ TEQ atribuída a PCBs</b>		60	38	42

O estudo não revela nenhuma informação sobre o tipo do processo de produção de cimento, dispositivos de controle de poluição atmosférica, condições de operação ou fontes de combustíveis. Com base nas 14 medições estima-se que a indústria de cimento do Reino Unido contribuía com 0,29 a 10,4 gramas TEQ por ano, o que constitui 0,04 a 4,7% do total de emissões do Reino Unido.

O estudo também inclui amostragem e análises de PCBs de um forno de cimento. As dioxinas parecidas com PCBs são aquelas com a maior significância toxicológica. As medições de três dias foram geradas durante um teste de queima com combustível líquido substituto (veja a Tabela 9).

O intervalo nas emissões medidas de TEQ para PCBs foi pequeno (0,013 a 0,025 ng/m<sup>3</sup>), sugerindo um método de amostragem consistente e um processo estável. O PCB 126, o PCB 77 e o PCB 156 foram os que mais contribuíram para a  $\Sigma$  TEQ-PCB, contabilizando entre 80 e 96% da  $\Sigma$  PCB.

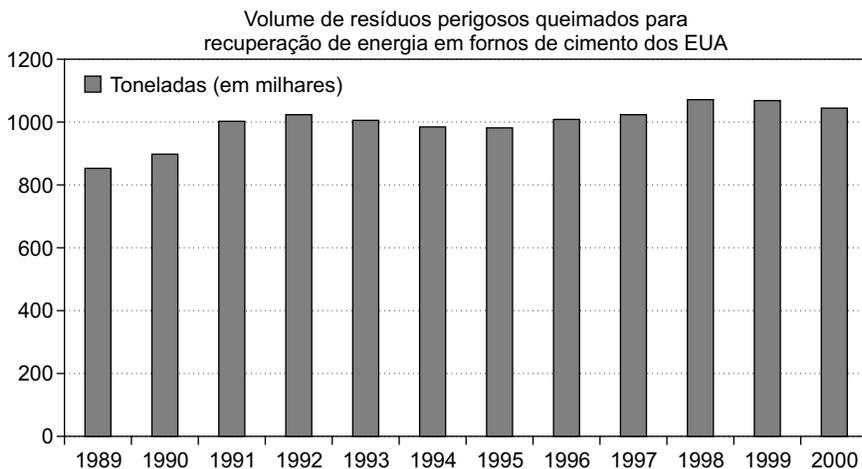
### 6.1.12 EUA

Estima-se que a produção de clínquer do cimento Portland nos Estados Unidos tenha sido de 75,2 milhões de toneladas em 2000 (PCA, 2001), e 15 fábricas de cimento utilizaram resíduos perigosos como co-combustível, representando cerca de 15% de todas as fábricas (CKRC, 2005). Resíduos orgânicos perigosos usados nos EUA incluem diversas substâncias, como óleos residuais, solventes orgânicos vencidos, lodos de indústrias de tintas e revestimentos, resíduos de tintas e revestimentos de montadoras de automóveis e caminhões e lodos de refinarias de petróleo (Greer et al., 1992). Os valores caloríficos desses combustíveis são comparáveis aos do carvão.

Os operadores de fornos de cimento dos EUA começaram a recuperar energia de materiais de resíduos orgânicos bem antes de 1974. A prática se tornou comum em 1987, e desde 1991 as cimenteiras do EUA têm usado aproximadamente 1.000.000 toneladas por ano de resíduos perigosos como combustíveis. Alguns dos fornos dos EUA têm permissão para substituir até 100% de seu combustível convencional por combustíveis derivados de resíduos (CKRC, 2002). Os testes de queima têm consistentemente mostrado que Eficiências de Destruição e Remoção de 99,99% a 99,9999% podem ser alcançadas para resíduos orgânicos muito estáveis, incluindo componentes clorados em fornos de cimento (Greer et al., 1992). Outros tipos de combustíveis suplementares comumente usados incluem gás natural, óleo combustível, pneus de automóveis, óleo de motor usado, serragem e pedaços de aparas de madeiras.

Os testes de queima nos EUA são usualmente projetados para determinar quão efetivamente um forno é capaz de operar sob piores condições e de cumprir três grandes exigências quanto ao desempenho da combustão, das quais a EDR é a mais importante. Os Principais Compostos Orgânicos Perigosos (PCOPs) devem ser destruídos e/ou removidos no fluxo de resíduos com uma EDR de 99,99% ou

melhor; PCDD/Fs e resíduos de PCBs devem alcançar uma EDR de 99,9999%. O outro requisito envolve emissões de particulados e cloreto de hidrogênio gasoso (Federal Register, 1999). As condições de operação selecionadas para os testes de queima devem representar o caso de piores condições para estabelecer os limites máximos em que o forno deveria ser permitido a operar. As condições tipicamente incluem alta taxa de alimentação de combustíveis, altas concentrações para todos os PCOPs, nível mínimo de O<sub>2</sub> nos gases de chaminé, baixa temperatura de combustão, alta temperatura no DCPA, etc. (Niessen, 1995).



**Figura 25** Volumes de resíduos perigosos usados em fornos de cimento nos EUA (1989 a 2000).

As cimenteiras nos EUA que coprocessam resíduos perigosos devem operar de acordo com a rigorosa e abrangente regulamentação da US EPA (Federal Register, 2002a; 2002b). A US EPA e a indústria de cimento têm feito inúmeros estudos para pesquisar a potencial influência do coprocessamento de resíduos perigosos nas emissões provenientes de fornos de cimento. Os resultados detalhados desses estudos estão disponíveis publicamente em bases de dados que descrevem o desempenho ambiental. Exemplos podem ser encontrados na base de dados “*Sources of Environmental Releases of Dioxin-like Compounds in the United States*” (“Fontes de Liberações ao Meio Ambiente de Compostos Similares às Dioxinas nos Estados Unidos”), desenvolvida pelo EPAs Office of Research and Development (ORD) (Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento da EPA) para ser um repositório de determinados dados de emissões de PCDD/F clorados de todas as fontes conhecidas nos EUA (EPA, 2001).

Dados de emissões de PCDD/F de testes realizados entre 1989 e 1996 foram obtidos para 16 cimenteiras queimando resíduos perigosos e 15 cimenteiras queimando resíduos não-perigosos (EPA, 1996e). Dados mais recentes de emissões de PCDD/F também foram obtidos de testes conduzidos em 2000 em três cimenteiras com queima de resíduos perigosos (EPA, 2002) e de testes feitos em junho e julho

de 1999 em uma fábrica com queima de resíduos não perigosos (Bell, 1999). De acordo com a EPA (2005b): *“A maior parte dos dados de emissões de chaminés provenientes de fornos de cimento com queima de resíduos perigosos foi tomada durante testes de queima, e podem ter sido superestimadas as emissões de PCDD/F que a maioria dos fornos alcança durante operações normais. Dados de emissões de chaminés de cimenteiras com queima de resíduos não-perigosos foram obtidos durante os testes em operação normal”*.

De acordo com Chadbourne (1997), a US EPA publicou os resultados dos testes de PCDD/F das cimenteiras em maio de 1994, a 7% de O<sub>2</sub>; os cinco mais baixos foram inferiores a 0,02 ng TEQ/m<sup>3</sup> a 7% de O<sub>2</sub>. A US EPA sugeriu, já em 1994, que os PCDD/F de fornos de cimento poderiam ser controlados por uma combinação de baixa temperatura no DCPA, baixo monóxido de carbono e elevado oxigênio (EPA, 1994d). Resultados posteriores têm mostrado que níveis de monóxido de carbono e oxigênio são relativamente pouco importantes (Chadbourne, 1997).

A EPA continuou a desenvolver sua base de dados como parte da proposta de 1996 de *“Maximum Achievable Control Technology”* (Máxima Tecnologia de Controle Alcançável) (MACT), padrões para queimadores de resíduos perigosos (QRPs) (Federal Register, 1997). A base de dados de 1996 contém informações de fábricas em três categorias de fontes que queimam resíduos perigosos, incluindo 40 cimenteiras (teste múltiplo). A base contém dados de emissões de gases de chaminé [incluindo dados de metais, cloro, material particulado, dioxinas e furanos clorados, monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC)], dados de operação de processo (incluindo resíduos, combustível, e composição e taxa de alimentação de matérias-primas) e projeto e dados operacionais dos equipamentos da fábrica (incluindo combustores e dispositivos de controle de poluição atmosférica, temperaturas, pressões, etc.). A base de dados tem sido revisada, atualizada e utilizada para desenvolver padrões MACT revisados (Federal Register, 1999). A atual base de dados contém resultados de testes para inúmeros fornos de cimento com várias campanhas de testes para os anos de 1992, 1995 e 1998 (Federal Register, 2002c).

A partir de testes em fornos com resíduos não-perigosos (RNP), com combustíveis de RNP em fornos que normalmente queimam resíduos perigosos (RP), e sob o caso de piores condições para fornos que queimam RP, a US EPA concluiu em 1998 que: *“Baseado nos resultados de testes para ambos os fornos de RNP e RP, o fator predominante que afeta as emissões de PCDD/F é a temperatura dos gases na entrada do DCPA. As emissões de PCDD/F mais altas (próximas de 40 ng TEQ/m<sup>3</sup>) ocorreram nas maiores temperaturas de gás (entre 260°C e 370°C), enquanto as menores emissões (próximas de 0,02 ng TEQ/m<sup>3</sup>) ocorreram a baixas temperaturas (a aproximadamente 100°C)”* (Federal Register, 1998). Dados de testes de 14 fornos de RNP sob diferentes condições de teste estão presentes na Figura 26. As temperaturas de chaminés são apresentadas já que os dados de temperatura da entrada do DCPA não são tipicamente registrados durante os testes de emissões de chaminés (as temperaturas de chaminés serão menores que as temperaturas de entrada do DCPA).

Tipo de forno	Tipo de DCPA	Combustível do forno	Temp. média do gás (°F)	Média TEQ ng/dscm	Localização do forno
PA/PC	TF	Gás natural; testado da chaminé principal	183	0,011	Capital Aggregates - Santo Antonio TX
PC	TF	Carvão, pneus, papel/lama de fabricação de papel	220 -->	0,063	Calaveras Cement - Redding CA
PA/PC	TF	Gás natural; dentro do moinho de matéria	221	0,042	Ash Grove - Seattle WA (forno/ moinho em linha)
PA/PC	PE	Não relatado	226	0,00087	RMC Lonestar - Davenport CA
PC	TF	Carvão e pneus	233 -->	0,21	Calaveras Cement - Redding CA
PA/PC	TF	Gás natural; testado no by-pass da chaminé	299	0,054	Capital Aggregates - Santo Antonio TX
ÚMIDO	PE	Carvão	305	0,0024	Holham - Florence CO
ÚMIDO	PE	Carvão e gás natural	315	0,072	Ash Grove - Montana City MT
ÚMIDO	PE	Carvão	346 -->	0,37	Lehigh - Union Bridge MD
ÚMIDO	PE	Carvão e pneus	358 -->	1,2	Lehigh - Union Bridge MD
ÚMIDO	PE	Carvão/coque	366	0,032	Holham forno #1 - Holly Hill SC
SECO	TF	Carvão, gas, combustível derivado de pneu	396	0,0035	Riverside - Oro Grande CA
ÚMIDO	PE	Gás natural	397	0,02	Capital Aggregates - Santo Antonio TX
SECO	TF	Carvão e gás natural	403	0,0084	Riverside - Oro Grande CA
ÚMIDO	PE	Carvão	417	0,12	Lone Star - Greencastle CA
ÚMIDO	PE	Carvão/coque	418	0,04	Holnam forno #2 - Holly Hill SC
SECO	PE	Carvão, coque e pneus	450	0,074	Lone Star - Oglesby IL
ÚMIDO	PE	Carvão	482	0,55	Continental Cement - Hannibal MO
ÚMIDO	PE	Carvão	518	1	Holham - Clarsville MO

Abreviações

PA/PC = Pré-aquecedor/pré-calcinador – PE = Precipitador Eletrostático – PC = Pré-calcinador – TF = Tecido filtrante

**Figura 26** Média de emissões de TEQ de PCDD/F (a 7% de O<sub>2</sub>) e média das temperaturas de gás da chaminé para fornos de cimento de RNP testados sob condições de RNP (Federal Register, 1998).

A US EPA afirmou o seguinte no que diz respeito aos impactos da alimentação de resíduos perigosos em um forno de cimento (Federal Register, 1999):

*“Não obstante a nossa decisão de dividir a categoria de fonte de produção de cimento Portland com base no status de forno de queima de resíduos, consideramos ambos os dados da queima de resíduos perigosos em fornos de cimento e da queima de resíduos não-perigosos em fornos de cimento juntos porque ambos os conjuntos de dados apontados são adequadamente representativos para o comportamento e controle geral de dioxinas/furanos em qualquer um dos tipos de fornos. Essa similaridade baseia-se em nossos critérios técnicos de que a queima de resíduos perigosos não tem impacto sobre a formação de dioxinas/furanos: dioxinas/furanos são formados pós-combustão. A despeito dos pontos de dados de maiores emissões de dioxinas/furanos do MACT (ou seja, operação do dispositivo de controle menor que 200°C), as fontes de fornos de cimento queimando resíduos perigosos e não-perigosos variam pouco (0,28 versus 0,37 ng TEQ/m<sup>3</sup> respectivamente), é nossa sentença que dados de emissões adicionais, independentemente das condições de queima de resíduos perigosos, continuariam a apontar para um piso dentro do intervalo de 0,28 a 0,37 ng TEQ/m<sup>3</sup>. Essa abordagem assegura que os níveis do piso para a queima de resíduos perigosos em fornos de cimento baseiam-se na quantidade máxima de dados relevantes, garantindo assim que nossa sentença sobre qual o nível de piso alcançável seja tão abrangente quanto possível. Estimamos que aproximadamente 70% dos dados das condições de teste de resíduos perigosos queimados em fornos de cimento estão atualmente emitindo menos de 0,40 ng TEQ/m<sup>3</sup> (independentemente da temperatura de entrada para o dispositivo de controle de material particulado). Além disto, aproximadamente 50% de todos os dados das condições de testes são menores que 0,20 ng TEQ/m<sup>3</sup>”.*

Em 1999, a EPA concluiu que resíduos perigosos queimados em fornos de cimento não têm impacto sobre a formação de PCDD/F por serem formados após a combustão, provavelmente sendo exclusivo no DCPA. Em 2005, a US EPA trabalhava com a atualização do inventário de fontes e liberações ambientais de compostos semelhantes às dioxinas nos Estados Unidos (EPA, 2005b), e a seguinte declaração pode ser encontrada sobre a queima de resíduos perigosos em fornos de cimento:

*“Estes dados mostram que a média do fator de emissão para fornos que queimam resíduos perigosos é cerca de 90 vezes maior que para fornos que queimam resíduos não-perigosos. No entanto, deve-se notar que a média do fator de emissão para fornos que queimam resíduos perigosos foi obtida a partir de testes ‘próximos do pior caso’ para fornos que queimam resíduos*

*perigosos. Apesar de os fatores de emissão para os dois grupos de fornos diferirem substancialmente, os fatores de emissão para fornos individuais dos dois grupos sobrepõem-se. Portanto, outros aspectos como o projeto e a operação dos fornos – em particular, a temperatura do equipamento de DCPA – estão provavelmente afetando as emissões de PCDD/F. As tentativas anteriores de entender essas diferenças utilizando testes paramétricos dos fornos de cimento produziu resultados mistos. A EPA conduziu uma comparação limitada (EPA, 1997) de concentrações de gases de chaminé (ng TEQ/m<sup>3</sup>) entre fornos de cimento com queima de resíduos perigosos e para os que não queimam resíduos perigosos. Essas comparações foram feitas para 14 fornos de cimento. Com exceção do combustível sendo queimado, as condições de operação (por exemplo, temperatura do DCPA) foram as mesmas ou similares para cada conjunto de comparações. As condições de linha de base utilizaram carvão como único combustível primário. Os resultados dessas comparações encontraram:*

- ◆ *Sete fornos nos quais a linha de base (ou seja, nenhum combustível de resíduos perigosos) das concentrações de PCDD/F do gás de chaminé foi aproximadamente a mesma que para a queima de resíduos perigosos.*
- ◆ *Dois fornos nos quais a linha de base para as concentrações de PCDD/F I-TEQ dos gases de chaminé foi aproximadamente o dobro da de queima de resíduos perigosos.*
- ◆ *Cinco fornos nos quais a concentração de PCDD/F I-TEQ para gases de chaminé de resíduos perigosos foi substancialmente maior (3 a 29 vezes maior) que em condições de operação da linha de base.”*

Além disto, o relatório diz:

*“Dada a forte evidência empírica de que existem diferenças reais, a ORD decidiu classificar os fornos com queima de resíduos perigosos separadamente dos fornos com queima de resíduos não-perigosos para desenvolver um inventário de emissões de PCDD/F e subdividir a categoria de queima de resíduos perigosos em subcategorias pela temperatura de entrada no DCPA (ou seja, menores que 232°C e maiores que 232°C). Os dados de temperatura de entrada do DCPA estavam disponíveis para 88 corridas de testes em 14 fornos de cimento. O número de testes conduzidos em fornos individuais varia de 1 a 26.”*

É difícil explicar por que a EPA escolheu usar fatores de emissão calculados para estimar a emissão anual de diferentes categorias de fontes quando dados completos das emissões reais estão disponíveis em bases de dados. Também é difícil entender por que a EPA, em 2005, tratou os fornos de cimento com queima de resíduos perigosos diferentemente do que fizeram em 1999, especialmente quando

“evidências empíricas” parecem ter maior peso que as estatísticas. Além disto, “a maioria dos dados de emissões de gases de chaminés de cimenteiras com queima de resíduos perigosos foi retirada durante os testes de queima e poderiam superestimar as emissões de PCDD/F que muitos fornos alcançaram durante operações normais. Dados de emissões de chaminés de fornos com queima de resíduos não-perigosos foram obtidos de testes durante operações normais” (EPA, 2005b).

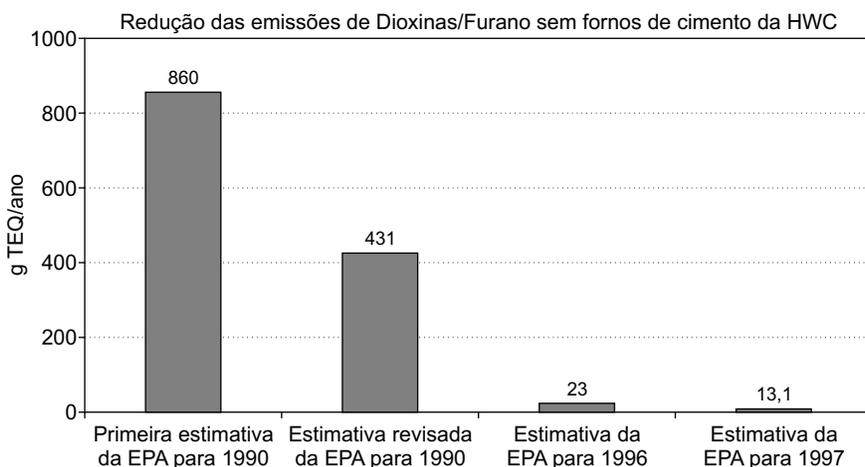
Quando se trata da confiança dos fatores de emissão utilizados nas atualizações do inventário, a US EPA afirma o seguinte (EPA, 2005b):

*“Os fatores de emissão TEQ são tidos com classificação de baixa confiança para todas as subcategorias em todos os anos. O fator de emissão para fornos com queima de resíduos não-perigosos foi tido como de baixa classificação porque esses dados de testes estavam disponíveis para somente 16 indústrias. As instalações testadas poderiam não ser representativas de emissões de PCDD/F de rotina de todos os fornos com queima de resíduos não-perigosos. Apesar de uma porcentagem maior de fornos com queima de resíduos perigosos (com dados de temperatura de DCPA relatados) ter sido testada, há grande incerteza se as emissões são representativas das operações normais porque os testes usaram procedimentos de queima e porque a grande maioria das instalações em operação reduziu as temperaturas de seu DCPA para abaixo de 232°C. Consequentemente, uma classificação de baixa confiança foi também atribuída aos fatores de emissão estimados para fornos com queima de resíduos perigosos.”*

São necessários uma boa visão geral e um completo entendimento do conteúdo de várias bases de dados disponíveis nos EUA. Mais de 750 medições podem ser encontradas em vários documentos e base de dados; alguns deles podem ser da mesma fonte (EPA, 2005b). Muitas medições também têm sido coletadas pela indústria cimenteira dos EUA, a qual tem conduzido testes abrangentes para investigar a origem específica das emissões de PCDD/F.

As primeiras publicações da US EPA superestimam as emissões de PCDD/F de cimenteiras que queimam resíduos perigosos para recuperação de energia. Por exemplo, em 1990, quando começou a desenvolver os padrões MACT para resíduos perigosos queimados em cimenteiras, a EPA estimou uma contribuição de 860 g TEQ/ano para esse setor. A *Cement Kiln Recycling Coalition* (Coalizão de Fornos de Cimento Recicladores) (CKRC), uma “associação” de indústrias de cimento, cooperou com a EPA para melhorar a precisão da base de dados de emissões e, como resultado, expôs numerosos erros. Depois de feitas as correções apropriadas para essa base de dados, a EPA revisou as emissões de PCDD/F da queima de resíduos perigosos em indústrias de cimento estimadas em 431 g TEQ/ano para 1990. Com base em suas pesquisas, a indústria também identificou oportunidades de redução de emissões e voluntariamente implementou modificações para realizar essas reduções.

Em 1996, a EPA revisou novamente suas estimativas de emissões de PCDD/F para resíduos perigosos queimados em cimenteiras para 23 g TEQ/ano. No regulamento MACT publicado em 30 de setembro de 1999, a EPA reconheceu a “*significativa redução nas emissões nacionais de dioxinas/furanos alcançada ao longo de vários anos pelas cimenteiras com queima de resíduos perigosos em virtude das modificações para melhoria das emissões*” e afirmou que “*as emissões nacionais de dioxinas/furanos de resíduos perigosos queimados em cimenteiras estimadas para 1997 decresceu em aproximadamente 97% desde 1990, de 431 g TEQ/ano para 13,1g TEQ/ano*” (Federal Register, 1999).



**Figura 27** Estimativas de contribuição de PCDD/F da US EPA para cimenteiras com coprocessamento de resíduos perigosos.

A Figura 27 mostra as contribuições estimadas pela EPA para cimenteiras com coprocessamento de resíduos perigosos nos EUA desde 1990 até 1997 e ilustra as incertezas introduzidas pela exclusiva utilização de fatores de emissão estimados. As emissões de PCDD/F provavelmente diminuirão mais ainda quando os resíduos perigosos queimados por cimenteiras respeitarem o novo Padrão Nacional de Emissões para Contaminantes Atmosféricos Perigosos Originados de Queimadoras de Resíduos Perigosos, agendado para promulgação em setembro de 2005 (EPA, 2005a).

### 6.1.12.1 Os Grandes Lagos

Em um projeto conjunto do Canadá e EUA de opções para a redução de PCDD/F, parte da Estratégia Binacional dos Grandes Lagos para Compostos Tóxicos (GLBTS, 2000), concluiu-se que a queima de resíduos perigosos em cimenteiras não parece influenciar a formação e emissão de PCDD/F. Chegou-se às seguintes conclusões sobre as contribuições de cimenteiras:

- I. “*Apesar de os estudos mostrarem inconsistências, os resultados indicam que as emissões de dioxinas de fornos de cimento são mais uma consequência*

*do processo de combustão do que do tipo de resíduo inserido e que a queima de resíduos perigosos em cimenteiras geralmente não tem impacto nas emissões de dioxinas/furanos.”*

- II. *“Em relação às cinzas do CRP (coprocessamento de resíduos perigosos) de cimenteiras (ou seja, particulados de cimenteiras), a indústria relatou que, como as instalações estão controlando as emissões de dioxinas de chaminés para prevenir a formação em primeiro lugar, esse tipo de estratégia também previne o acúmulo de dioxinas/furanos nas cinzas.”*
- III. *“O grupo de trabalho concordou que às cimenteiras deveria ser atribuída baixa prioridade GLBTS, com base no progresso nas reduções de emissões, atividades voluntárias pela indústria e gerenciamento adequado que entrará em vigor em relação aos particulados de fornos de cimento.”*

## 6.2 DADOS DE PCDD/F DE COMPANHIAS DE CIMENTO

Dados sobre medições reais são especificamente recolhidos para este estudo das companhias de cimento da CSI e de indústrias de cimento individuais. Os dados estão relatados como foram recebidos das diferentes companhias; algumas têm apresentado relatórios inteiros de laboratórios independentes, outras apenas figuras. Os dados têm sido recebidos em inúmeros relatórios ao longo dos últimos anos e não podem ser referidos individualmente. A coordenação ambiental de cada empresa tem sido responsável por informar os dados e os endereços web ou detalhes de contato que são dados a seguir. O World Business Council for Sustainable Development (Conselho Empresarial Mundial para Desenvolvimento Sustentável), iniciativa de sustentabilidade do cimento ([www.wbcdcement.org](http://www.wbcdcement.org)), tem coordenado o esforço e sido o responsável global.

[www.cemex.com/](http://www.cemex.com/)

[www.cimpor.pt/](http://www.cimpor.pt/)

[www.holcim.com/](http://www.holcim.com/)

[www.heidelbergcement.com/](http://www.heidelbergcement.com/)

[www.lafarge.com/](http://www.lafarge.com/)

RMC House, Coldharbour Lane, Thorpe Surrey TW20 8TD, United Kingdom

[www.siamcement.com/](http://www.siamcement.com/)

[www.taiheiyo-cement.co.jp/](http://www.taiheiyo-cement.co.jp/)

[www.titan.gr/](http://www.titan.gr/)

[www.uniland.es/](http://www.uniland.es/)

## 6.2.1 COMPANHIA DE CIMENTO CEMEX

A companhia de cimento mexicana Cemex relatou 16 medições de PCDD/F feitas no México, Venezuela e Espanha no período de 1999 a 2003 (Quiroga, 2004).

### 6.2.1.1 Cemex – México

Três medições foram relatadas de uma cimenteira do México (Quiroga, 2004). A concentração medida foi de 0,00049, 0,0013 e 0,024 ng TEQ/m<sup>3</sup> a 10% de O<sub>2</sub>.

### 6.2.1.2 Cemex – Espanha

Cinco medições foram relatadas de cinco fornos via seca de cimento da Espanha (Quiroga, 2004). As concentrações medidas variaram entre 0,0013 ng/m<sup>3</sup> TEQ e 0,016 ng/m<sup>3</sup> TEQ a 10% de O<sub>2</sub>.

### 6.2.1.3 Cemex – Venezuela

Cinco medições foram relatadas de dois fornos de cimento via úmida na Venezuela (Quiroga, 2004). As concentrações medidas variaram entre 0,0001 ng/m<sup>3</sup> TEQ e 0,007 ng/m<sup>3</sup> TEQ a 10% de O<sub>2</sub>.

**Tabela 10** Medições de PCDD/F em fornos da Cemex.

País	Resultado de PCDD/F (ng TEQ/Nm <sup>3</sup> )	Limite de emissão (ng TEQ/Nm <sup>3</sup> ) 10% de O <sub>2</sub>	Ano
<b>México</b>	0,00113	0,2	1999
	0,024	0,2	2000
	0,00049	0,2	2001
<b>Venezuela</b>	0,007	0,1	2003
	0,006	0,1	2003
	0,005	0,1	2003
	0,0001	0,1	2003
	0,0002	0,1	2003
	0,0002	0,1	2003
	0,0003	0,1	2003
	0,0001	0,1	2003
<b>Espanha</b>	0,01603	0,1	2001
	0,00131	0,1	2001
	0,00217	0,1	2001
	0,00512	0,1	2001
	0,00424	0,1	2001

## 6.2.2 COMPANHIA DE CIMENTO CIMPOR

A companhia portuguesa de cimento Cimpor relatou 14 medições de PCDD/Fs feitas em Portugal, Espanha e África do Sul no período de 1997 a 2003 (Leitão, 2004) (veja a Tabela 11).

**Tabela 11** Medições de PCDD/F nos fornos da Cimpor.

País	Planta	Forno	Data	ng I- TEQ/m <sup>3</sup>	Processo de produção/tipo de forno	Sistema de controle de poluição do ar	Gás
				10% O <sub>2</sub>			T(°C)
Portugal	Souselas	2	16/07/2001	0,0008	Forno seco; ciclone pré-aquecedor	Precip. eletrost./filtro de mangas	117
		3	13/12/1997	0,0009	Forno seco; pré-calcinador SLC-D separado	Precip. eletrost./filtro de mangas	106
	Alhandra	6	08/12/1997	0,0009	Forno seco; ciclone pré-aquecedor	Precip. eletrost./filtro de mangas	122
		7	06/12/1997	0,0006	Forno seco; pré-calcinador RSP separado	Filtro de mangas	110
Espanha	Oural	2	31/05/2000	0,02	Forno seco; pré-calcinador em linha	Precipitador eletrostático	-
			03/12/2002	0,0009			-
			13/02/2003	0,00039			-
			11/06/2003	0,039			-
			26/11/2003	0,02			-
	Toral de los Vados	5	07/03/2002	0,00078	Forno seco; pré-calcinador ILC-E em linha	Precipitador eletrostático	-
	Cordoba	1	07/03/2001	0,0243	Forno seco; ciclone pré-aquecedor	Filtro de mangas	90
Niebla	1	23/06/1905	0,006	Semi-seco; Lepol	Filtro de mangas	117	
África do Sul	Simuma	1	11/07/2002	0,00053	Forno seco; ciclone pré-aquecedor	Precipitador eletrostático	113
				0,001			114

### 6.2.2.1 Cimpor – Portugal

Quatro medições foram relatadas de quatro fornos via seca com pré-aquecedores em Portugal (Leitão, 2004). As concentrações são muito baixas: 0,0006 a 0,0009 ng/m<sup>3</sup> TEQ a 10% de O<sub>2</sub>. Todos os fornos são equipados com precipitadores eletrostáticos e filtro manga, e a temperatura de gás de saída está entre 106 e 122°C.

### 6.2.2.2 Cimpor – Espanha

Oito medições foram relatadas de quatro fornos via seca com pré-aquecedores/pré-calcinadores na Espanha (Leitão, 2004). As concentrações variaram entre 0,00039 e 0,039 TEQ ng/m<sup>3</sup> a 10% de O<sub>2</sub>. Todos os fornos estão equipados com precipitadores eletrostáticos ou filtro de mangas e têm temperatura de gás de saída entre 90 e 117°C.

### 6.2.2.3 Cimpor – África do Sul

Duas medições fora relatadas de um forno via seca com pré-aquecedor na África do Sul (Leitão, 2004). As concentrações medidas foram de 0,00053 e 0,001 ng TEQ/m<sup>3</sup> a 10% de O<sub>2</sub>. O forno é equipado com precipitador eletrostático, e a temperatura de gás de saída é de 113°C.

### 6.2.3 COMPANHIA DE CIMENTO HOLCIM

No relatório ambiental da Holcim, para o ano 2000, a média relatada das emissões para as fábricas medidas é de 0,05 ng TEQ/Nm<sup>3</sup>. As medições cobrem 43% dos fornos da Holcim (Holcim, 2001).

O valor médio de PCDD/F para 2001, 2002 e 2003 são de 0,041 ng TEQ/m<sup>3</sup> (71 fornos), 0,030 ng TEQ/m<sup>3</sup> (82 fornos) e 0,025 ng TEQ/m<sup>3</sup> (91 fornos), respectivamente (Lang, 2004). O fator médio de emissões foi de 0,104 µg TEQ, 0,073 µg TEQ e 0,058 µg TEQ por tonelada de clínquer, representando uma produção de clínquer de 35,1, 46,7 e 57,6 milhões de toneladas, respectivamente.

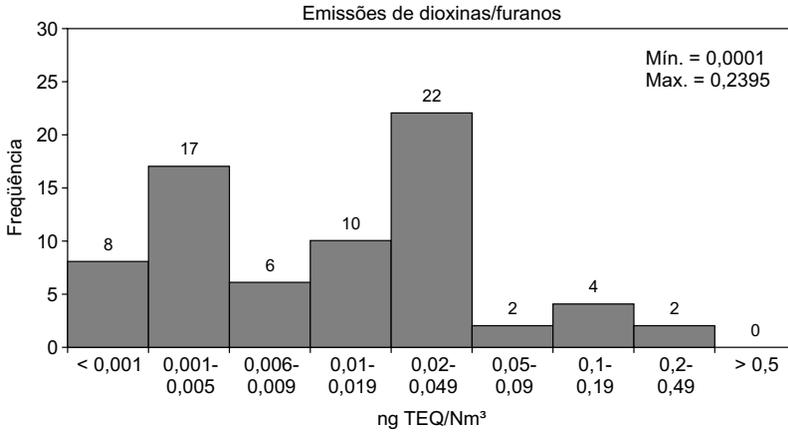
Das medições realizadas em 2001 e 2002, 120 foram provenientes dos países da OECD, com um valor médio de 0,0307 ng TEQ/m<sup>3</sup>. Os valores mínimos e máximos foram de 0,0001 e 0,292 ng TEQ/m<sup>3</sup>, respectivamente, com nove fornos úmidos longos acima de 0,1 ng TEQ/m<sup>3</sup>.

Das medições realizadas em 2001 e 2002, 29 foram provenientes de países fora da OECD, com um valor médio de 0,0146 ng TEQ/m<sup>3</sup>. Os valores mínimos e máximos medidos foram de 0,0002 e 0,074 ng TEQ/m<sup>3</sup>, respectivamente, sem nenhuma medição acima de 0,1 ng TEQ/m<sup>3</sup>.

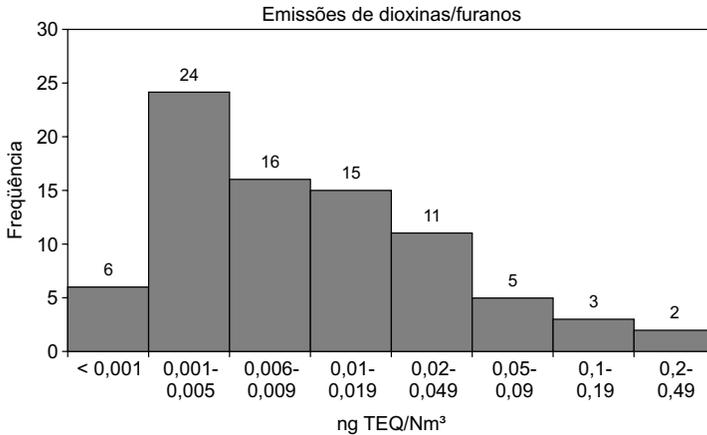
Na Tabela 12, 244 medições de PCDD/F em fornos feitas pela Holcim ao redor do mundo são apresentadas. Os dados representam uma produção total de 140 milhões de toneladas de clínquer com várias tecnologias de processo, com e sem alimentação de resíduos e em países em desenvolvimento e desenvolvidos.

**Tabela 12** Resumo dos níveis de PCDD/F medidos em 244 fornos da Holcim (via seca e via úmida) no mundo entre 2001 e 2003.

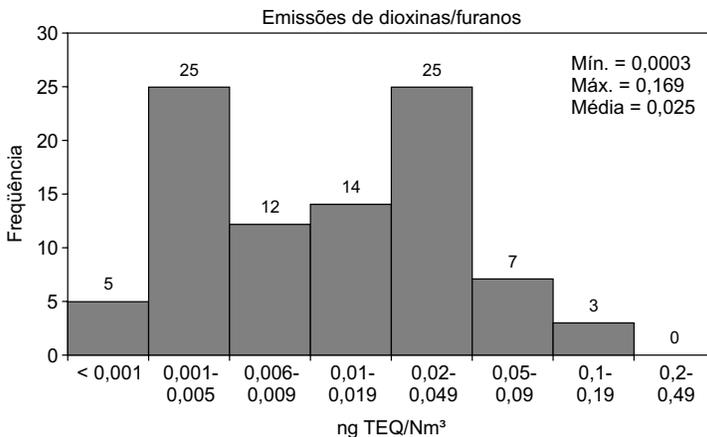
Ano	Nº de fornos	Produção de clínquer	Média de PCDD/F ng TEQ/m <sup>3</sup>	PCDD/F mínimo ng TEQ/m <sup>3</sup>	PCDD/F máximo ng TEQ/m <sup>3</sup>	Fator de emissão µg TEQ/m <sup>3</sup> por tonelada de clínquer
2001	71	35,1	0,041	0,0001	0,2395	0,104
2002	82	46,7	0,030	0,0001	0,292	0,073
2003	91	57,6	0,025	0,0003	0,169	0,058



**Figura 28** Dados de PCDD/F da Holcim de 2001 representando 71 fornos.



**Figura 29** Dados de PCDD/F da Holcim de 2002 representando 82 fornos.



**Figura 30** Dados de PCDD/F da Holcim de 2003 representando 91 fornos.

### 6.2.3.1 Holcim – Chile

Cinco medições de PCDD/F foram relatadas de uma companhia de cimento no Chile, durante o período de 1998 a 2003. Duas medições foram feitas com 25% de coque de petróleo e 75% de carvão e mostraram concentração de 0,0059 e 0,0194 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> a 10% de O<sub>2</sub>. Uma medição foi realizada com somente carvão, mostrando 0,0100 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> a 10% de O<sub>2</sub>; e duas medições foram feitas quando introduzido combustível alternativo líquido: uma com 20% de combustível alternativo líquido, 6% de pneus, 18,5% de coque de petróleo e 55,5% de carvão apresentou uma concentração de PCDD/F de 0,0036 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> a 10% de O<sub>2</sub>, e outro teste com 12% de combustível alternativo líquido e 88% de carvão apresentou uma concentração de PCDD/F de 0,0030 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> a 10% de O<sub>2</sub>. O valor-limite de emissão atual para o Chile é de 0,2 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>.

### 6.2.3.2 Holcim – Colômbia

Em 2001, um teste de queima com solo contaminado por pesticidas introduzido na entrada do forno foi realizado em um forno via seca. O forno com 58 metros de comprimento, pré-aquecedor de cinco estágios e capacidade de produção de 3350 toneladas por dia foi aquecido com carvão betuminoso; o gás de saída foi limpo em um sistema de filtro de manga com 2592 mangas. As três medições de PCDD/F realizadas durante o teste de queima, incluindo uma medição em branco sob operação normal, cobriu o intervalo de 0,00023 a 0,0031 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> a 11% de O<sub>2</sub>. O resultado do teste de queima mostrou uma EDR de 99,9999% para todas os pesticidas introduzidos. Não há atualmente nenhum valor-limite de emissão para PCDD/F na Colômbia.

### 6.2.3.3 Holcim – Egito

Um teste de queima com solventes industriais usados foi desenvolvido no Egito. Um teste de linha de base foi realizado antes e depois do teste de queima, e todos os três resultados mostraram um concentração de PCDD/F menor que 0,0001 ng TEQ/m<sup>3</sup>.

### 6.2.3.4 Holcim – Filipinas

Quatro fornos de cimento via seca foram monitorados para PCDD/F nas Filipinas (cinco medições). As medições de concentração foram de 0,0073, 0,0093, 0,0059, 0,013 e 0,011 ng N-TEQ/m<sup>3</sup> a 11% de O<sub>2</sub>.

### 6.2.3.5 Holcim – Vietnã

Um teste de queima com dois compostos inseticidas clorados vencidos introduzidos simultaneamente a uma taxa de duas toneladas por hora através do queimador principal foi realizado no Vietnã em 2003. Um teste de linha de base sem a introdução de inseticidas foi feito no dia anterior ao teste de queima; o resultado

de PCDD/F para ambos os dias ficou abaixo do limite de detecção para todos os 17 congêneres TEQ. Um resumo da metade dos valores-limite deu 0,0095 e 0,014 ng TEQ/m<sup>3</sup> para a linha de base e o teste de queima, respectivamente.

O HCB teve medições abaixo do limite de detecção, menor que 31 ng/m<sup>3</sup> e menor que 35 ng/m<sup>3</sup> para a linha de base e o teste de queima, respectivamente. Todos os congêneres não-orto e mono-orto de PCB ficaram também abaixo do limite de detecção (veja a Tabela 13).

**Tabela 13** Medidas de concentração de PCB durante dos testes de queima no Vietnã.

ng PCB/Nm <sup>3</sup>		Estudo de linha de base	Teste de queima
<b>Total de PCBs "semelhantes à dioxina"</b>	Excluindo valores de LD	0,00	0,00
	Incluindo metade dos valores de LD	0,78	0,78
<b>Total de TEQ PCB (WHO-98)</b>	Excluindo valores de LD	0,00	0,00
	Incluindo metade dos valores de LD	0,00058	0,00086

A eficiência de destruição e remoção para os inseticidas introduzidos foi maior que 99,99999%.

#### 6.2.4 COMPANHIA DE CIMENTO HEIDELBERG

Dados da companhia de cimento alemã Heidelberg também estão incluídos nas informações apresentadas sobre a Europa, Capítulo 6.1.5, e a Alemanha, Capítulo 6.1.6. Além desses dados, vários relatórios têm sido recebidos da companhia de cimento Heidelberg (Haegermann, 2004).

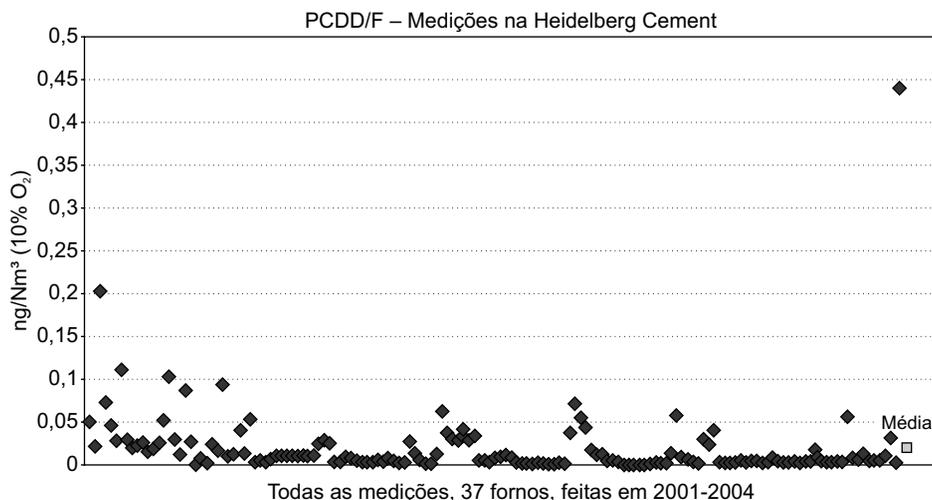
Dados de 152 medições de PCDD/F provenientes de 43 fornos em 37 fábricas medidas de 2001 a 2004 mostram um valor médio de 0,020 ng TEQ/m<sup>3</sup> (veja a Figura 31). Uma comparação entre fornos usando alta taxa de substituição de combustível alternativo e fornos que empregavam apenas combustível fóssil indicou que o uso de materiais alternativos não tem influência nas emissões de PCDD/F (veja a Figura 31). Nove fábricas com uma taxa de substituição de no mínimo 40% têm um valor médio de 0,007 ng TEQ/m<sup>3</sup> (mínimo 0,001 TEQ/m<sup>3</sup>, máximo 0,016 ng TEQ/m<sup>3</sup>), enquanto a média de oito fornos sem utilização de combustível secundário foi de 0,016 ng TEQ/m<sup>3</sup> (mínimo 0,002 TEQ/m<sup>3</sup>, máximo 0,031 ng TEQ/m<sup>3</sup>).

O valor mais alto, de 0,44 ng TEQ/m<sup>3</sup>, foi medido na chaminé de um forno longo via úmida.

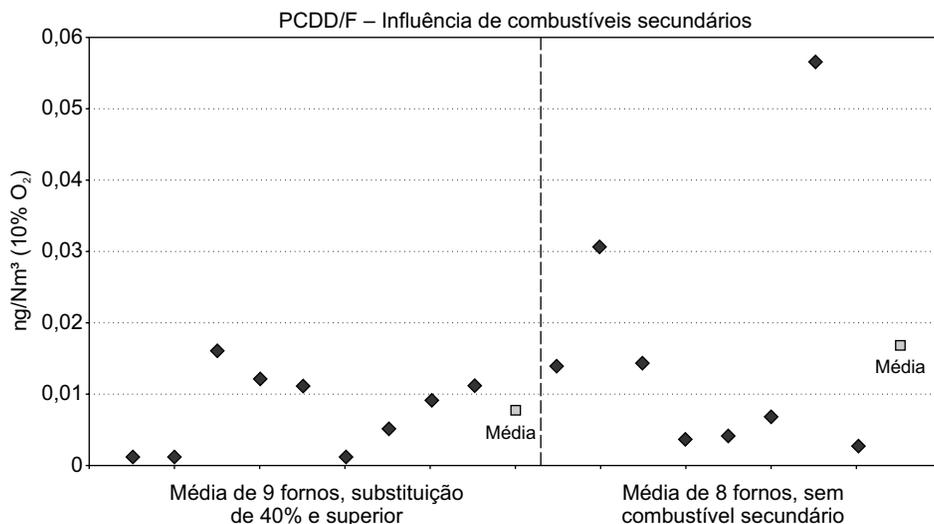
Cinco medições de emissões de PCDD/F de dois fornos pré-aquecedores alemães alimentados com uma mistura de carvão e plásticos no queimador principal e pneus na entrada do forno apresentaram as seguintes concentrações:

Forno 1: 0,0057 TEQ/m<sup>3</sup>, 0,0041 TEQ/Nm<sup>3</sup>, 0,0018 ng TEQ/m<sup>3</sup>.

Forno 2: menor que 0,0041 TEQ/m<sup>3</sup> e menor que 0,0021 ng TEQ/m<sup>3</sup>.



**Figura 31** Cento e cinquenta e duas medições de PCDD/F em 43 fornos da Heidelberg de 2001 a 2004.



**Figura 32** Fornos da Heidelberg utilizando mais de 40% de combustível alternativo comparados com fornos utilizando apenas combustível fóssil.

Medições de cinco fornos secos europeus feitas em 2001 e 2003 estão apresentadas na Tabela 14.

**Tabela 14** Dados de emissões de PCDD/F e fatores de emissão de cinco fornos secos europeus utilizando combustível de resíduos e/ou pneus.

	Forno seco				
Combustível alternativo na entrada do forno (t/h)	3	3	3	0	0
Pneus com matéria-prima (t/h)	3	2	2	1,7	1,8
PCDD/F ng I-TEQ/m <sup>3</sup> a 10% de O <sub>2</sub>	0,005	0,001	0,003	0,012	0,062
Fatores de emissão de PCDD/F µg TEQ/t de clínquer	0,011	0,002	0,007	0,025	0,016

Em outro relatório de medições da Heidelberg, três fornos secos são apresentados.

### Fábrica 1:

Opera dois fornos via seca e cinco medições foram feitas em 2003. A concentração medida em ng de PCDD/F I-TEQ/m<sup>3</sup> a 10% de O<sub>2</sub> foi: 0,0099 TEQ/m<sup>3</sup>, 0,0125 TEQ/m<sup>3</sup>, 0,041 TEQ/m<sup>3</sup>, 0,0128 TEQ/m<sup>3</sup> e 0,0535 ng/m<sup>3</sup>.

### Fábrica 2:

Opera um forno com pré-aquecedor de torre dupla com quatro estágios, com resfriadores de satélite e uma capacidade de produção de 2000 toneladas por dia. As concentrações medidas variaram num intervalo de 0,03 a 0,05 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> a 10% de O<sub>2</sub>.

### Fábrica 3:

Opera dois fornos: um forno via seca longo com aproximadamente 410 toneladas de capacidade por dia e um forno longo via seca com pré-aquecedor com dois estágios e aproximadamente 430 toneladas de capacidade por dia. A medida de concentração variou de 0,03 a 0,06 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> a 10% de O<sub>2</sub>.

#### 6.2.4.1 Heidelberg – Noruega

Há somente uma cimenteira na Noruega, a qual opera duas fábricas de cimento com fornos pré-calcinadores, uma no sul e uma no norte da Noruega. A capacidade de produção é de cerca de 1,8 milhão de toneladas de clínquer por ano, e a companhia tem utilizado por quase vinte anos diferentes tipos de resíduos líquidos e sólidos como um co-combustível em um de seus fornos pré-aquecedores/pré-calcinadores.

As medidas de emissões são elaboradas de acordo com os requisitos da Diretiva Europeia sobre Incineração de Resíduos Perigosos e são usualmente feitas duas vezes por ano.

O forno da fábrica do sul produz cerca de 3500 toneladas de clínquer/dia. Os gases de saída do forno passam através de um pré-aquecedor com duas torres idênticas de quatro estágios. Depois do sistema de pré-aquecimento, os gases de saída são desviados para dois sistemas de despoeiramento chamados *Linha 1* e *Linha 2*. A Linha 1 é operada diretamente, e os gases de saída são resfriados em uma torre de resfriamento de cerca de 370°C para cerca de 150°C antes do despoeiramento no precipitador eletrostático e filtro manga. A temperatura dos gases de saída da Linha 2 é reduzida em uma torre de resfriamento até cerca de 220°C antes do pré-despoeiramento e utilização para secagem na moagem de cru, onde depois ocorre o despoeiramento a 100°C em um precipitador eletrostático e um filtro de mangas ligados em série antes de os gases de saída deixarem a chaminé.

Desde 1992, medições anuais de PCDD/F têm sido feitas nas duas linhas do forno nº 6 (veja a Tabela 15). O forno tem queimado uma mistura de carvão, resíduos perigosos líquidos e sólidos, derivados de combustível rejeitados, coque de petróleo e óleo usado inseridos através do queimador principal e entrada do forno.

**Tabela 15** Concentração média de PCDD/F numa planta de cimento norueguesa utilizando ampla gama de combustíveis alternativos e matérias-primas (ng N-TEQ a 11% de O<sub>2</sub>).

Ano	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
ng/Nm <sup>3</sup>	0,055	0,13	0,092	0,071	0,011	0,025	0,078	0,107	0,064

O nível de PCDD/F é dado como o equivalente de toxicidade nórdico N-TEQ. A diferença entre o fator de equivalência de toxicidade nórdico N-TEFs e o internacional I-TEFs é desprezível, pois os dois esquemas diferem apenas em um único congêner: o esquema N-TEF dá para 1,2,3,7,8-Cl<sub>5</sub>DF um TEF de 0,01, enquanto o I-TEF dá um valor de 0,05.

#### 6.2.4.2 Heidelberg – Reino Unido

A Heidelberg do Reino Unido opera três fornos: dois fornos longos via úmido e um forno via seca pré-calcinador. As emissões de PCDD/F do forno pré-calcinador seco é de aproximadamente 0,001 ng TEQ/m<sup>3</sup>. Os resultados de oito medições dos dois fornos longos úmidos mostraram uma concentração máxima de 0,44 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>. O limite atual autorizado para fornos úmidos é de 0,8 ng TEQ/m<sup>3</sup>.

#### 6.2.5 COMPANHIA DE CIMENTO LAFARGE

Em um relatório da Lafarge, 64 medições individuais de PCDD/F são relatadas (Reiterer, 2004), cobrindo o período de 1996 a 2003. São seis configurações diferentes de fornos abrangendo fornos úmidos longos, fornos secos longos, fornos de grade semissecos, fornos pré-aquecedores suspensos e fornos pré-calcinadores. Quase todas as medições foram feitas alimentando combustível e matéria-prima

alternativos. O valor médio para todas essas medições foi de 0,0207 ng TEQ/m<sup>3</sup> a 11% de O<sub>2</sub>, cobrindo um intervalo de 0,003 a 0,231 ng TEQ/m<sup>3</sup> a 11% de O<sub>2</sub>. Os dados representam uma produção de aproximadamente 37 milhões de toneladas de clínquer (veja a Tabela 16).

## 6.2.6 COMPANHIA DE CIMENTO RMC

A companhia de cimento RMC opera quatro fornos de cimento no Reino Unido utilizando tecnologias de processos úmido, semiúmido e semiseco. As matérias-primas são principalmente carbonatos de cálcio naturais e argila, e combustíveis alternativos na forma de resíduos líquidos têm sido utilizados num local por quase dez anos. Treze medições foram realizadas nos últimos quatro anos e cobriram o intervalo de 0,0014 a 0,0688 ng N-TEQ/m<sup>3</sup> a 11% O<sub>2</sub>.

**Tabela 16** Sessenta e quatro medições de PCDD/F da companhia de cimento Lafarge.

	Dados de	Tipo de forno principal	Tipo de filtro	CA e MPA	Produção de clínquer [t/ano]	Emissões de chaminé [ng/Nm <sup>3</sup> ]
Planta						PCDD/F
Planta 1 F1	1996	KGSD	PE	Pneus	130000	0,002
Planta 1 F2	1996	KGSD	PE	Pneus	305000	0,001
Planta 1 F1	1997	KGSD	PE	Pneus	130000	0,002
Planta 1 F2	1997	KGSD	PE	Pneus	305000	0,003
Planta 1 F1	1998	KGSD	PE	Pneus	130000	0,004
Planta 1 F2	1998	KGSD	PE	Pneus	305000	0,02
Planta 1 F1	1999	KGSD	PE	Pneus	130000	0,008
Planta 1 F2	1999	KGSD	PE	Pneus	305000	0,01
Planta 1 F1	2000	KGSD	PE	Pneus	130000	0,014
Planta 1 F2	2000	KGSD	PE	Pneus	305000	0,004
Planta 1 F1	2001	KGSD	PE	Pneus, MBM	130000	0,028
Planta 1 F2	2001	KGSD	PE	Pneus, MBM	305000	0,004
Planta 1 F1	2002	KGSD	PE	Pneus, MBM	70000	0,021
Planta 1 F2	2002	KGSD	PE	Pneus, MBM	305000	0,004
Planta 2 F3	22/11/1999	KSPH	PE	Óleo usado	575000	0,078
Planta 2 F3	11/5/2000	KSPH	PE	Óleo usado	575000	0,059
Planta 2 F3	2001	KSPH	PE	Óleo usado, MBM	575000	0,034
Planta 3	mai/00	KSPH	PE, lavador de gases	Pneus, plásticos	384692	0,007
Planta 3	2002	KSPH	PE, lavador de gases	Pneus, plásticos, MBM	377000	0,002
Planta 4	mai/00	KPAS	PE	Óleo usado, plásticos	660071	0,003
Planta 4	2002	KPAS	Filtro de mangas	Plásticos, MBM	657000	0,0015
Planta 5	mai/01	KSPH	PE	MBM	263111	0,002
Planta 5	2001	KSPH	PE		263000	0,017
Planta 6	jul/00	KPAT	PE	Pneus, Kormul	543100	0,01
Planta 6	2001	KPAS	PE	Pneus, Kormul, plásticos	543000	0,059
Planta 7 F5		KPAT	PE	não	622500	b.d.

**Tabela 16** Sessenta e quatro medições de PCDD/F da companhia de cimento Lafarge (*continuação*).

	Dados de	Tipo de forno principal	Tipo de filtro	CA e MPA	Produção de clínquer [t/ano]	Emissões de chaminé [ng/Nm³]
Planta 7 F6		KPAS	PE	não	707400	b.d.
Planta 8	2002	KLDR	PE	sim	180000	0,042
Planta 9	2000	KPAS	PE	sim	746000	< 0,012
Planta 10	2002	KPAT	PE	sim	337120	b.d.
Planta 11	1999	KPAS	PE	não	1085032	0,007884
Planta 12	1999	KPAS	PE	não	1790000	0,008813
Planta 13 F4	1999	KPAS	PE	não	604060	0,004519
Planta 13 F1	1999	KPAS	PE	não	1598790	0,004683
Planta 14	2002	KLDR	Casa de filtros	não	2200000	0,057
Planta 15	2002	KSPH	Casa de filtros	sim	900000	0,0209
Planta 16	2000/2002	KPAS	PE	não	1100000	0,008
Planta 17	2002/1995	KLWT	PE	sim	400000	0,003
Planta 18	1998/1999	KLWT	Casa de filtros	sim	450000	0,1714
Planta 19	2002/1997	KLDR	Casa de filtros	não	1650000	0,015
Planta 20	1999/2003	KPAS	Casa de filtros	não	1100000	0,0012
Planta 21	2002	KSPH	Casa de filtros	não	700000	0,0029
Planta 22	2002/1996	KLWT	PE	não	350000	0,231
Planta 23	2002	KLDR	Casa de filtros	sim	600000	0,005
Planta 24	2002	KSPH	Casa de filtros	sim	850000	0,0094
Planta 25	2001	KPAS	PE	sim	448780	0,07
Planta 26	2001	KGSD	PE/filtro de mangas	sim	368800	0,0003
Planta 27 F1	2001	KPAS	PE	não	707583	0,0031
Planta 27 F2	2001	KPAS	PE	não	758550	0,0008
Planta 28	2001	KPAS	PE	não	542499	0,0009
Planta 29	2001	KSPH	PE	não	965644	0,0016
Planta 30	2001	KSPH	PE	não	457756	0,015
Planta 31 F1	2000	KGSD	PE	sim	283877	0,0128
Planta 31 F2	2000	KGSD	PE	sim	311906	0,0179
Planta 32	2000	KSPH	PE	sim	500688	0,0465
Planta 33	2000	KPAT	PE	sim	806459	0,0443
Planta 34	2000	KGSD	PE	sim	344457	0,0017
Planta 35	2000/2001	KGSD	PE	sim	236070	0,0498
Planta 36 F1	2000	KLDR	PE	sim	247557	0,004
Planta 36 F2	2001	KLDR	Filtro de mangas	sim	324491	0,003
Planta 37	2001	KPAS	Filtro de mangas	sim	649113	0,0192
Planta 38	2000	KGSD	PE	sim	316300	0,00192
Planta 39	2002	KSPH	PE	sim	905960	0,0036
Planta 40		KPAS	PE	sim	1115726	0,0041

## 6.2.7 COMPANHIA DE CIMENTO SIAN

Um resumo do relatório da companhia de cimento Sian na Tailândia é dado na Tabela 17.

**Tabela 17** Medições de PCDD/F da companhia de cimento Siam na Tailândia.

Local da fábrica	Data da medição	Tipo de processo	Produção de clínquer t/d	Tipo de combustível e matéria-prima alternativo	ng TEQ/Nm <sup>3</sup> a 10% de O <sub>2</sub>
Saraburi	Maio 2003	Seco	10.000	Coque de petróleo e mistura de resíduos sólidos	0,0158
Saraburi	Maio 2003	Seco	3466	Mistura de resíduos sólidos e líquidos	0,0006
Nakhorn Sri Thamarat	Abril 2003	Seco	5510	Cascas e fibras de palma	0,0184
Nakhorn Sri Thamarat	Abril 2003	Seco	7296	Serragem	0,0222

### 6.2.8 COMPANHIA DE CIMENTO TAIHEIYO

A companhia de cimento Taiheiyō opera oito fábricas de produção de cimento com 16 fornos espalhados em torno de todas as principais ilhas japonesas. A companhia tem publicado oficialmente seus objetivos ambientais, medidas prioritárias chaves e desempenho subsequente desde 1999. A Cimentos Taiheiyō foi estabelecida em outubro de 1998 e tem medido seus níveis de emissões de PCDD/F em todos os seus fornos desde 1999 (veja a Tabela 18) (Taiheiyō, 2003).

**Tabela 18** Níveis de emissões das fábricas de cimento Taiheiyō (ng PCDD/F TEQ/Nm<sup>3</sup> a 12% de O<sub>2</sub>).

Ano	1999	2000	2001	2002
Número de fornos	18	17	16	16
Concentração média	0,0066	0,017	0,011	0,012
Total de emissões em gramas TEQ/ano		0,9	0,7	0,7

A cimenteira Taiheiyō produziu 23,59 milhões de toneladas de cimento em 2001 e emitiu aproximadamente 0,7 grama TEQ, comparado com 2200 gramas TEQ descarregados pelo Japão no ano 2000. Essas emissões poderão ser equivalentes a um fator de emissão de aproximadamente 0,03 µg TEQ/t de cimento para o ano de 2001.

### 6.2.9 COMPANHIA DE CIMENTO UNILAND

No relatório da companhia de cimento espanhola Uniland Cementera (Latorre, 2004), as medições de dois fornos pré-aquecedores secos foram relatadas. Um forno de 3100 toneladas de clínquer por dia teve uma concentração de PCDD/F de 0,006 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> a 10% de O<sub>2</sub> em uma medição conduzida no ano 2000 e um forno de 2100 t clínquer/dia teve uma concentração de PCDD/F de 0,002 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> a 10% de O<sub>2</sub> em uma medição conduzida em 2002. Os fatores de emissão calculados foram de 0,011 e 0,005 µg I-TEQ/t de clínquer, respectivamente.

### 6.3 NÍVEIS DE EMISSÃO DE PCDD/F ESTABELECIDOS POR ESTIMATIVAS

Muitos inventários de países baseiam-se somente em fatores de emissão. Fatores de emissão estimam as emissões de PCDD/F, frequentemente dadas em microgramas, quando uma tonelada de cimento ou clínquer é produzida. Um fator de emissão é originalmente baseado nas medições de emissões reais de um forno de cimento específico, mas é usado frequentemente para estimar as emissões anuais de toda a indústria, multiplicando pelo volume total de produção. Com grande variabilidade nas composições de matérias-primas, processos tecnológicos, DCPA, operações, etc., tal extrapolação é questionável. A precisão de tais inventários pode ser baixa e não refletir a situação real de emissões. Fatores de emissão publicados nos primeiros estudos tendem a ser irresponsavelmente utilizados por outros e podem conduzir a estimativas exageradas. Muitos inventários recentes não têm observado as informações mais recentes e atualizadas, mas sim ilustrações de estudos mais antigos. Como refletido nos próximos capítulos, os fatores de emissão em uso são altamente variáveis.

#### 6.3.1 EUROPA

No resultado final do projeto do Inventário Europeu de Emissões Atmosféricas de Dioxinas (Quass et al., 2003), a emissão máxima estimada para o ano de 1985 foi comparada com as projeções para o ano de 2005 para todas as fontes industriais. O propósito era avaliar se a meta da *EU 5th Action Programme's* de 90% de redução de emissões de dioxina para 2005 seria possível. A contribuição superior estimada da Indústria de Cimento Europeia foi de 21 gramas em 1985, ou seja, 0,15% da contribuição total. Para 2005, a indústria de cimento foi projetada para emitir um mínimo de 14 e um máximo de 50 gramas TEQ, ou seja, entre 0,37% e 2,55% das emissões totais.

A contribuição típica de dioxina da indústria de cimento nos inventários europeus está por volta de 0,5% do total emitido. Em alguns inventários, a indústria de cimento não foi nem mesmo mencionada (Eduljee, 1996). Fatores de emissão geralmente utilizados na Europa variam de 5 a 0,001  $\mu\text{g}$  PCDD/F por tonelada de cimento. O inventário de dioxinas europeu baseia-se em um fator de emissão de 0,15  $\mu\text{g}/\text{t}$  cimento.

A Associação de Cimento Europeia CEMBUREAU argumenta que esse fator de emissão é muito alto (van Loo, 2003). A CEMBUREAU considera uma concentração média de PCDD/F no gás de combustão de fornos secos de 0,02 ng TEQ/ $\text{m}^3$ . Se um volume de gás de exaustão de 2300  $\text{m}^3$ /tonelada de clínquer e uma taxa de clínquer/cimento de 0,8 são assumidos, esse cálculo levará a um fator de emissão de 0,037  $\mu\text{g}$  TEQ/t cimento, ou seja, um quarto do volume utilizado no inventário europeu.

### 6.3.2 HONG KONG

Em uma avaliação de emissões de PCDD/F em Hong Kong, o Departamento de Proteção Ambiental (março de 2000) estimou uma emissão anual de 0,32 grama I-TEQ da Cimentos Green Island em 1997. A estimativa baseou-se na suposição de uma concentração máxima de gás de saída de 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>, 7680 horas de operação por ano e uma taxa de fluxo de gás de saída de 7000 m<sup>3</sup>/min. A contribuição da indústria cimenteira estaria entre 0,93 a 1,39% das emissões totais.

### 6.3.3 KRASNOYARSK, RÚSSIA

De acordo com dois cartazes-artigos de Kucherenko et al. (2001a; 2001b), “a Rússia é o único país industrial que não estima suas emissões anuais de dioxinas”. Os artigos descrevem o monitoramento local de emissões industriais de PCDD/F na cidade de Krasnoyarsk, um grande centro industrial na região siberiana, sendo o principal produtor de alumínio metal na Rússia. “Um programa direcionado para a diminuição do nível de dioxinas e compostos similares no meio ambiente começou na região de *Krasnoyarsk* em 1998. Um total de 80 amostras foi estudado: 21 amostras de ar, 35 amostras de resíduos sólidos, 22 amostras de lodos de esgoto e 2 amostras de produto final. A coleta de amostras foi efetuada durante o funcionamento normal das fábricas utilizando métodos certificados na Federação Russa”. Emissões atmosféricas das maiores fontes industriais foram iguais a 560 g I-TEQ em 1999. Um fator de emissão de aproximadamente 200 µg TEQ/t teve origem na fábrica de cimento, constituindo 6,5% do total emitido (veja a discussão no Capítulo 7).

### 6.3.4 REGIÃO LOMBARDY, ITÁLIA

Em um inventário de emissões de PCDD/F da região Lombardy, na Itália, Caserini e Monguzzi utilizaram os fatores de emissão propostos pela US EPA 1996, ou seja, 16,7 µg I-TEQ/ton de cimento e 0,216 µg I-TEQ/ton de cimento produzido por fornos de cimento com queima e sem queima de resíduos perigosos, respectivamente. Estima-se que fornos de cimento sem queima de resíduos perigosos emitam 1,5 grama I-TEQ por ano, ou seja, aproximadamente 4,48% das emissões totais da região.

### 6.3.5 PAÍSES DOS NOVOS ESTADOS INDEPENDENTES (NEI) E PAÍSES BÁLTICOS

Os participantes do protocolo de 1979 *Convention on Long Range Transboundary Air Pollution* (Convenção sobre Poluição Atmosférica Transfronteiriça de Longo Alcance) são obrigados a apresentar informações sobre as emissões nacionais de POPs. Kakareka e Kukharchyk publicaram emissões estimadas de PCDD/F e PCB das fontes industriais dos Novos Estados Independentes (NEI) [*Newly Independent States (NIS)*] e dos países bálticos em junho de 2002. Um fator de emissão de 0,2 µg TEQ/t foi usado para a indústria cimenteira (veja também Kakareka 2002). Na Tabela 19 a estimativa anual de PCDD/F da indústria de cimento é comparada com as emissões totais.

**Tabela 19** Emissões anuais estimadas de PCDD/F da indústria cimenteira comparadas com a emissão total do NEI e dos países bálticos.

País	Fator de emissão usado	Emissão de PCDD/F da indústria de cimento (g TEQ/ano) em 1997	Porcentagem das emissões nacionais totais
Azerbaijão	0,2 µg TEQ/t	0,06	4,1%
Armênia	0,2 µg TEQ/t	0,059	5,4%
Bielorrússia	0,2 µg TEQ/t	0,375	2,3%
Estônia	0,2 µg TEQ/t	0,085	0,8%
Geórgia	0,2 µg TEQ/t	0,02	0,07%
Letônia	0,2 µg TEQ/t	0,049	0,4%
Lituânia	0,2 µg TEQ/t	0,14	2,3%
Moldávia	0,2 µg TEQ/t	0,024	1%
Rússia	0,2 µg TEQ/t	4,04	0,9%
Ucrânia	0,2 µg TEQ/t	1,02	0,2%

### 6.3.6 TAIWAN

Um inventário de emissões de dioxina das maiores fontes industriais foi desenvolvido pela Universidade de Farmácia e Ciência Chia-Nan, em Taiwan, em 2003 (Chen, 2004). A universidade “usou dados e informações limitados para gerar o inventário” e foi estimado um total de 67,25 g I-TEQ de dioxinas liberadas anualmente.

Usando um fator de emissão de dioxina da US EPA de 0,29 ng I-TEQ/kg de clínquer produzido (EPA, 1998) e uma produção de cimento de 23,85 milhões de toneladas em Taiwan em 1999, a emissão desse setor foi calculada em 6,92 g I-TEQ, a qual representa mais de 10% das emissões totais. De acordo com o autor, nenhum forno de cimento utilizava resíduos perigosos como combustível auxiliar quando esse relatório foi preparado, mas vários estão em processo de tal aplicação.

### 6.3.7 REINO UNIDO – INVENTÁRIO DE 1995

Em um inventário das fontes de PCDD/F no Reino Unido, Eduljee and Dyke (1996) usaram fatores de emissão de 0,025 a 1,08 µg I-TEQ/t de produto para estimar a emissão da indústria de cimento. Os fatores de emissão foram providenciados pela British Cement Association (BCA) (Associação de Cimento Britânica) em 1995. O registro público do Reino Unido forneceu fatores de emissão de 1,2 e 0,9 µg I-TEQ/t de produto para dois fornos úmidos, ambos queimando combustíveis fosseis e resíduos derivados de combustível, e declarou que não havia diferenças entre as medições das emissões quando o forno era alimentado com carvão apenas ou com o carvão e mistura de combustível suplementar. O inventário não diz qual é o significado de produto, se clínquer ou cimento.

Estimou-se que a indústria de cimento do Reino Unido contribuía com 0,2 a 11 gramas I-TEQ por ano em 1995, constituindo 0,018 a 1,96% das emissões totais.

### 6.3.8 PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O MEIO AMBIENTE (PNUMA) – INVENTÁRIOS DE PCDD/F

O Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) preparou, em 1999, um inventário nacional e regional de emissões de PCDD/F (UNEP, 1999). A intenção da publicação era servir como um primeiro guia disponível de inventários de PCDD/F estabelecidos para países e regiões. A informação no relatório foi extraída de literatura científica publicada, de relatórios de governo, da internet e de comunicação pessoal.

**Tabela 20** Estimativas do PNUMA (UNEP, 1999).

País	Ano	Fator de emissão usado µg I-TEQ/t cimento	Emissões de PCDD/F provenientes de indústrias de cimento (g I-TEQ/ano)	Porcentagem do total de emissões nacional	Total de emissões nacional em g I-TEQ/ano
Áustria	1994				28,7
Bélgica	1985		16,1	1,9	850
	1990		19,7	2,2	892
	1995		20,8	3,1	662
República do Casaquistão	1995				30,2
Dinamarca	1995		0,08-1,5	0,16-2,4	50
Alemanha	1990				1210
	1995	0,0448	0,19	0,06	291
	2000				70
Hungria	1996				103,5
República Eslováquia	1993		0,023	0,05	42
Suécia	1993		0,07-1,3	0,3-1,5	21,6-88
Suíça	1990		0,8	0,3	242
	1995		0,7	0,38	180
	2000		0,7	0,97	72
Holanda	2000				58
Reino Unido	1993		0,2-11		559-1099
	1997 (estimativa baixa)		0,29	0,13	219
	1997 (estimativa baixa)		10,4	1,56	663
Inventário europeu (17 países)	1993 - 1995				3273-5750
Inventário europeu de emissões atmosféricas (38 países)			19,1	0,17	11314
Canadá	1990		2,6	0,74	353
	1997		2,8	0,96	290
	1999		2,8	1,4	199
EUA	1987		117 (queima de resíduos perigosos)	0,97	12000
	1987		14 (resíduos não perigosos)	0,12	12000
	1995		153 (queima de resíduos perigosos)	5,57	2745
	1995		17,8 (resíduos não perigosos)	0,65	2745
Austrália	1998		0,12-153	0,08-102*	150-2300
Japão	1994				3981-8351
Inventário de emissão global	1996	2600	680 kg (queima de resíduos perigosos)	4,9-6,07	12500 ± 1300 kg PCDD/F
Inventário de emissão global	1996	200	320 kg (resíduos não perigosos)	2,3-2,86	12500 ± 1300 kg PCDD/F

O relatório categoriza as fontes de PCDD/F para o ar dentro de 9 setores principais, onde a produção de cimento é tratada como uma subcategoria sobre a Produção de produtos minerais. A produção de cimento não é mencionada nem entre as fontes primárias nem entre as fontes de combustão.

O relatório ressalta que não há métodos harmonizados na geração e avaliação dos dados para inventários de PCDD/F e que o objetivo imediato do relatório foi “(...) ajudar países na identificação das fontes nacionais de lançamentos de PCDD/F, promovendo o acesso às informações de fontes disponíveis de PCDD/Fs (...)”.

### **6.3.9 FERRAMENTAS PADRONIZADAS DO PNUMA (UNEP STANDARDISED TOOLKIT)**

As Ferramentas Padronizadas do PNUMA para Identificação e Quantificação de Lançamentos de Dioxinas e Furanos (UNEP, 2005) são designadas para abranger todas as categorias de fontes e processos listados no Anexo C, Partes II e III da Convenção de Estocolmo. O pacote de ferramentas pode ser usado onde não há dados de medições disponíveis e disponibiliza fatores de emissão padrão para todas as categorias de fontes.

A publicação do PNUMA afirma que *“obter dados de PCDD/F é analiticamente desafiador e que dados obtidos localmente deverão ser utilizados somente se forem de qualidade adequada e forem representativos e confiáveis”*. O pacote de ferramentas recomenda o uso dos seus fatores de emissão padrão em vez de utilizar os dados de medições próprias de qualidade questionável.

#### **6.3.9.1 Fatores de emissão padrão para a produção de cimento segundo a ferramenta do PNUMA**

No Artigo 5, Anexo C, Parte II da Convenção de Estocolmo, estão explicitamente mencionados *“fornos de cimento que queimam resíduos perigosos”* como uma fonte potencial de emissão atmosférica de PCDD/F e emissões em resíduos (particulado de forno de cimento).

A ferramenta padronizada do PNUMA propôs quatro classes de fatores de emissões padrão para a produção de cimento, diferenciando entre os tipos de fornos e temperatura do ECP-Ar e referindo-se à declaração do US EPA em 1999 de *“que resíduos perigosos queimados não têm impacto na formação de PCDD/F; as PCDD/F são formados após a combustão”* (Federal Register, 1999).

O manual do PNUMA afirma que pesquisas mais detalhadas no estudo da US EPA sugerem que, uma vez que a combustão seja bem feita, o principal fator de controle da formação de PCDD/F é a temperatura do equipamento de coleta de particulados no sistema de limpeza de gases. E diz ainda: *“as fábricas equipadas com precipitadores eletrostáticos de baixa temperatura aparentam ter emissões bem controladas com ou sem resíduos combustíveis”*.

E também: “*Acredita-se que as próprias matérias-primas podem ter influência considerável nas emissões, e a presença de níveis elevados de matéria orgânica nas matérias-primas tem sido associada a emissões elevadas de PCDD/F. Deve-se ressaltar que emissões mais altas medidas nos EUA foram de fornos via úmida, enquanto as menores emissões dos fornos de cimento europeus foram obtidas de fábricas utilizando o processo seco*”.

Adicionalmente: “*Os baixos resultados encontrados na maioria das fábricas europeias modernas tem sido confirmados pelo recente programa de amostragem e análise de PCDD/F na Tailândia (UNEP, 2001), onde os resultados demonstraram que a adição de pneus e/ou resíduos perigosos líquidos não teve efeito nos resultados de emissões*”.

**Tabela 21** Fatores de emissão padrão do PNUMA para produção de cimento (UNEP, 2005).

Classificação	Fatores de emissão – µg TEQ/t de cimento				
	Ar	Água	Terra	Produto	Resíduo
1. Fornos verticais	5,0	ND	ND	ND	ND
2. Fornos via úmida com temperatura do ECP-Ar maior que 300°C	5,0	ND	ND	ND	NA
3. Fornos rotativos com temperatura do ECP-Ar de 200 a 300°C	0,6	ND	NA	ND	NA
4. Fornos via úmida com temperatura do ECP-Ar menor que 200°C, ou	0,05	ND	NA	ND	NA
5. Fornos via seca com pré-aquecedores/pré-calcinadores com temperatura do ECP-Ar menor que 200°C					

O pacote de ferramentas afirma que a concentração de PCDD/F nos gases parece ser influenciada pela temperatura do PE. Temperaturas baixas (< 200°C) parecem indicar que concentrações típicas estarão abaixo de 0,1 ng TEQ/m<sup>3</sup>, temperaturas acima de 300°C aumentam a probabilidade de encontrar emissões mais altas e concentrações típicas podem ser de 0,3 ng TEQ/m<sup>3</sup> ou maiores. Em alguns casos, emissões ainda maiores podem ser encontradas, e estas parecem estar relacionadas com temperaturas altas no coletor de particulados, altos níveis de matéria orgânica nas matérias-primas e uso de certos resíduos sob condições inadequadas.

Um fator de emissão de 5 µg TEQ/t de cimento é aplicado a fornos de eixo vertical e fornos úmidos com coletor de particulados acima de 300°C. Em alguns países asiáticos, fornos de eixo vertical (FV) são utilizados para produzir clínquer. Essas fábricas são relativamente pequenas, com uma capacidade diária entre 50 t/d e 300 t/d. No entanto, nenhuma medição de concentração de PCDD/F pode ser encontrada na literatura. Assim, para efeito desse pacote de ferramentas padrão e para fazer uma primeira estimativa de emissão, os mesmos fatores de emissão desenvolvidos para os fornos via úmida antigos (classe 2) serão aplicados nessas fábricas. Um

fator de emissão de 0,6 µg TEQ/t é aplicado para fornos via úmida onde o coletor de particulados está entre 200 e 300°C. Um fator de emissão de 0,05 µg TEQ/t é aplicado para todos os fornos via seca e fornos via úmida onde a temperatura do coletor de particulados seja mantida abaixo de 200°C.

O pacote de ferramentas também diz que os fornos de cimento, onde os materiais têm altas concentrações de matéria orgânica e as temperaturas do coletor de partículas são altas, devem ser observados para uma análise mais aprofundada. O pacote de ferramentas ainda recomenda que o uso de resíduos seja registrado observando os resíduos utilizados, os meios empregados para sua alimentação no forno e qualquer controle operacional (por exemplo, prevenção de alimentação durante problemas na combustão, etc.).

O pacote de ferramentas afirma que emissões de PCDD/F na água não são esperadas e que as emissões no produto de cimento foram estimadas pequenas desde que o produto tenha sido exposto a temperaturas muito altas.

O pacote de ferramentas diz o seguinte a respeito das potenciais emissões terrestres e através de resíduos (UNEP, 2005):

*“Deve-se mencionar que os particulados coletados nos sistemas de controle de poluição atmosférica, tipicamente precipitadores eletrostáticos (PE) ou ciclones, consistem principalmente em matérias-primas alimentadas no forno (no final do queimador secundário). O restante dos particulados consiste em emissões provenientes do forno que já passaram pela zona quente. Tipicamente, o particulado dos PEs/ciclones ou filtros mangas são reintroduzidos no forno. Portanto, a Tabela 41 não contém qualquer fator de emissão para resíduos.*

*Em casos nos quais os resíduos sólidos provenientes de equipamentos de limpeza de gás de combustão não são reciclados no forno, uma estimativa inicial para emissões de PCDD/PCDF em PFC poderá se basear na suposição de que aproximadamente 30 kg de PFC por tonelada de clínquer (0,03% da produção de clínquer) é gerada. Esse valor é baseado no relatório que proporciona 0,4 milhão de toneladas de PFC provenientes de 13,5 milhões de toneladas de produção de clínquer/cimento (Dyke et al., 1997).*

*Espera-se que as concentrações de PCDD/PCDF em PFC variem, e um intervalo de concentrações de 0,001 a 30 ng TEQ/kg tem sido relatado para os fornos do Reino Unido (Dyke et al., 1997); 1 a 40 ng TEQ/kg foram resumidos pelos testes alemães (SCEP 1994).”*

## 6.4 EMISSÕES DE PCDD/F POR MEIO DE MATERIAIS SÓLIDOS

Os fornos de cimento não produzem quaisquer subprodutos como lamas, cinzas ou resíduos líquidos provenientes da limpeza de gás de saída, e emissões de PCDD/F para a água não são esperadas (UNEP, 2003). Os dois principais materiais sólidos produzidos na fabricação do cimento são o clínquer de cimento e materiais particulados aprisionados nos DCPAs.

Novas análises de materiais sólidos são particularmente recolhidas para este estudo das companhias de cimento participantes na Iniciativa de Sustentabilidade do Cimento. Os dados são apresentados conforme foram recebidos, e acredita-se que reflitam a situação real de PCDD/F nos sólidos.

Faltam, entretanto, metodologias padronizadas para amostragem, pré-tratamento de amostra, preparação e extração de materiais sólidos, e este é um problema particular para o clínquer, o qual dificilmente é quebrado e extraído, ou seja, o risco de contaminação é alto. O VDI Guideline 3499, parte 1 (EN 1948, 1996), contém uma seção sobre medições de PCDD/F em particulados do filtro, potassa e escória. Procedimentos analíticos para preparação e extração de amostra são também descritos no EN 1948-2 e EN 1948-3. O Método 1613 da EPA (Federal Register, 2000) é uma referência analítica nos EUA, mas não é específica para particulados de filtros ou materiais cimentícios.

### 6.4.1 PCDD/F EM PARTICULADOS DE FORNOS DE CIMENTO

Particulados podem ser coletados de vários fluxos de gases na produção de cimento: provenientes do forno, do resfriador de clínquer, de qualquer fluxo de by-pass e dos moinhos. Os particulados são coletados em ECP-Ars apropriados, como precipitador eletrostático ou casa de filtro manga. Por uma questão de conveniência, esses tipos de particulados são comumente referenciados como material particulado de forno de cimento, ou MP. A composição dos particulados do forno, resfriador de clínquer e by-pass estará geralmente próxima da composição da matéria-prima. Dyke et al. (1997) estimaram que aproximadamente 30 kg de MP são produzidos por tonelada de clínquer, 0,3%; a produção, entretanto, variará dependendo de fatores específicos da fábrica. Como o MP é um material valioso – o próprio cimento –, ele é reciclado e reintroduzido no processo na maior quantidade possível. Entretanto, às vezes o MP tem de ser eliminado do processo por questões de qualidade, em virtude do alto conteúdo de sódio e potássio (Riney e Yonley, 19994; CKD, 1995).

Um intervalo de concentrações de PCDD/F de 0,001 a 30 ng TEQ/kg tem sido relatado no PFC (Dyke et al., 1997) para fornos do Reino Unido e de 1 a 40 ng TEQ/kg para testes alemães (UNEP, 2003).

A US EPA caracterizou um largo intervalo de particulado de forno de cimento no Relatório para o Congresso (CKD, 1995). O relatório baseou-se parcialmente em uma pesquisa de 1991 sobre produtores de cimento conduzida pela Associação de

Cimento Portland (PCA), sendo que os dados foram recebidos de 64% das cimenteiras ativas dos EUA. Os propósitos da amostragem e esforços de análise eram: (1) caracterizar o conteúdo de PCDD/F no clínquer e PFC; (2) determinar a relação, se houvesse alguma, entre o conteúdo de PCDD/F no PFC e o uso de resíduos perigosos como combustível; e (3) determinar a relação, se houvesse alguma, entre o conteúdo de PCDD/F no PFC e o uso de fornos de processos úmidos *versus* processo seco (CKD, 1995). Amostras de clínquer foram coletadas de cinco fornos sem queima de resíduos perigosos e seis fornos com queima de resíduos perigosos. Não foram detectadas PCDD/F em nenhuma amostra de clínquer dos fornos de cimento. Foram detectadas PCDD/F da tetra até a octa-cloradas em amostras de PFCs recicladas obtidas de 10 dos 11 fornos e nas amostras de PFC residuais obtidas de 8 dos 11 fornos.

A concentração TEQ média em PFC dos fornos com queima de resíduos perigosos foi de 35 ng I-TEQ/kg; para os fornos que não queimavam resíduos perigosos, a concentração média na rede de PFC foi de 0,03 ng I-TEQ/kg. Esses resultados foram fortemente influenciados por níveis muito altos em uma das amostras (UNEP, 2003). A geração total de PFC foi de 12,7 milhões de toneladas métricas, em que 64% foi reciclada diretamente de volta ao forno ou no sistema de alimentação de cru. O PFC é usualmente disposto em pilhas, pedreiras ou no aterro; um pouco é vendido para uso como estabilizador de resíduo, como agente de calagem ou material aditivo. A US EPA não conseguiu encontrar orgânicos, compostos voláteis e semivoláteis no PFC.

#### **6.4.1.1 Dados de companhias da CSI sobre PFC**

Oito companhias da CSI relataram suas concentrações de PCDD/F no PFC no ano de 2005. Noventa amostras apresentaram um valor médio de 6,7 ng I-TEQ/kg, aparentemente com forte influência de poucas amostras com níveis altos. As amostras de PFC apresentadas na Figura 33 vêm de fornos via úmida e de fornos via seca longos, do resfriador de clínquer, de *by-pass* e PEs em fornos via seca com pré-aquecedores. Todos os valores TEQ não detectados foram dados como zero. A maior concentração relatada foi de 96 ng I-TEQ/kg.

Um relatório de Lafarge contém mais detalhes sobre as condições de processo aplicadas em dois fornos úmidos longos e um forno seco longo nos EUA e em um forno via seca com pré-aquecedor da Alemanha.

PCDD/F em PFC (fornos longos via úmida ou seca; resfriador de clínquer;  
PE e *by-pass* de poeira de fornos pré-aquecedores suspensos)  
Não detectado está designado como zero. Valor médio = 6,68 ngI-TEQ/kg

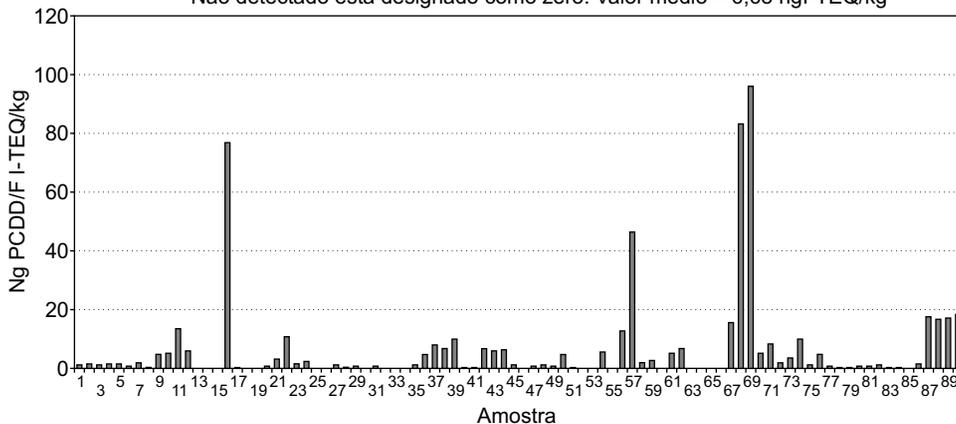


Figura 33 PCDD/F em 90 amostras de pó de forno de cimento provenientes de oito companhias da CSI em 2005.

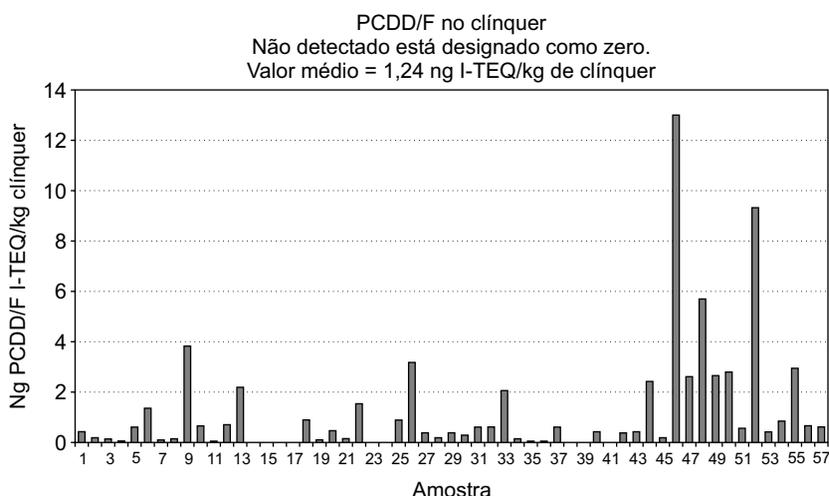
Tabela 22 PCDD/F em medições do CKD por Lafarge.

Tipo de forno	Capacidade [t/d]	Combustíveis	Matérias-primas alternativas	Temperatura do gás de exaustão [°C]	Tipo de filtro	Ano	PFC [ng/kg TEQ]
Pré-quecedor suspenso	950	70% lignito 10% alimento animal 20% gordura animal	nenhuma	150	PE	2001	7,2
Pré-quecedor suspenso	950	100% lignito	nenhuma	137 - 155	PE	2001	5
Úmido longo	619	85% solventes/ 15% coque	4%	185	manga	2002	1,28
Úmido longo	614	85% solventes/ 15% coque	4%	185	manga	2003	0,68
Úmido longo	608	85% solventes/ 15% coque	4%	185	manga	2004	0,48
Seco longo		carvão/ coque de petróleo	6%	215 - 240	manga	2004	0,14
Pré-quecedor suspenso	2,060	36% lignito 8% alimento animal 15% plástico 41% óleo usado	2%	120	PE	2005	4,51
Pré-quecedor suspenso	1,350	50% coque de petróleo/carvão 6% alimento animal 25% pneus 19% plásticos	1%	60	PE	2005	0,47
Pré-quecedor suspenso	1,920	65% de carvão 7% serragem úmida 7% óleo combustível 7% plástico 14% pneus	2%	130	manga	2005	12,3
Seco longo	698	68% coque de petróleo/ carvão 32% combustível líquido reciclado	nenhuma	200	PE	2005	42,5
Pré-calcinador	5,140	carvão de petróleo/ carvão	3,70%	100	PE	2005	2,28

A mais alta temperatura do filtro de manga do forno longo seco não parecia influenciar a concentração de PCDD/F. O método 8290 da EPA foi usado para análises das amostras de PFC americanos; a Alemanha utilizou a EN 1948.

#### 6.4.2 PCDD/F NO CLÍNQUER DE CIMENTO

Oito companhias da CSI relataram as concentrações de PCDD/F em 57 amostras de clínquer em 2005. O valor médio de 1,24 ng I-TEQ/kg parecia ser influenciado por poucas amostras com níveis altos. As amostras de clínquer vieram de fornos de pré-aquecedores suspensos úmidos e secos. Todos os valores de amostra não detectados foram dados como zero. A maior concentração relatada foi de 13 ng I-TEQ/kg.



**Figura 34** PCDD/F em 57 amostras de clínquer provenientes de oito companhias da CSI em 2005.

Oito companhias da CSI relataram as concentrações de PCDD/F em 49 amostras de cimento em 2005. O valor médio é de 0,91 ng I-TEQ/kg. As amostras de cimento vieram de fornos pré-aquecedores suspensos secos e úmidos. Todos os valores de amostra não detectados foram dados como zero. A maior concentração relatada foi de 6,9 ng I-TEQ/kg.

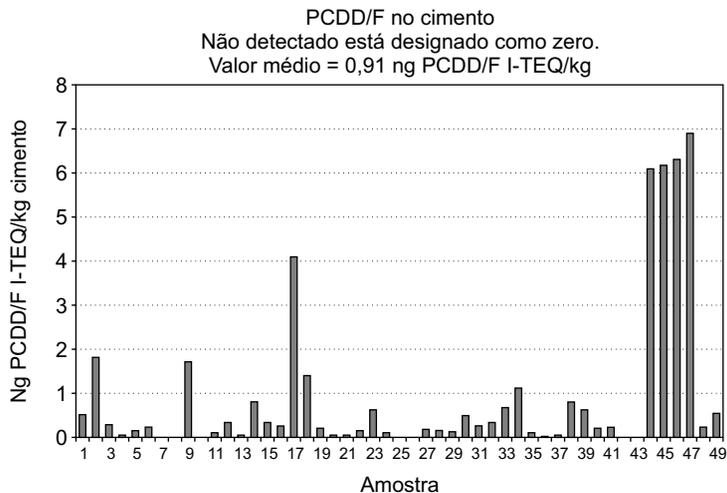


Figura 35 PCDD/F em 49 amostras de cimento de oito companhias da CSI em 2005.

### 6.4.3 PCDD/F NA ALIMENTAÇÃO DO FORNO

Duas companhias da CSI relataram as concentrações de PCDD/F em 11 amostras de alimentação do forno em 2005, consistindo em farinha crua, pellets, pasta e componentes da matéria-prima. O valor médio foi de 1,4 ng I-TEQ/kg. As amostras de alimentação do forno vieram de fornos via seca com pré-aquecedores e via úmida. Todos os valores não detectados foram dados como zero. A maior concentração relatada foi de 7,1 ng I-TEQ/kg.

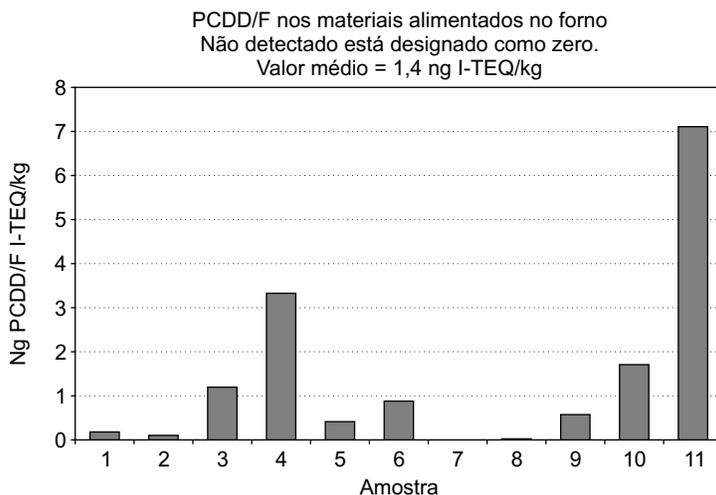
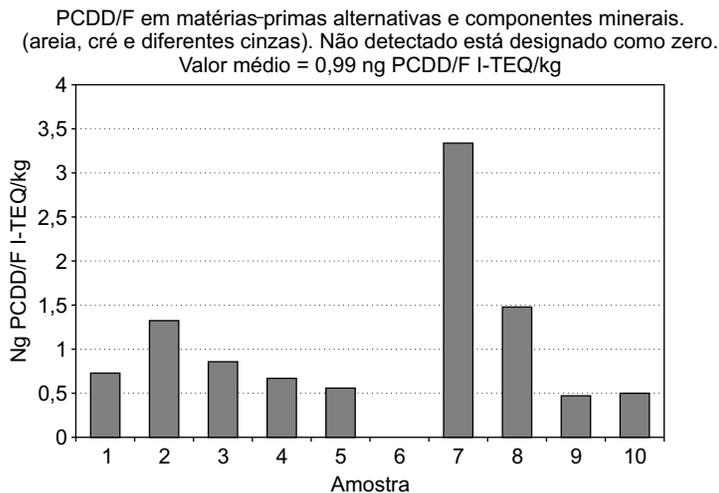


Figura 36 PCDD/F em 11 amostras de alimentação de forno provenientes de duas companhias da CSI em 2005.

Uma companhia da CSI relatou as concentrações de PCDD/F em dez amostras de matérias-primas alternativas em 2005, como areia, carbonatos de cálcio e diferentes cinzas. O valor médio foi de 0,99 ng I-TEQ/kg. As amostras de alimentação do forno vieram de fornos via seca com pré-aquecedores e via úmida. Todos os valores de amostra não detectados foram dados como zero. A maior concentração relatada foi de 3,3 ng I-TEQ/kg.



**Figura 37** PCDD/F em dez amostras de matéria-prima alternativa do forno provenientes de uma companhia da CSI em 2005.



Como as PCDD/F compõem o único grupo de POPs atualmente regulado em vários países, há poucos dados de medições disponíveis para PCB e HCB. Entretanto, as mais de 50 medições de PCB referidas neste relatório mostram que todos os valores estão abaixo de  $0,4 \mu\text{g PCB TEQ}/\text{m}^3$ , muitas com níveis de poucos nanogramas ou abaixo do limite de detecção. Aproximadamente dez medições de HCB estão referidas e mostram uma concentração de poucos nanogramas por metro cúbico ou abaixo do limite de detecção.

Os dados do Capítulo 6 indicam que uma maior confiabilidade deveria ser dada a medições reais das fábricas atuais, não importa se elas são menores que as dos inventários que usam somente fatores de emissão. As medições reais representam condições atuais no que diz respeito às características de matérias-primas e processos da indústria de cimento.

### 7.1 EMISSÕES DE POPs

Um resumo de todas as medições de PCDD/F registradas neste relatório está apresentado como valores médios ou intervalos para países ou companhias de cimento na Tabela 23. Os dados representam mais de 2200 medições de PCDD/F e abrangem o período do início dos anos 1990 até recentemente. Os dados representam níveis de PCDD/F de ambos os fornos: via seca e úmida, com desempenho sob condições de operação normal e no pior cenário, e com o coprocessamento de ampla gama de resíduos perigosos alimentados no queimador principal e na entrada do forno (pré-aquecedor/pré-calcinador). Os dados também abrangem alguns países em desenvolvimento na África, Ásia e América do Sul, mas nenhum dado, entretanto, está disponível de fornos verticais, o qual ainda é o processo dominante na China (em número de fornos).

Muitos dos dados apresentados com altos valores dos EUA são provenientes de ensaios de queima feitos na década de 1990, frequentemente em fornos via úmida alimentados com resíduos perigosos sob o cenário de piores condições, ou seja, altas taxas de alimentação de resíduos e altas temperaturas no DCPA, etc. A esmagadora maioria de dados apresentados no Capítulo 6 indica que esses altos valores agora representam o passado. A média das concentrações de PCDD/F de gás de combustão nos fornos europeus é de aproximadamente  $0,02 \text{ ng TEQ}/\text{m}^3$ , representando centenas de medições. Em termos gerais, emissões provenientes da indústria cimenteira podem ser classificadas hoje como baixas, até mesmo quando resíduos e resíduos perigosos são utilizados como co-combustível.

**Tabela 23** Resumo de dados de medições de PCDD/F.

País	Usa CMPA?	Concentração de <sup>a</sup> PCDD/F em ng TEQ/m <sup>3</sup>	N	Fator de emissão em µg TEQ/ton de cimento <sup>a</sup>
Austrália	Sim	0,001-0,07	55	0,032-0,216
Bélgica	Sim	<0,1	23	
Canadá	Sim	0,0054-0,057	30	
Chile	Sim	0,0030-0,0194	5	
Colômbia	Sim	0,00023-0,0031	3	
Dinamarca	Sim	<0,0006-0,0027	?	
Egito	Sim	<0,001	3	
Europa	Sim	<0,001-0,163	230	<0,001-5
Alemanha 1989-1996	Sim	0,02	>150	
Alemanha 2001	Sim	<0,065	106	
Holcim 2001	Sim	0,0001-0,2395	71	0,104 (clínquer)
Holcim 2002	Sim	0,0001-0,292	82	0,073 (clínquer)
Holcim 2003	Sim	0,0003-0,169	91	0,058 (clínquer)
Heidelberg	Sim	0,0003-0,44	>170	
Japão	Sim	0-0,126	164	
Lafarge	Sim	0,003-0,231	64	
México	Sim	0,0005-0,024	3	
Noruega	Sim	0,02-0,13	>20	0,04-0,40
Filipinas	Sim	0,0059-0,013	5	
Polônia	Sim	0,009-0,0819	7	
Portugal		0,0006-0,0009	4	
RMC	Sim	0,0014-0,0688	13	
Siam	Sim	0,0006-0,022	4	
África do Sul	(sim)	0,00053-0,001	2	
Espanha	Sim	0,00695	89	0,014464
Espanha Cemex	Sim	0,0013-0,016	5	
Espanha Cimpor	Sim	0,00039-0,039	8	
Taiheiyō	Sim	0,011	67	
Tailândia	Sim	0,0001-0,018	12	0,00024-0,0045
Reino Unido	Sim	0,012-0,423	14	<0,025-1,2
Uniland	Sim	0,002-0,006	2	0,005-0,011
EUA <sup>b</sup>	Sim	0,004--50	~750	< 0,216-16,7
Venezuela	Sim	0,0001-0,007	5	
Vietnã		0,0095-0,014	3	

a. Os números são dados na forma de um intervalo ou uma média.

b. Os números altos provenientes dos EUA são de medições feitas no início dos anos 1990; o número de medições é aproximado.

A compilação dos dados não é completa no sentido de que nem todos os fornos no mundo são contemplados e deve haver ainda fábricas individuais em operação que tenham potencial para redução significativa de suas emissões. Espera-se que o conhecimento geral sobre as principais causas da formação e medidas práticas para controle de emissões de PCDD/F permita que toda a indústria cimenteira reduza suas emissões abaixo de  $0,1 \text{ ng TEQ/m}^3$ . Fornos com pré-aquecedores/pré-calcinadores geralmente parecem emitir níveis ligeiramente mais baixos de PCDD/F que fornos via úmida, e dados indicam que o coprocessamento de resíduos e matérias-primas alternativas nesses fornos não influencia as emissões.

As 47 medições de emissões recolhidas de vários países em desenvolvimento mostraram uma concentração média de  $0,0056 \text{ ng TEQ/m}^3$ , com um máximo de  $0,024 \text{ ng TEQ/m}^3$  e um mínimo de  $0,0001 \text{ ng TEQ/m}^3$  (veja a Figura 38). Muitas dessas medições são feitas quando combustíveis e matérias-primas alternativas são alimentados.

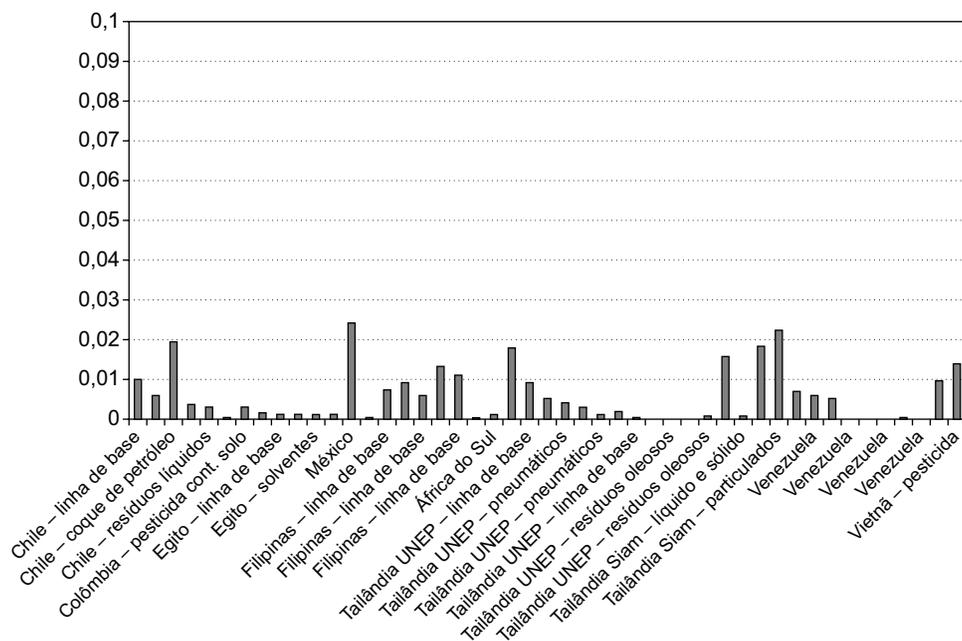


Figura 38 Quarenta e sete medições de PCDD/F de vários países em desenvolvimento ( $\text{ng TEQ/m}^3$ ).

## 7.2 EMISSÕES ESTIMADAS UTILIZANDO FATORES DE EMISSÕES

A contribuição de dioxinas típicas da indústria de cimento nos inventários nacionais europeus é de cerca de 0,5%, utilizando fatores de emissão no intervalo entre  $0,001$  e  $5 \mu\text{g/t}$  de cimento, mas a indústria de cimento nem mesmo foi mencionada em alguns inventários (Edujlee, 1996). O inventário de dioxinas europeu baseou-se em um simples fator de emissão de  $0,15 \mu\text{g/t}$  de cimento; os fa-

tores de emissão não foram diferenciados de acordo com a tecnologia do forno, temperatura do DCPA ou alimentação de resíduo.

Dados da Europa indicam uma concentração média de PCDD/F no gás de combustão dos fornos secos europeus em aproximadamente  $0,02 \text{ ng TEQ/m}^3$ . Se forem consideradas uma média de volume de gás de exaustão de  $2300 \text{ Nm}^3/\text{t}$  de clínquer e uma taxa clínquer/cimento de 0,8, isto daria um fator de emissão de  $0,037 \text{ } \mu\text{g TEQ/t}$  de cimento, ou seja, um quarto do valor usado no inventário europeu (Van Loo, 2004). Essa abordagem foi usada em Hong Kong assumindo uma concentração máxima de gás de saída de  $0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$ , 7680 horas de operação por ano e uma taxa de fluxo de  $7000 \text{ m}^3/\text{min}$  do forno de cimento local, dando uma contribuição máxima de 1,4%.

O inventário global de emissão de dioxinas do PNUMA para 1996 (UNEP, 1999) aplica um fator de emissão para resíduos perigosos queimados em indústrias cimenteiras de  $2600 \text{ } \mu\text{g TEQ/t}$ , ou seja, indicando uma contribuição global da indústria cimenteira de 4,9 a 6,07% do total de emissões de dioxina. O fator de emissão para resíduos não perigosos queimados em indústrias cimenteiras é de  $200 \text{ } \mu\text{g TEQ/t}$ , e a contribuição global subsequente será de 2,3 a 2,86% do total de emissões.

Assumindo a mesma média de volume de gás de exaustão de  $2300 \text{ Nm}^3/\text{t}$  de clínquer, como ilustrado, essa cifra constituiria uma concentração de gás de saída de  $1130 \text{ ng TEQ/Nm}^3$  e  $87 \text{ ng TEQ/m}^3$  para resíduos perigosos e resíduos não-perigosos queimados pela indústria de cimento, respectivamente. Isto é muito improvável; as concentrações mais altas relatadas na literatura são de aproximadamente  $50 \text{ ng TEQ/m}^3$  de um forno úmido dos EUA testado sob as piores condições no início dos anos 1990 (Chadbourne, 1997). Comparado com a concentração média de PCDD/F nos fornos europeus, de  $0,02 \text{ ng TEQ/m}^3$ , esse fator de emissão daria uma contribuição estimada em 56.000 vezes mais alta para fornos com queima de resíduos perigosos. Isso parece improvável, também pelo fato de muitos dos fornos europeus substituírem combustível fóssil por materiais residuais e muitos estarem utilizando resíduos perigosos com regularidade.

Os dois artigos-pôsteres de Kucherenko et al. (2001a; 2001b) apresentados no Capítulo 6.3.3 parecem estar incompletos. Não há informações sobre processos de produção de cimento ou condição dos processos, e nenhuma informação sobre o número de amostras colhidas ou de concentrações de PCDD/F medidas nas chaminés, somente o fator de emissão derivado,  $20,2231 \text{ ng I-TEQ/t}$  de clínquer, ou aproximadamente  $200 \text{ } \mu\text{g TEQ/t}$ . A descrição experimental é, infelizmente, dividida entre os dois artigos-pôsteres, o que dificultou a obtenção de uma avaliação do que realmente foi feito e como. Parece que as amostragens de gás de chaminé duraram entre 5 e 20 minutos e foram feitas com um “amostrador de grande volume de ar”. Para ser considerado “representativo” na Europa e EUA, seria preciso amostrar o gás de saída entre 6 e 8 horas e utilizar equipamentos de amostragem certificados, com bocal e

absorvente próprios; amostradores de grande volume de ar são normalmente usados para amostras de ar ambiente na Europa e EUA.

Se, no entanto, nós assumirmos um forno via seca com pré-aquecedor com um volume médio de gás de exaustão de 2300 m<sup>3</sup>/ton de clínquer, esta cifra constituirá uma concentração de gás de saída de 88 ng TEQ/m<sup>3</sup>. Se, por outro lado, assumirmos um forno via úmida com um volume médio de gás de exaustão de 4000 m<sup>3</sup>/ton de clínquer, essa cifra constituirá uma concentração de gás de exaustão de 50 ng TEQ/m<sup>3</sup>; a última suposição é a mais provável. A maior concentração de gás de exaustão relatada na literatura é de aproximadamente 50 ng TEQ/m<sup>3</sup> nos fornos via úmida dos EUA testados sob as piores condições em um teste de queima; supõe-se que esse forno deveria operar sob condições normais. O fator de emissão obtido neste estudo pode ser real, mas a informação proveniente realmente não dá suporte à mensagem; também, concluir que esse fator de emissão é representativo para as indústrias de cimento (baseado em uma medição?) na Federação Russa é duvidoso.

Quando o PNUMA investigou instalações industriais e categorias de fontes na Tailândia, as concentrações de PCDD/F variaram em seis ordens de magnitude; o forno de cimento foi o mais baixo e a incineração de resíduos hospitalares o mais alto, com 33,8 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>, ou seja, 113.000 vezes mais. O fator de emissão foi de 0,017 µg I-TEQ/t e 0,005 µg I-TEQ/t, para fornos sem utilização de resíduos, e 0,001 µg I-TEQ/t e 0,0003 µg I-TEQ/t, para fornos com coprocessamento de resíduos perigosos.

A ferramenta do PNUMA (UNEP, 2003) fornece fatores de emissão para todas as categorias de fontes e processos que estão listados no Anexo C, partes II e III da Convenção de Estocolmo. Essa ferramenta diferencia as dez principais categorias de acordo com seu desempenho. A Classe 1 refere-se à baixa tecnologia (sem nenhum sistema de CPA), a Classe 2, a tecnologias/combustão controlada mais novas (com sistema de CPA mínimo) e, finalmente, as Classes 3 e 4 referem-se às últimas tecnologias (com sistemas de CPA sofisticados). Para fornos de cimento, os seguintes fatores de emissão são sugeridos: 5 µg I-TEQ/t para fornos de eixo vertical e fornos via úmida de cimento com temperatura do coletor de partículas acima de 300°C; 0,6 µg I-TEQ/t para fornos via úmida com temperatura de coletor de partículas entre 200 e 300°C; e 0,005 µg I-TEQ/t para todos os fornos via seca ou úmida em que o DCPA é mantido abaixo de 200°C. Comparados com todas as outras categorias de fontes industriais dadas no *Toolkit*, os fatores de emissão da indústria de cimento estão entre os mais baixos (UNEP, 2003).

Muitos dos dados de inventários apresentados no Capítulo 6 têm usado os fatores de emissão publicados pela US EPA (1998), ou seja, 16,7 e 0,216 µg I-TEQ/t de cimento para fornos de cimento com coprocessamento e sem coprocessamento de resíduos perigosos, respectivamente, como, por exemplo o inventário italiano de Lombardy.

### 7.3 EMISSÕES DE POPs POR MEIO DE MATERIAIS SÓLIDOS

Quando a US EPA e a PCA analisaram o clínquer dos fornos de cimento dos EUA no início dos anos 1990, as PCDD/F não puderam ser identificadas (CKD, 1995). Entretanto, dados das companhias da CSI nesse estudo mostraram um valor médio de 1,24 ng I-TEQ/kg para o clínquer e 0,91 ng I-TEQ/kg para o cimento. O cimento é frequentemente misturado com PFC, e um valor mais alto para o cimento do que para o clínquer pode ser estimado, e não o contrário.

Era esperada concentração bastante baixa de PCDD/F no clínquer em virtude das altas temperaturas do material dentro do forno (1450°C). Se assumirmos que as PCDD/F vieram com a matéria-prima (um valor médio de 1,4 ng I-TEQ foi encontrado nos materiais de alimentação) e/ou o combustível, acabamos com o dilema: seria fisicamente impossível as PCDD/F sobreviverem às temperaturas de dentro do forno; as PCDD/F devem existir por outras razões. Uma possível explicação para as PCDD/F no clínquer poderia ser a contaminação através do ar ambiente no processo de resfriamento. Centenas de metros cúbicos de ar ambiente são utilizadas para o resfriamento, e pesquisas de oito países da UE têm apresentado concentrações de 1 a 705 fg (fentogramas) I-TEQ/m<sup>3</sup> para o ar urbano e rural (Fiedler, 2003). Uma segunda explicação possível poderia ser contaminação através da adsorção de pó e materiais residuais no resfriador; a possibilidade de adsorção de camadas de poeira é grande. Uma terceira possibilidade, que por enquanto não pode ser descartada, é a contaminação através do preparo das amostras para análise. O clínquer são esferas duras difíceis de serem quebradas, e a contaminação durante a preparação da amostra no laboratório não é impossível.

Um intervalo de concentrações entre 0,001 e 40 ng TEQ/kg tem sido relatado na literatura para PCDD/F no PFC. Os dados de oito companhias da CSI coletados para este estudo mostraram um valor médio de 6,7 ng I-TEQ/kg para 90 amostras; a maior concentração relatada foi de 96 ng I-TEQ/kg. As amostras de PFC constituíam diferentes fontes de particulados de fornos via úmida e via seca longos, de resfriador de clínquer, de *by-pass* e PEs em fornos via seca com pré-aquecedores. Amostras de alimentação do forno apresentaram valor médio de 0,99 ng I-TEQ/kg.

A comparação com outros materiais conhecidos pode pôr as cifras em perspectiva. Por exemplo, resíduos provenientes da incineração de resíduos urbanos (IRU) e outros processos de combustão têm mostrado níveis acima de 13.000 ng PCDD/F TEQ/kg em cinzas volantes de IRU; acima de 5.800 ng PCDD/F TEQ/kg têm sido encontrados em cinzas volantes da combustão de madeira; e acima de 42.000 ng PCDD/F TEQ/kg têm sido observados em fuligem de sistemas de aquecimento doméstico.

Solos contaminados dentro da CE têm concentrações de várias centenas, até aproximadamente 100.000 ng PCDD/F TEQ/kg de matéria seca. As maiores concentrações foram encontradas na Finlândia, nos locais contaminados com substâncias preservantes de madeira, e na Holanda, perto de um incinerador de sucatas

de automóveis e de arame. A US EPA tem estimado os valores médios de TEQ para solos de terrenos (solos) urbanos e rurais, sendo de 13,4 e 4,1 ng I-TEQ/kg de solo, respectivamente (Fiedler, 2003).

Sedimentos dentro da CE normalmente variam de poucos ng de PCDD/F TEQ/kg até 50 ng TEQ/kg de material seco. Entretanto, “locais críticos” têm sido identificados em vários países onde as concentrações excederam 1000 ng de PCDD/F TEQ/kg; até 80.000 ng I-TEQ/kg foram relatados na Finlândia a jusante de um sítio produtor de preservantes de madeira. Núcleos de 11 lagos/reservatórios situados em diferentes localizações geográficas nos EUA foram selecionados para representar condições de referência (ou seja, não se conhecem fontes próximas de PCDD/F). Com base nos sedimentos recentemente depositados, as concentrações TEQ de PCDD/F variam entre 0,11 ng TEQ/kg e 15,6 ng TEQ/kg com uma média de 5,3 ng TEQ/kg (Fiedler, 2003).

Áustria e Alemanha têm estabelecido uma concentração máxima permitida de 100 ng PCDD/F TEQ por kg de material seco para lodos de depuração aplicados em terras agrícolas. As concentrações dentro de vários países da UE vão de menos de 1 ng PCDD/F TEQ/kg até cerca de 200 ng TEQ/kg de material seco, com níveis na Alemanha alcançando mais de 1000 ng de PCDD/F TEQ/kg. Concentrações médias de PCDD/F em lodos de depuração são bastante similares para cada país, situadas entre 10 e 40 ng PCDD/F TEQ/kg (Fiedler, 2003).

Os peixes bioacumulam PCDD/Fs, e centenas de ng TEQ/kg de gordura têm sido detectados; essas concentrações são mais altas do que em animais terrestres, como bovinos, porcos ou galinhas. Predadores maiores como águias do mar ou *guillemots* também apresentaram altas concentrações de PCDD/F: como um exemplo, na Finlândia, 830 a 66.000 ng TEQ/kg de gordura foram encontrados na águia-rabalva [*Haliaeetus albicilla*]. O banco de dados de dioxina sueco relatou um largo intervalo de concentrações de dioxinas em focas-aneladas [*Phoca hispida*]: 6,3 a 217 ng TEQ/kg de peso fresco (Fiedler, 2003).

Santillo et al. (2001) analisaram amostras de manteiga aleatoriamente coletadas de 24 países; a mediana dessa investigação foi de 0,51 ng TEQ/kg para PCDD/F e de 1,02 ng WHO-TEQ/kg para PCBs semelhantes a dioxinas. As médias anuais de PCDD/F (ng TEQ/kg de gordura) no leite materno na Alemanha, de um total de 2.438 amostras coletadas entre 1985 e 1998, caiu em aproximadamente 60% durante dez anos, de cerca de 30 ng TEQ/kg de gordura para 12,9 ng TEQ/kg de gordura (Fiedler, 2003).

Essa comparação mostra que produtos e resíduos da indústria de cimento tiveram níveis de dioxinas na mesma magnitude de comidas como peixe, manteiga e leite materno, e menos que a concentração máxima permitida de 100 ng TEQ por kg para lodos de depuração aplicados em terra agrícola.



A formação de PCDD/F e subsequente emissão exigem a presença simultânea dos seguintes fatores de influência:

- ◆ superfícies de particulados, ou seja, locais nos quais se possa catalisar a formação;
- ◆ hidrocarbonetos e cloreto(s);
- ◆ intervalo de temperatura apropriada entre 200°C e 450°C, com uma máxima em torno de 350°C;
- ◆ tempo de residência apropriado, provavelmente mais de 2 segundos.

## 8.1 PRINCIPAIS MEDIDAS DE CONTROLE

As opções para controle de emissões de PCDD/F de fornos de cimento estão em geral dentro de duas categorias:

1. controle da qualidade do material alimentado;
2. controle das condições de operação pós-forno em fornos via úmida.

## 8.2 MELHORES TÉCNICAS DISPONÍVEIS E MELHORES PRÁTICAS AMBIENTAIS

O processo de produção de cimento tem impacto no uso da energia e nas emissões atmosféricas. Para fábricas novas e grandes reformas, as melhores técnicas disponíveis (MTD) para a produção de clínquer do cimento são fornos de processo via seca com pré-aquecedores multiestágios e pré-calцинаção. As seguintes medidas primárias gerais (otimização do processo integrado) parecem ser suficientes para respeitar o nível de emissões de 0,1 ng PCDD/F I-TEQ/Nm<sup>3</sup>:

- ◆ Um processo estável, operando próximo dos valores estabelecidos como parâmetros de referência do processo, é benéfico para todas as emissões de fornos, bem como para o uso de energia. Isto pode ser obtido através da aplicação de:
  - ◆ otimização de controle do processo, incluindo sistemas de controle automáticos computadorizados;
  - ◆ o uso de sistemas modernos de alimentação de combustível.
- ◆ Minimização do uso de energia de combustível por meio de:
  - ◆ pré-aquecimento e pré-calцинаção, na medida do possível, considerando a configuração do sistema forno existente.

- ◆ Seleção cuidadosa e controlada das substâncias que entram no forno pode reduzir emissões, e, quando for viável, deve-se selecionar matérias-primas homogêneas e combustíveis com baixo teor de enxofre, nitrogênio, cloro, metais e componentes orgânicos voláteis.

O parecer de peritos do IPPC Bureau (Gabinete Europeu para a Prevenção e Controle Integrados de Poluição) desempenhou papel importante na identificação das Melhores Práticas Ambientais (MPA) e MTD para a indústria de cimento (IPPC, 2001). No documento de Referência de Melhores Técnicas Disponíveis (BREF), técnicas e possíveis níveis de emissões associados ao uso de MTD estão apresentados, sendo considerados adequados para o setor como um todo.

Onde os níveis de emissões “*associados com as melhores técnicas disponíveis*” são apresentados, isto deve ser entendido no sentido de que esses níveis representam o desempenho ambiental que pode ser antecipado como um resultado da aplicação, no setor, das técnicas descritas, tendo em mente o balanço de custos e as vantagens inerentes à definição da MTD aplicada. Entretanto, não são limites de emissões e não devem ser entendidos como tal. Em alguns casos pode ser tecnicamente possível obter melhores níveis de emissão, mas em virtude dos custos envolvidos ou da falta de consenso, essas tecnologias não são consideradas apropriadas como MTD para o setor como um todo.

O conceito de “*níveis associados com as MTD*” deve ser distinguido do termo “*nível alcançável*”. Nível descrito como “*alcançável*” utilizando uma técnica em particular ou uma combinação de técnicas deve ser entendido como sendo o nível que pode ser esperado em um período de tempo substancial em uma instalação ou processo bem mantido e operado utilizando essas técnicas.

O custo atual para aplicação de uma técnica dependerá grandemente da situação específica em relação a, por exemplo, taxas, impostos e características técnicas da instalação em análise. Não é possível avaliar completamente esses fatores específicos de cada local.

Pretende-se que as MTD possam ser utilizadas para julgar o desempenho atual de uma instalação existente ou julgar uma proposta para uma nova instalação e, assim, auxiliar na determinação das condições apropriadas, tendo por base as MTD, para aquela determinada fábrica. Prevê-se que as novas instalações poderiam ser desenhadas para desempenhar um nível igual ou ainda melhor que os níveis gerais das MTD. Considera-se também que muitas instalações existentes poderiam evoluir razoavelmente, ao longo do tempo, para o nível geral das MTD ou melhor. Embora os níveis das MTD e das MPA não estabeleçam normas juridicamente vinculadas, eles fornecem informações para orientação da indústria, Estados e público em geral sobre os níveis de emissões alcançáveis quando são utilizadas determinadas técnicas.

### 8.3 MEDIDAS CRÍTICAS – RESUMO

As seguintes medidas primárias são consideradas as mais críticas em relação à formação e emissões de PCDD/F provenientes de fornos de cimento:

- ◆ Resfriar rapidamente os gases de exaustão do forno para temperaturas abaixo de 200°C em fornos longos via úmida ou via seca sem pré-aquecimento. Nos fornos equipados com pré-aquecedores e pré-calcinadores modernos esta característica já é inerente ao processo.
- ◆ Limitar ou evitar a alimentação de matérias-primas alternativas como parte da mistura de matérias-primas se incluírem materiais orgânicos.
- ◆ Não alimentar combustível alternativo durante a partida e parada do processo do forno.
- ◆ Monitorar e estabilizar os parâmetros críticos do processo, ou seja, alimentação homogênea de farinha e combustível, dosagens bem reguladas e excesso de oxigênio.



Este relatório avalia cerca de 2200 medições de PCDD/F feitas desde o final da década de 1970 até recentemente. Os dados representam níveis de emissões de tecnologias de processo de grande capacidade, incluindo fornos de cimento que utilizam tecnologias via úmida e via seca, trabalhando sob condições normais e de pior caso, sem ou com coprocessamento de vasta gama de combustíveis e matérias-primas alternativas, e com resíduos – perigosos ou não – alimentados ao queimador principal, na entrada do trecho rotativo do forno (caixa de fumaça) e nos pré-aquecedores/pré-calcinadores. Fornos verticais, muito embora sejam uma tecnologia considerada obsoleta, ainda que comuns em alguns países, não foram tratados neste relatório em virtude falta de dados de emissões. Os dados de PCDD/F apresentados neste relatório mostram que:

- ◆ A maior parte dos fornos de cimento pode atingir um nível de emissões de 0,1 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> se medidas primárias forem aplicadas.
- ◆ O coprocessamento de combustíveis e matérias-primas alternativos, alimentados no queimador principal, na caixa de fumaça ou no pré-calcinador, não parece influenciar ou mudar as emissões de POPs.
- ◆ Dados de fornos de cimento via seca com pré-aquecedores de países em desenvolvimento apresentados neste relatório mostram níveis de emissões muito mais baixos que 0,1 ng TEQ/Nm<sup>3</sup>.

As emissões de fornos modernos com pré-aquecedores/pré-calcinadores parecem geralmente ser um pouco menores que as emissões de fornos úmidos. Uma prática comum em muitos países hoje é o coprocessamento de resíduos e matérias-primas alternativos em fornos via seca com pré-aquecedores, evitando assim o uso de combustíveis fósseis e recursos minerais como matérias-primas. Um exemplo ilustra isto: um projeto do PNUMA mediu emissões entre 0,0001 e 0,018 ng TEQ/m<sup>3</sup> de um forno via seca com pré-aquecedor na Tailândia, substituindo parte do combustível fóssil por pneus e resíduos perigosos; a concentração mais baixa foi encontrada quando o forno estava coprocessando resíduos perigosos: 0,0002 ng TEQ/m<sup>3</sup>.

Dados de emissões de fornos de cimento dos Estados Unidos na década de 1980 e primeira parte da década de 1990 estão em contraste com esses resultados encontrados. Eles frequentemente indicaram que fornos de cimento que coprocessam resíduos perigosos como co-combustível apresentaram emissões mais altas de PCDD/F que fornos com coprocessamento de resíduos não-perigosos ou que utilizam combustível convencional somente. Entretanto, em todos os documentos recentes, a US EPA tem explicado a causa mais provável para esses valores encontrados, notadamente pelo fato de os fornos de cimento com queima de resíduos

perigosos terem sido usualmente testados sob condições de testes de queima de “pior cenário”, ou seja, tipicamente altas taxas de alimentação de resíduos e altas temperaturas no equipamento de controle de poluição atmosférica, condições hoje conhecidas por estimular a formação de PCDD/F. Entretanto, fornos de cimento com queima de resíduos não-perigosos ou somente combustível fóssil convencional foram testados sob condições normais, nenhuma condição de “pior cenário”, tornando a comparação entre fornos com queima de resíduos perigosos e com queima de resíduos não-perigosos questionável. Reduzir a temperatura na entrada do equipamento de controle de poluição atmosférica é um fator que demonstra ter impacto significativo, limitando a formação de dioxinas e emissões em todos os tipos de fornos de cimento, independente da alimentação de resíduo, já que se acredita que temperaturas mais baixas impedem a formação catalítica de PCDD/Fs na pós-combustão.

Para novas fábricas de cimento e grandes reformas, as melhores técnicas disponíveis para a produção de clínquer do cimento são os fornos via seca com pré-aquecedor multistágio e pré-calcinação. Um processo estável e equilibrado no forno, operando próximo dos pontos definidos como parâmetros de processo, é benéfico tanto para todas as emissões do forno quanto para o uso de energia. A medida primária mais importante para assegurar um nível de emissão de 0,1 ng TEQ/Nm<sup>3</sup> em fornos longos via úmida ou seca sem pré-aquecimento é o resfriamento rápido dos gases de exaustão do forno para abaixo de 200°C. Em fornos modernos com pré-aquecimento e pré-calcinação essa característica já é inerente ao desenho do processo. A alimentação de matérias-primas alternativas que incluam materiais orgânicos como parte da farinha deve ser evitada, e nenhum combustível alternativo deve ser alimentado na partida e parada do processo do forno.

Este relatório também apresenta grande número de medições de PCDD/F em produtos e resíduos da indústria de cimento. Os níveis são normalmente baixos e da mesma magnitude dos encontrados em alimentos como peixe, manteiga e leite materno, bem como em solo, sedimentos e lamas de estações de tratamento.

Uma vez que as PCDD/F formam o único grupo de POPs usualmente regulamentado até o momento, há poucas medições disponíveis para HCB e PCBs. Entretanto, as mais de 50 medições de PCB referidas neste relatório mostram, em sua totalidade, valores abaixo de 0,4 µg PCB TEQ/m<sup>3</sup>, vários com níveis de poucos nanogramas ou abaixo do limite de detecção. Dez medições de HCB mostram uma concentração de poucos nanogramas por metro cúbico ou concentrações abaixo do limite de detecção.

# DIOXINAS E FURANOS NO BRASIL: A FORMAÇÃO E EMISSÃO EM FORNOS DE CIMENTO NO ÂMBITO DA CONVENÇÃO DE ESTOCOLMO

# 10

Eng. MSc. Luiz Carlos Busato

## RESUMO EXECUTIVO

Os compostos conhecidos como dioxinas e furanos (PCDD/Fs) constam do Anexo C – parte I da Convenção de Estocolmo, e são consideradas “*poluentes orgânicos persistentes formados e liberados não intencionalmente por fontes antropogênicas*”. A queima de resíduos perigosos em fornos de cimento é citada como uma das fontes industriais que apresentam potencial de formação e emissão dessas substâncias. A obra de Karstensen (2006) analisa as características do processo de produção de cimento, os mecanismos de formação e destruição das dioxinas e furanos e compila mais de 2.000 dados de emissões e contribuições do setor de cimento no inventário de emissões de vários países. Ainda que seja a obra mais abrangente e completa sobre o tema, não apresenta dados sobre o Brasil.

Em 1979, durante a crise do petróleo, as indústrias de cimento brasileiras assinaram o “Protocolo de Redução e Substituição do Consumo de Óleo Combustível na Indústria Cimenteira”. Em uma década, o setor mudou seu perfil de consumo energético e incluiu o consumo de combustíveis alternativos em sua matriz – já na segunda metade da década de 1980, a tecnologia de fornos via seca predominava no parque industrial brasileiro, e o uso de combustíveis alternativos como a casca de arroz, moinha de carvão vegetal, pneus e outros fazia parte do contexto da época.

A prática do coprocessamento de resíduos, inclusive perigosos, chegou ao país na década seguinte, quando também foi regulamentada nos Estados mais industrializados e em nível federal. A formação e emissão de dioxinas e furanos pelos fornos que realizavam o coprocessamento de certos resíduos considerados como “precursores da formação” desses compostos foi um dos aspectos considerados na legislação brasileira.

Este trabalho utiliza um banco de dados com 60 resultados de medições de PCDD/Fs oriundos de 20 fornos de clínquer em operação no Brasil. A média encontrada para o conjunto das amostras foi de 0,04336 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> e a mediana de 0,01251 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>. A contribuição total anual de emissões de PCDD/Fs do setor é de 1,395 g I-TEQ/ano (ano-base 2007), o que corresponde a algo em torno de 0,5% das emissões totais de PCDD/Fs no Brasil.

O estudo aponta a importância da manutenção de um banco de dados das emissões de PCDD/Fs a partir dos fornos de cimento como contribuição para a implementação da Convenção de Estocolmo no Brasil.

## 10.1 INTRODUÇÃO

A Convenção de Estocolmo sobre os POPs (Poluentes Orgânicos Persistentes) tem por objetivo, definido em seu Artigo 1º, “*proteger a saúde humana e o meio ambiente dos poluentes orgânicos persistentes*”. As policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs) e os policlorodibenzofuranos (PCDFs), conhecidos, respectivamente, como dioxinas e furanos (PCDD/Fs) fazem parte da lista das doze substâncias químicas conhecidas como POPs, também chamados de “doze sujos” atualmente abordados pela Convenção de Estocolmo. As PCDD/Fs são listadas no Anexo C – parte I da convenção e são consideradas “*poluentes orgânicos persistentes formados e liberados não intencionalmente por fontes antropogênicas*”.

O Anexo C – partes II e III da convenção relaciona as categorias de fontes que têm o potencial de formação e liberação não intencional comparativamente altas das substâncias citadas neste Anexo. A queima de resíduos perigosos em fornos de cimento é citada como uma das fontes industriais que apresentam esse potencial, dentro de um universo de vinte diferentes categorias listadas no Anexo C da convenção.

A obra do norueguês Kåre H. Karstensen (2006), *Formação e Emissão de POPs pela Indústria de Cimento*, publicada pelo WBCSD (Conselho Empresarial Mundial para o Desenvolvimento Sustentável), é uma referência no mundo sobre o tema. Trata-se do maior levantamento já realizado sobre emissões de dioxinas e furanos a partir de fábricas de cimento – a despeito das lacunas de dados e informações ressaltadas pelo próprio autor. Uma dessas lacunas diz respeito à distribuição geográfica dos dados compilados: estes são maciçamente obtidos a partir de medições realizadas nos países desenvolvidos do Hemisfério Norte, somando-se a estas os dados das Filipinas, Tailândia e da Austrália, entre outros. São também mencionados alguns dados da Colômbia,<sup>13</sup> Chile, México<sup>14</sup> e Venezuela. Não há menção a dados obtidos com o parque cimenteiro brasileiro, ou de publicações reconhecidas que tragam dados do Brasil, mesmo sendo o país responsável por cerca de 27% da produção e consumo do cimento nas Américas, excetuando-se os Estados Unidos.<sup>15</sup>

O presente trabalho busca preencher essa lacuna com a apresentação de informações, dados e uma análise crítica sobre o contexto de formação e emissões de PCDD/Fs a partir do setor brasileiro de produção de cimento. Com isso espera-se:

- ♦ Contribuir com a Iniciativa para a Sustentabilidade do Setor de Cimento (CSI) conduzida mundialmente pelo WBCSD e que conta com a participação dos principais grupos produtores de cimento atuantes no Brasil.

---

13. Dados fornecidos pelo grupo Holcim, citados em Karstensen (2006).

14. Dados do trabalho de Quiroga (2004), de fornos do grupo Cemex, citados em Karstensen (2006).

15. Considerando dados de 2007. Fontes: SNIC (2008) – produção brasileira; Cembureau – The European Cement Association (2008), para os dados das Américas e EUA.

- ◆ Contribuir com a implementação no Brasil dos Artigos 5, 9, 10 e 11 da Convenção de Estocolmo que dizem respeito, respectivamente: (Art. 5) às medidas para reduzir ou eliminar as liberações da produção não-intencional de POPs; (Art. 9) ao intercâmbio de informações; (Art. 10) à informação, sensibilização e formação do público; e (Art. 11) à investigação, desenvolvimento e vigilância.
- ◆ Contribuir com o Inventário Nacional de Fontes e Estimativas de Liberações de Dioxinas e Furanos, por meio do fornecimento de dados primários de emissões de PCDD/Fs por fornos de clínquer no Brasil.

Espera-se também que este trabalho contribua para o debate sobre o tema em outros países em desenvolvimento, em especial na América Latina ou nas nações de língua portuguesa. O conteúdo da obra foi elaborado buscando sua utilidade para os órgãos ambientais e outras entidades do governo, sociedade, comunidade acadêmica e indústria.

Este trabalho inicia-se com uma revisão histórica envolvendo a destruição térmica de resíduos no Brasil, o desenvolvimento do setor cimenteiro e a evolução do tema “dioxinas e furanos” no país. Posteriormente, apresentam-se as principais características do setor de cimento no Brasil, com ênfase nas questões que trazem alguma relação com a formação e emissão de PCDD/Fs. Ressalta-se que não se contempla aqui a base conceitual das diferentes tecnologias de produção de clínquer e cimento, nem os mecanismos de formação das PCDD/Fs, visto que essas informações já constam da obra original do Dr. Karstensen (2006).

O estudo também traz um resumo dos marcos legais e regulamentações que envolvem a questão das emissões de PCDD/Fs e informações a respeito da ratificação e iniciativas de implementação da Convenção de Estocolmo no Brasil.

Posteriormente é apresentado e discutido um conjunto de 60 dados de emissões de dioxinas e furanos oriundos de 20 diferentes fornos de clínquer, obtidos entre os anos de 2005 e 2008. A análise crítica dos dados fornece as bases para as conclusões e recomendações que encerram este material.

Somando-se o ineditismo do tema no Brasil aos ambiciosos objetivos propostos chega-se à certeza de que o conteúdo deste trabalho representa apenas mais um passo na trajetória de implantação da Convenção de Estocolmo no país, e uma contribuição aos esforços do setor de cimento brasileiro na busca da sustentabilidade.

## **10.2 O DESENVOLVIMENTO DO SETOR CIMENTEIRO NO BRASIL E O SURGIMENTO DO COPROCESSAMENTO**

As primeiras iniciativas de instalar uma indústria de cimento no Brasil ocorreram no final do século XIX, na Paraíba e em São Paulo. Juntamente com a fábrica instalada pelo governo do estado do Espírito Santo em 1912 na localidade de

Monte Líbano, essas iniciativas foram as precursoras da “fase industrial” de produção do cimento, que começou após uma reforma na fábrica capixaba, onde se instalou o primeiro forno rotativo de produção de clínquer. Em 1926 era instalada outra fábrica em Perus, a 23 km da cidade de São Paulo. Até essa época, o Brasil importava de países como Estados Unidos, Inglaterra, França, Alemanha, Dinamarca, Bélgica e Argentina cerca de 97% do cimento aqui consumido. Naquele tempo, a importação chegava à marca de 400 mil toneladas anuais, e a produção local não passava de 13 mil toneladas/ano. Com a entrada em funcionamento da fábrica de Perus, a produção nacional atingiu, já em 1929, a marca de 96.000 toneladas. Em 1933 foi inaugurada a fábrica de cimento Mauá, no Rio de Janeiro, por muito tempo a de maior produção no país. Nos anos 1940, com o advento da Segunda Guerra Mundial, a produção nacional continuou aumentando, chegando a ultrapassar as importações. Em 1945, o Brasil produzia 800 mil toneladas de cimento por ano (CONSULTEC, 1967). As Figuras 1 e 2 mostram a evolução da produção brasileira e os percentuais de participação do produto nacional e importado no mercado brasileiro para o período de 1950 a 2007. Em 1952 instalava-se em Volta Redonda a primeira fábrica<sup>16</sup> a produzir cimento portland de alto-forno no país, que passou a reutilizar a escória descartada pelos altos-fornos da CSN (Companhia Siderúrgica Nacional), sendo a primeira experiência no país de absorção de subprodutos de outras indústrias em fábricas de cimento. Na década seguinte, o crescimento do mercado foi vertiginoso: o consumo per capita havia subido de 12,9 kg/ano em 1935 para 67,7 kg/ano em 1962, quando foi inaugurada a 30ª fábrica no país. Com o “milagre brasileiro” das grandes obras públicas nos anos 70, houve novo movimento de crescimento do setor, com 22 novas fábricas, naquele que foi o último grande ciclo de crescimento da indústria de cimento no Brasil (CONSULTEC, 1967). Com o crescimento do mercado de cimento nos últimos anos, que ultrapassou o patamar de 40 milhões de toneladas anuais, o setor tem dado mostras de iniciar um novo ciclo de crescimento, que pode ser afetado ou postergado com a recente crise econômica com origem nos Estados Unidos.

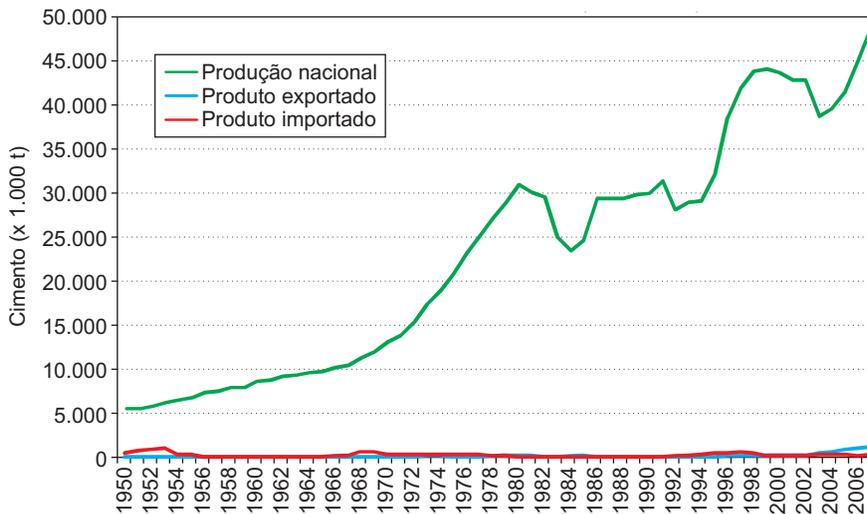
A história da destruição térmica de resíduos no Brasil também tem início no final do século XIX. O vigor econômico proporcionado pelo ciclo da borracha permitiu a instalação do primeiro incinerador municipal em 1896, em Manaus, com capacidade de processamento de 60 t/dia de lixo doméstico – este equipamento foi desativado somente em 1958 (Menezes, 2000).

Em 1913 foi instalado o primeiro incinerador em São Paulo, no Araçá, com capacidade de 40 t/dia, o qual foi desativado em 1948. Em 1949 foi instalado em Pinheiros, também na capital paulista, um incinerador para 200 t/dia (Menezes, *op. cit.*). Sobrecarregado já em 1958, quando incinerou 2 milhões de metros cúbicos de resíduos hospitalares e 200 toneladas de animais mortos (*Folha da Noite*, 4/2/1959),

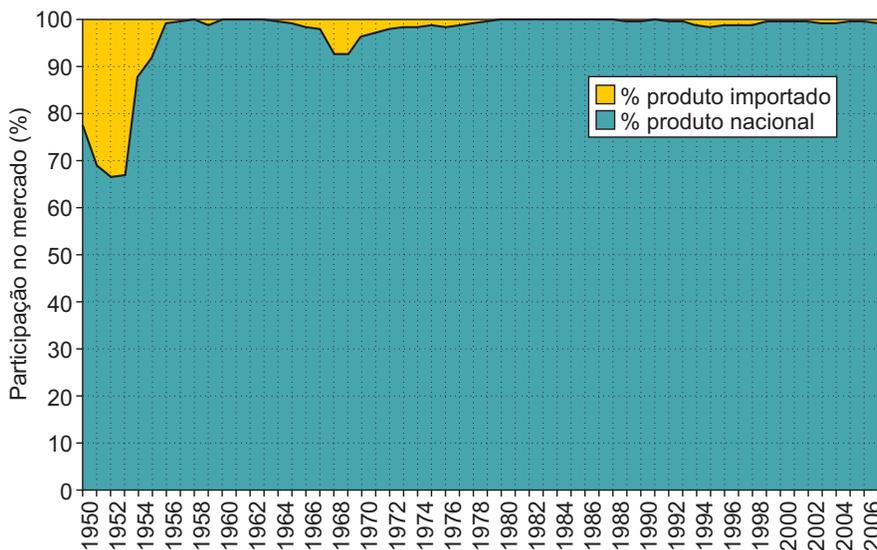
---

16. Esta unidade pertence ao grupo Cimento Tupi.

outros dois incineradores passaram a operar na capital paulista: em 1959, o da Ponte Pequena e, em 1968, o do Vergueiro, ambos com capacidade para 300 t/dia.



**Figura 1** Mercado brasileiro de cimento, de 1950 a 2007. (Fonte: SNIC, 2008.)



**Figura 2** Participação dos produtos importados e nacionais no mercado brasileiro de cimento, no período de 1950 a 2007. (Fonte: SNIC, 2008.)

Esses equipamentos encontram-se hoje paralisados. Faz parte também da história da incineração a proliferação de incineradores residenciais prediais ocorrida no Rio de Janeiro, a partir de 1950, com o surgimento da construção de prédios de vários andares. Esses incineradores foram banidos em 1969/1970 porque eram, em realidade, verdadeiras “caixas de queimar sem controle” (Menezes, *op.cit.*).

Todas essas instalações utilizavam tecnologias que hoje seriam consideradas totalmente inapropriadas sob o ponto de vista do atendimento das exigências ambientais. A partir de 1970 teve início a fase de implantação de incineradores de tecnologia mais avançada, específicos, desenvolvidos para determinado tipo de tratamento de resíduos: aeroportuários, hospitalares, perigosos, etc. O relatório preparado pelo Ministério do Meio Ambiente (MMA) como parte do projeto BRA/04/020 (MMA, 2006) traz uma descrição do cenário da atividade de incineração no Brasil, em suas variadas categorias – próprios,<sup>17</sup> industriais, de resíduos de saúde, de aeroportos, de pequeno porte, etc. –, e destaca o problema da ausência de uma estimativa consistente dos volumes gerados e incinerados no país, ressaltando a importância dos inventários estaduais de resíduos sólidos industriais estabelecidos pela Resolução CONAMA 313/02 e ainda não realizados (MMA, 2006).

A utilização de combustíveis alternativos no processo de produção de cimento remonta à crise do petróleo, nos anos 1970. Em 1979, o setor de cimento utilizava óleo combustível para suprir 92,7% de suas necessidades de energia térmica. Diante do quadro de crise, em 19/09/1979, as indústrias de cimento assinaram o “Protocolo de Redução e Substituição do Consumo de Óleo Combustível na Indústria Cimenteira”, pelo qual se comprometeram a atingir, já no final de 1984, a substituição total do óleo combustível consumido nas plantas produtivas pelo carvão mineral nacional e adotar medidas de conservação de energia nas fábricas. O resultado dessa transformação energética refletiu-se no perfil do consumo de energia térmica do setor, conforme mostra a Figura 3.

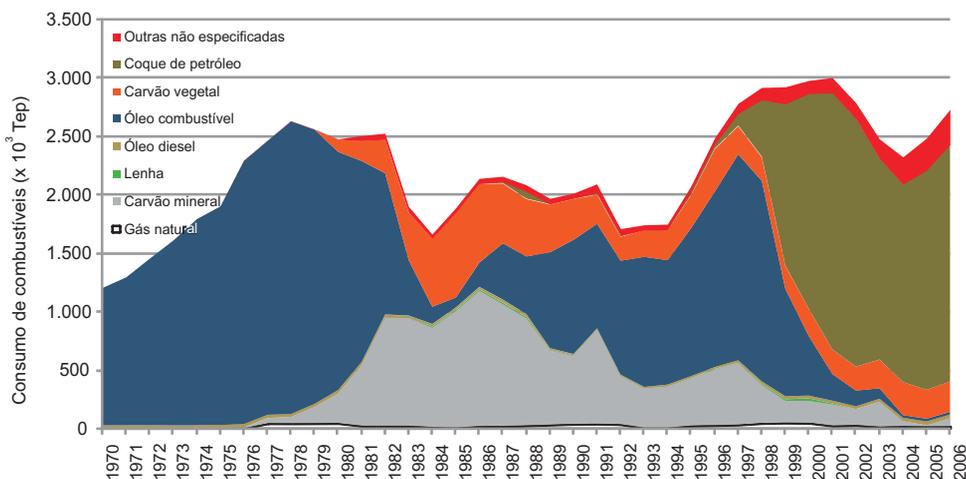
As necessidades de substituição da matriz energética também resultaram no uso de outros combustíveis alternativos, além do carvão. Há registros do uso, já em 1980 e nos anos seguintes, de razoável número de fontes alternativas de energia, como mostram a Tabela 1 e a Figura 4.

Muito embora não se possa afirmar categoricamente que o uso de resíduos perigosos como combustíveis alternativos teve início exatamente nessa época, é certo que a crise do petróleo teve forte influência na disseminação, em todo o mundo, dessa prática. Além da necessidade de utilizar fontes energéticas alternativas, as características favoráveis da tecnologia de produção de clínquer já dominante na época – dos fornos via seca com torres de pré-aquecedores e também pré-calcina-

---

17. Chamamos aqui de incineradores “próprios” aqueles dedicados a incinerar somente os resíduos de uma determinada planta industrial onde também estão instalados.

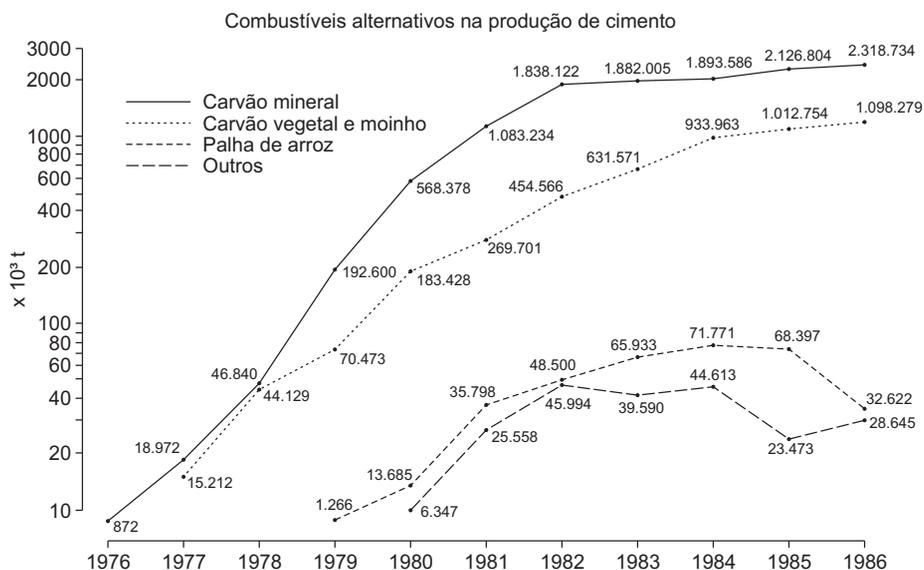
dores – forneciam ambiente propício ao desenvolvimento da atividade de coprocessamento de resíduos perigosos tal e qual é realizada atualmente no Brasil.



**Figura 3** Perfil do consumo de combustíveis pelo setor do cimento, período 1970-2006. (Fonte: Balanço Energético Nacional, MME, 2007.)

**Tabela 1** Quantidade de combustível consumida na indústria de cimento nos anos de 1980 a 1982, por tipo de combustível. (Fonte: ABCP, 1986.)

Combustíveis	1980	1981	1982
Óleo combustível	2.160.514 t	1.809.812 t	1.259.676 t
Carvão mineral	568.378 t	1.085.076 t	1.832.925 t
Carvão vegetal e moinha	163.428 t	269.890 t	450.152 t
Gás natural	51.890 m <sup>3</sup>	24.864 m <sup>3</sup>	22.823 m <sup>3</sup>
Palha de arroz	13.685 t	35.798 t	48.500 t
Resíduo de alto-forno	1.773 t	2.479 t	–
Pneus de borracha	482 t	5.236 t	7.117 t
Madeira	–	–	15.635 t
Casca de dendê	–	–	12.233 t
Carbono peletizado	–	–	4.402 t
Casca de babaçu	197 t	197 t	6.608 t
Lenha			14.058 t
Palha de café	–	112 t	–



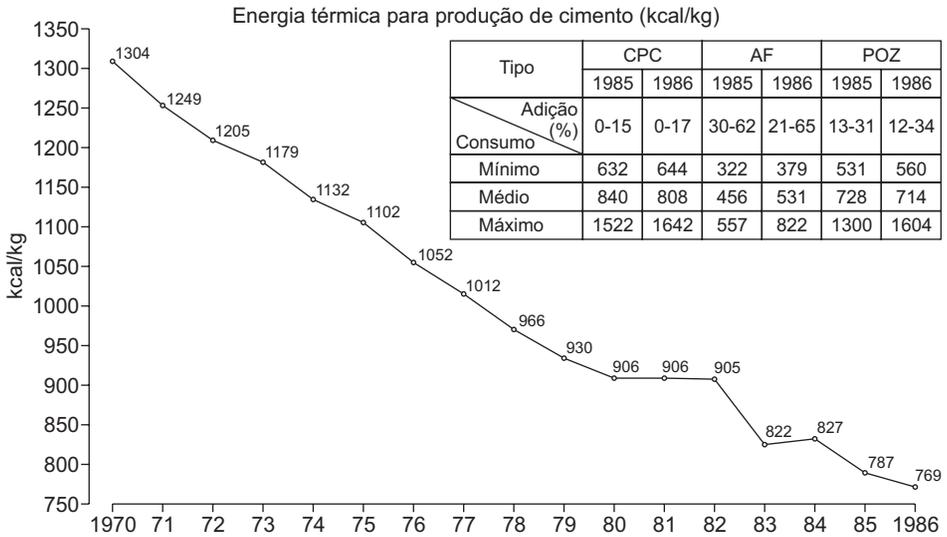
**Figura 4** Evolução do uso de combustíveis alternativos pelo setor do cimento, período 1976-1986. (Fonte: ABCP, 1986.)

### 10.3 CARACTERÍSTICAS DO PARQUE INDUSTRIAL BRASILEIRO DE PRODUÇÃO DE CIMENTO

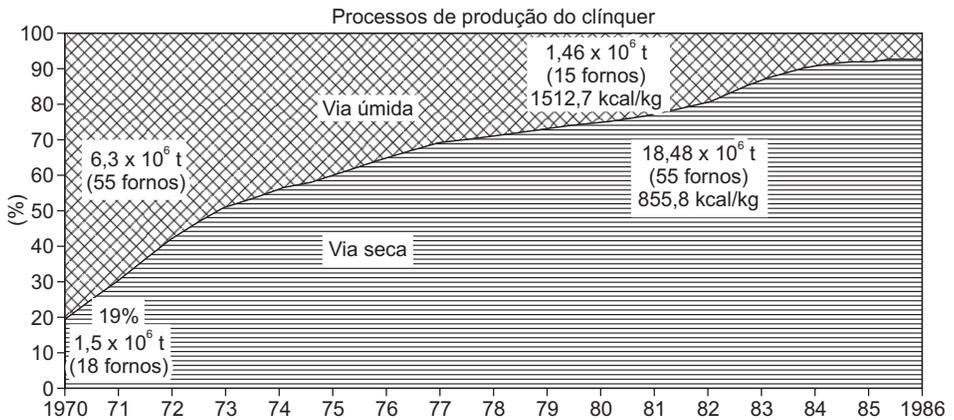
Conforme citado anteriormente, boa parte do parque industrial de produção de cimento foi construído no final dos anos 1960 e durante a década de 1970, quando os volumes de produção e consumo deram um salto significativo. Impulsionado também pela crise do petróleo e pela necessidade de buscar um modelo competitivo para a produção de cimento – um forno via úmida consome o dobro da energia térmica utilizada num forno via seca –, durante os anos 1970 e 1980 os fornos via úmida foram rapidamente substituídos pelos fornos via seca, com torre de pré-aquecedores – no ano de 1986, 93% da produção de cimento já tinha origem em fornos via seca (vide Figuras 5 e 6).

A crise econômica da década de 1980 decretou a paralisação completa dos fornos via úmida. Com uma ociosidade que chegou a atingir mais de 50% (ABCP, 1986), não havia mais espaço para a produção nos fornos longos e com custos pouco competitivos. Atualmente, praticamente 100% da produção nacional de clínquer e cimento provém de fornos via seca.

Se as décadas de 1970 e 1980 abrigaram as principais transformações tecnológicas nas fábricas de cimento para um processo mais otimizado em termos energéticos, foi no mesmo período que surgiram os licenciamentos ambientais das unidades produtivas e as exigências de melhor desempenho ambiental das fábricas – que pode ser traduzido em emissões mais baixas a partir do forno de clínquer.



**Figura 5** Evolução do consumo térmico médio nas fábricas de cimento do Brasil, período 1970-1986. (Fonte: ABCP, 1986.)



**Figura 6** Evolução do tipo de processo utilizado na produção de cimento do Brasil, período 1970-1986. (Fonte: SNIC/ABCP, 1986.)

Se nessa época os fornos em operação no país já ofereciam as principais premissas tecnológicas para a atividade de coprocessamento, a exigência de melhora do desempenho dos equipamentos de controle das emissões de material particulado – em geral, filtros eletrostáticos – foi outro fator-chave para que os fornos de clínquer do país oferecessem condições adequadas para a prática do coprocessamento de

resíduos perigosos. Atualmente, boa parte dos fornos de clínquer do parque industrial brasileiro opera com níveis de desempenho ambiental similar ao exigido em países desenvolvidos, tanto em termos de emissões de material particulado quanto de PCDD/Fs, conforme tratado mais adiante neste trabalho.

## 10.4 O TEMA DAS DIOXINAS E FURANOS NA LEGISLAÇÃO BRASILEIRA

As regulamentações abordando o tema das dioxinas e furanos no Brasil são bastante recentes. Seu desenvolvimento ocorreu em virtude de três condições principais: o aumento do conhecimento sobre os POPs na comunidade científica internacional, com reflexos nos setores de pesquisa e saúde pública brasileiros; a promulgação e ratificação da Convenção de Estocolmo sobre POPs; e os casos de exposição de pessoas ou constatação da presença de POPs em ambientes no território brasileiro ou produtos importados ou de fabricação nacional.

O aumento nas concentrações de PCDD/Fs constatado no leite e seus derivados produzidos no estado alemão de Baden-Württemberg, em setembro de 1997, despertou a atenção das autoridades daquele país. Seis componentes da ração do gado foram analisados e constatou-se que a fonte das PCDD/Fs era o farelo de polpa cítrica importado do Brasil. Em abril de 1998, a Comunidade Européia banuiu as importações do produto do Brasil, levando a um prejuízo da ordem de centenas de milhões de dólares (Krauss et al., 1999; Greenpeace, 2002; Pereira, 2004). A investigação no Brasil constatou que a contaminação tinha origem na cal utilizada no processo de produção do *pellet* de polpa cítrica. Isso levou o Ministério da Agricultura a publicar, em janeiro de 1999, a Instrução Normativa nº 6,<sup>18</sup> que determinou que todos os estabelecimentos fabricantes de farelo de polpa cítrica destinados à alimentação animal fossem registrados no Ministério da Agricultura e do Abastecimento, bem como estabeleceu como concentração máxima de PCDD/Fs na cal o limite de 500 pg I-TEQ/kg.

Na mesma época, em janeiro de 1999, ocorreu forte contaminação de ração animal na Bélgica, com reflexos em outros países europeus, e também se encontraram níveis elevados de PCDD/Fs no leite e seus derivados (Pereira, 2004). Como reflexo desse acidente, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) editou a Resolução RDC nº 14/99,<sup>19</sup> que estabelecia a necessidade de apresentação de Certificado Sanitário Oficial contendo os teores de dioxinas presentes nos alimentos que tivessem em sua composição carne bovina, suína, de aves, ovos e leite. A mesma RDC estabelecia o limite máximo de 5 pg I-TEQ/g de gordura nesses alimentos.

---

18. Posteriormente substituída pela IN nº 08/99, também do Ministério da Agricultura, cujo teor traz as mesmas determinações.

19. A RDC 14/99 foi posteriormente substituída pela RDC 19/99, e finalmente revogada, em 05/09/2000, pela RDC 81/00.

Um terceiro caso de contaminação com PCDD/Fs ocorreu em 2000, quando foi constatada a queima inadequada de resíduos em “fornos de barranco” que produzi- am cal no interior de Minas Gerais. As análises realizadas na região encontraram concentrações elevadíssimas de PCDD/Fs no solo e nas cinzas dos fornos de barran- co (Carvalhoes, 2000; Greenpeace, 2002).

As principais normas e regulamentos brasileiros sobre o tema da incineração e/ou coprocessamento surgiram um pouco antes. No último mês de 1989 foi publicada a norma brasileira NB-1265, editada pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) com o título: *Incineração de resíduos sólidos perigosos – padrões de desempenho*. Ainda que não dissesse respeito diretamente à atividade de coprocessamento, foi uma das bases da legislação nacional para a atividade. Nela, citam-se as dioxinas somente no item 4.1.2.2, em que se estabelece a necessidade de comprovação, em testes de queima, de uma Eficiência de Destruição e Remoção (EDR) de 99,9999% “para PCBs (polibifenilas cloradas) e dioxinas” [sic].

A primeira regulamentação que estabeleceu limites de emissões não inten- cionais de dioxinas e furanos a partir de fornos de clínquer surgiu no estado do Rio de Janeiro, na Norma Técnica NT-574, publicada em agosto de 1993.<sup>20</sup> Em 1996, a Cetesb publicou a tradução<sup>21</sup> do trabalho de Dempsey e Oppelt (1996), o qual traz em seu primeiro capítulo um resumo da legislação americana, de onde também ha- viam sido extraídos os principais conceitos constantes na NB-1265.

As regulamentações para a atividade de coprocessamento dos estados de São Paulo e Minas Gerais e Federal, promulgadas respectivamente nos anos de 1997, 1998 e 1999, não abordaram o tema das emissões não intencionais de PCDD/Fs, que veio a ser regulamentado em nível nacional pela Resolução CONAMA 316/2002, publicada no D.O.U. em 20/11/2002. Posteriormente, os estados de São Paulo e do Paraná também vieram a estabelecer seus limites específicos de emissões de PCDD/ Fs para a atividade de coprocessamento, por meio do Procedimento Cetesb 4.263/ 2003 e da Resolução SEMA 54/2006. A Tabela 2 apresenta um resumo com os níveis de emissão de PCDD/Fs para a atividade de coprocessamento estabelecidos no território nacional.

Atualmente estima-se que cerca de 80% dos fornos em operação no país reali- zem a substituição térmica ou de parte dos insumos e/ou matérias-primas utilizados por resíduos. Os volumes coprocessados anualmente aproximam-se de 1 milhão de toneladas de resíduos. De acordo com publicação recente do CEMBUREAU (2009), na Europa a substituição térmica de combustíveis fósseis por alternativos alcançou 18% do consumo total de combustíveis e 5% de substituição de matérias-primas

---

20. A NT-574 Rev.0 foi recentemente revogada, por meio da Resolução CONEMA 05/2008, publicada em 30/12/2008. A norma foi revogada por considerar-se que estava desatualizada em relação aos padrões atuais.

21. Traduzida pelo Eng. Milton Norio Sogabe, que também participou da elaboração da regula- mentação da atividade de coprocessamento no estado de São Paulo.

convencionais usadas na produção de clínquer por resíduos. Segundo informação da ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland), os níveis de substituição ainda são inferiores àqueles alcançados na Europa.

**Tabela 2** Normas e regulamentos sobre o tema de emissões de PCDD/Fs a partir da atividade de coprocessamento e respectivos limites de emissão.

Estado/Federação	Número da norma	Limite de emissão (ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> )	% O <sub>2</sub> de referência	Limites a 7% de O <sub>2</sub> (ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> )
Federal	Res. CONAMA 316/02	0,5	7%	0,5
São Paulo	Proc. Cetesb 4.263/03	0,1	11%	0,14
Paraná	Res. SEMA 54/06	0,14	7%	0,14
Comunidade Européia	Diretiva 76/2000	0,1	10%	0,127

## 10.5 A IMPLEMENTAÇÃO DA CONVENÇÃO DE ESTOCOLMO NO BRASIL

As ações intergovernamentais para o gerenciamento responsável de produtos químicos tóxicos tiveram seu ponto de partida com o acordo assinado na Convenção da Basileia, realizada em março de 1988 e que entrou em vigor em maio de 1992. Ela foi promovida pelo PNUMA (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente) em resposta aos vários casos problemáticos de transporte de resíduos tóxicos para países subdesenvolvidos, nos anos 1980. Os objetivos dessa convenção são a minimização da geração de resíduos perigosos, o controle e a redução de movimentos transfronteiriços, a proibição da disposição dos resíduos em países sem capacitação tecnológica para tratá-los e o auxílio a países em desenvolvimento para a gestão adequada de seus resíduos perigosos.

O reconhecimento de que certas substâncias – batizadas de POPs – causavam um novo tipo de contaminação, dificilmente eram degradáveis e eram bioacumulativos, tóxicos em baixas doses, capazes de ser transportados a longas distâncias pela atmosfera, alcançando áreas onde nunca foram empregados, demandou do Conselho Administrativo do PNUMA ações específicas em relação a essa categoria de compostos químicos. Em maio de 1995, a decisão 18/32 do Conselho Administrativo inicia uma ação internacional para a adoção de medidas visando reduzir ou eliminar a emissão e o lançamento de 12 POPs. Em janeiro de 1997 o PNUMA decide preparar uma conferência diplomática para adotar e assinar um compromisso legal, internacional, para a eliminação ou, quando esta fosse impossível, a redução dos POPs – era o embrião da Convenção de Estocolmo.

Em outro esforço relacionado aos compostos químicos perigosos, em setembro de 1998 foi aberto para assinatura a Convenção de Roterdã, um protocolo voluntário sobre o Consentimento Prévio Fundamentado aplicável a certos pesticidas e produtos químicos perigosos objeto de comércio internacional. De acordo com essa convenção, a exportação de determinados produtos químicos, entre os quais estão os POPs, somente poderá ser efetuada se o importador for informado de seus efeitos e assinar consentimento para tal.

Em 23 de maio de 2001, mais de cem países, incluindo o Brasil, assinaram a Convenção sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), também conhecida como Convenção de Estocolmo ou Tratado dos POPs. A lista inicial de 12 substâncias tóxicas do documento, os chamados “Doze Sujos”, inclui pesticidas e substâncias químicas, a saber: o DDT, aldrin, dieldrin, clordane, endrin, heptacloro, hexachloro-benzeno, mirex, toxafeno, PCBs (bifenilas policloradas), e as dioxinas e os furanos. A França foi o 50º país a ratificar o acordo, dando a partida para que a convenção entre em vigor. No Brasil, a Convenção de Estocolmo teve seu texto aprovado pelo Decreto Legislativo nº 204, de 07/05/2004, e foi ratificada pelo Decreto nº 5.472, de 20/06/2005.

De acordo com Lemos (2001), há uma substância no Brasil que permanece na lista de exceções – o heptacloro, utilizado como fungicida. A lista de exceções é uma solicitação feita pelo país signatário da convenção para que a referida substância não faça parte, por um período, das discussões ou dos planos de ação de banimento do composto no país em questão. Atualmente, no âmbito da Convenção de Estocolmo, a preocupação é com os critérios para a identificação e introdução de novos POPs na lista atual.

No âmbito das iniciativas governamentais para a implementação da Convenção de Estocolmo destacam-se os esforços do Ministério do Meio Ambiente em desenvolver o Plano Nacional de Implementação (PNI), que deveria ter sido entregue à Secretaria Executiva da convenção em até dois anos depois da ratificação da convenção – portanto, até junho de 2007 –, e os trabalhos realizados pela ANVISA de monitoramento das concentrações de PCDD/Fs no leite.

Segundo informações prestadas à Câmara Técnica de Assuntos Internacionais do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) pelo Ministério do Meio Ambiente, em setembro de 2007, o PNI da Convenção de Estocolmo no Brasil está sendo elaborado em duas fases, nos mesmos moldes de outros grandes países como China e Índia. Com o apoio financeiro do Banco Mundial, por meio do fundo GEF, o Brasil realizou, entre fevereiro de 2005 e março de 2007, o projeto BRA/04/020, numa fase de preparação e criação das condições de base para o desenvolvimento do PNI com todo o seu conteúdo – um pré-projeto. Dentre as atividades desenvolvidas no âmbito do projeto BRA/04/020 destacam-se os seminários realizados para discussão dos temas agrotóxicos, PCBs e PDD/Fs em fevereiro de 2006 e os trabalhos de revisão do guia BAT/BEP,<sup>22</sup> conduzida em conjunto com o Ministério da Indústria e Comércio. O produto final do projeto BRA/04/020 foi o documento chamado “PDF-B”, encaminhado pelo MMA ao GEF. De acordo com o MMA, as bases de planejamento executivo e orçamentário para o desenvolvimento do PNI Brasil estão prontas, e o governo brasileiro vem negociando com o GEF, desde então,

---

22. Como “Guia BAT/BEP” é conhecido o manual com as referências de Melhores Técnicas Disponíveis e Melhores Práticas Ambientais (do inglês *Best Available Techniques* e *Best Environmental Practices*).

o financiamento para a elaboração do PNI. Até o momento não há a aprovação do financiamento do GEF para o projeto e o MMA, muito embora a previsão de entrega do PNI Brasil à Secretaria Executiva da convenção seja setembro de 2009.

Outro importante aspecto da implementação da Convenção de Estocolmo no Brasil é que a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) foi nomeada como um dos quatro centros regionais para a América Latina. Os centros regionais estão previstos no Artigo 12, parágrafo 4º da convenção, e sua função é fornecer assistência técnica e promover a transferência de tecnologia para países em desenvolvimento de maneira a dar apoio para que essas nações cumpram suas obrigações no âmbito da convenção.

As nomeações dos centros regionais da América Latina ocorreram em novembro de 2007, e em setembro de 2008 a CETESB encaminhou seu Plano de Trabalho para a convenção. Seus principais objetivos como centro regional são:

- ◆ Implantar e operacionalizar o laboratório para análises de PCDD/Fs na CETESB (inaugurado em 29/05/2009).
- ◆ Fortalecer outros seis laboratórios latino-americanos no monitoramento de POPs em amostras de água, solo, sedimentos, peixes e resíduos por meio de treinamento.
- ◆ Melhorar a capacidade técnica no Brasil para análises de POPs no sangue e leite humanos.
- ◆ Promover a transferência de tecnologia em: identificação de áreas contaminadas, melhores práticas ambientais e melhores tecnologias disponíveis em controle da poluição atmosférica e aplicação de fatores de emissão.
- ◆ Facilitar o acesso a informações técnicas desenvolvidas na CETESB por meio de um sítio bilíngue na internet.

Os investimentos previstos na CETESB para a execução de seu Plano de Trabalho são da ordem de 2 milhões de dólares até dezembro de 2009, dos quais 1,5 milhão serão aplicados no laboratório de dioxinas e furanos. A maioria dos estudos conduzidos no Brasil até o momento utilizaram os laboratórios de POPs do Centro de Estudos de Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana (CESTEH) da Escola Nacional de Saúde Pública (ENSP) e o de Análise de Resíduos de Agrotóxicos do Instituto Nacional de Controle de Qualidade (INCQS), ambas unidades da FIOCRUZ no Rio de Janeiro.

## **10.6 DADOS BRASILEIROS DE DIOXINAS E FURANOS**

Os estudos sobre dioxinas e furanos convencionalmente classificam-se em estudos sobre níveis de concentração no ambiente – no ar, no solo, na água ou em sedimentos, em animais, em alimentos e ainda no corpo humano – ou níveis de emissões a partir de possíveis fontes de formação e liberação não intencional desses

compostos. Os principais estudos envolvendo níveis ambientais e relacionados com a saúde humana no Brasil encontram-se relatados em duas publicações do PNUMA: *Proceedings of the UNEP Chemicals Workshop on the Management of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Dioxins/Furans* (2000) e *Evaluación Regional sobre Sustancias Tóxicas Persistentes* (2002). No âmbito de emissões praticamente inexistem os dados disponíveis sobre as possíveis emissões no Brasil. Os dados aqui apresentados para o setor de cimento – foco do trabalho – são inéditos e representam um importante passo na consolidação de dados primários de referência sobre emissões de PCDD/Fs no Brasil.

### 10.6.1 DADOS SOBRE O AMBIENTE

Os dados disponíveis sobre concentrações de PCDD/Fs no ambiente são escassos no Brasil. Ainda assim, no cenário latino-americano, o país é um dos que mais possui dados disponíveis.

#### 10.6.1.1 Monitoramento das concentrações atmosféricas de PCDD/Fs

Estudo realizado na segunda metade da década de 1990 com o apoio do PNUMA e da Universidade de Tübingen, na Alemanha, traz alguns dados de concentração de PCDD/Fs no ar. Os resultados desse trabalho de Krauss (2000) são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3** Concentrações de PCDD/Fs no ar em cidades brasileiras. (Fonte: Krauss, 2000.)

Cidade – estado	Deposição (pg I-TEQ/m <sup>2</sup> d)	Concentrações no ar (fg I-TEQ/m <sup>3</sup> )
Cubatão – SP	8-72	38-48
Araraquara – SP	0,2-17	16-267
Cantagalo – RJ	0,6-2,5	28
Santa Cruz – RJ	149-262	994
Barra Mansa – RJ	4,2-39	18-839
Volta Redonda – RJ	1,8-3,2	3
Belford Roxo – RJ	51-54	–
Manaus – AM	0,2-8,7	–

Muito embora não se tenham informações precisas sobre a localização dos pontos de amostragem e representatividade estatística dos dados apresentados por Krauss (2000), para o foco de discussão do presente trabalho – emissões de PCDD/Fs a partir de fábricas de cimento – cabe observar que as concentrações encontradas no município de Cantagalo, onde existe um pólo cimenteiro com três unidades fabris, são relativamente baixas quando comparadas aos demais dados obtidos, excetuando-se os da cidade de Volta Redonda – bastante inferiores aos demais.

Outros estudos têm sido realizados na cidade de São Paulo (Assunção et al., 2005; Assunção et al., 2008). Esses estudos mostraram um decréscimo de 34,4% nas concentrações médias de PCDD/Fs medidas no ar. Entre 2000 e 2001, a média encontrada foi de 160 fg I-TEQ/m<sup>3</sup>, e nas campanhas conduzidas em 2006 foi de 104,9 fg I-TEQ/m<sup>3</sup>. Os valores máximos encontrados em 2006 também foram menores que os das coletas feitas em 2000 e 2001: 225 fg I-TEQ/m<sup>3</sup> em 2006 contra 751 fg I-TEQ/m<sup>3</sup> em 2000/2001. Os autores atribuem o decréscimo nas concentrações de dioxinas e furanos, parcialmente, à redução nas concentrações de partículas inaláveis (PM10) nos ares da capital paulista e comentam a dificuldade ainda existente em estimar as contribuições das diferentes fontes potenciais presentes em São Paulo.

### 10.6.1.2 Concentrações de PCDD/Fs no solo

O trabalho do PNUMA (2002) compila os dados já publicados sobre concentrações de PCDD/Fs no solo de algumas localidades brasileiras. Esses dados são relacionados na Tabela 4. Os pontos de maior concentração foram encontrados por Braga et al. (2000) na região conhecida como Cidade dos Meninos, no município de Duque de Caxias, RJ, onde havia uma planta de pesticidas hoje desativada.

**Tabela 4** Concentrações de PCDD/Fs no solo em cidades brasileiras. (Fonte: Krauss, 2000.)

Cidade – estado	Deposição (pg I-TEQ/kg)
Cubatão – SP	11-341
Araraquara – SP	0,1-1,2
Cantagalo – RJ	0,6-2,5
Formiga – MG	1,4-654
Duque de Caxias – RJ	13-900
Áreas industriais – RJ	1,1-654
Áreas de recreação – RJ	0,03-1,8
Manaus – AM	0,05-0,4

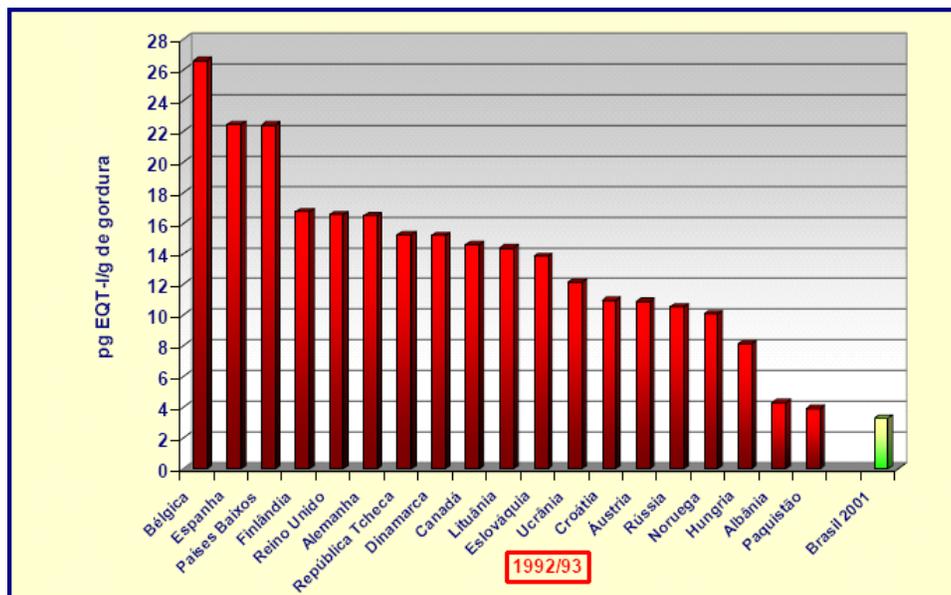
### 10.6.1.3 Concentrações de PCDD/Fs na água e na biota aquática

O estudo mais relevante sobre a ocorrência de PCDD/Fs no ambiente aquático e na biota relacionada foi realizado na região da baía de Santos pela CETESB (2001). As concentrações de PCDD/Fs na água se encontravam abaixo dos limites de detecção – o que é de se esperar, uma vez que as dioxinas e os furanos são compostos fortemente lipofílicos. Os grupos de animais com concentrações mais altas de PCDD/Fs foram as ostras e os mariscos, com a maioria das amostras apresentando concentrações acima daquela recomendada pela USEPA.

### 10.6.1.4 Concentrações de PCDD/Fs no leite humano

O principal estudo foi conduzido no Brasil pela ANVISA e publicado por Braga (2003), motivado pelas ocorrências de contaminação do leite e da alimentação de animais com PCDD/Fs relatadas anteriormente no presente trabalho. Foram coletadas amostras de leite humano em dez cidades brasileiras, e preparou-se uma amostra composta para cada cidade. As análises foram realizadas no laboratório de referência da OMS na Alemanha. As amostras foram coletadas, em sua maioria, em bancos de leite humano integrantes da Rede Nacional de Bancos de Leite Humano, usando critérios predefinidos para a seleção das mães doadoras. A média e a mediana dos níveis encontrados para PCDD/Fs foram, respectivamente, de 4,07 e 3,93 pg I-TEQ/g de gordura no leite materno. Das dez cidades estudadas no Brasil, as que apresentaram concentrações mais altas foram Cubatão, Curitiba, Belo Horizonte e Rio de Janeiro, em ordem decrescente. Na faixa da média/mediana encontraram-se os teores de Caaporã (PB), Belém, São Paulo e Fortaleza. Os níveis mais baixos foram detectados em Recife e Brasília.

Em nível mundial, dos 24 países participantes do estudo, as concentrações encontradas no Brasil foram as mais baixas, conforme mostra a Figura 7.



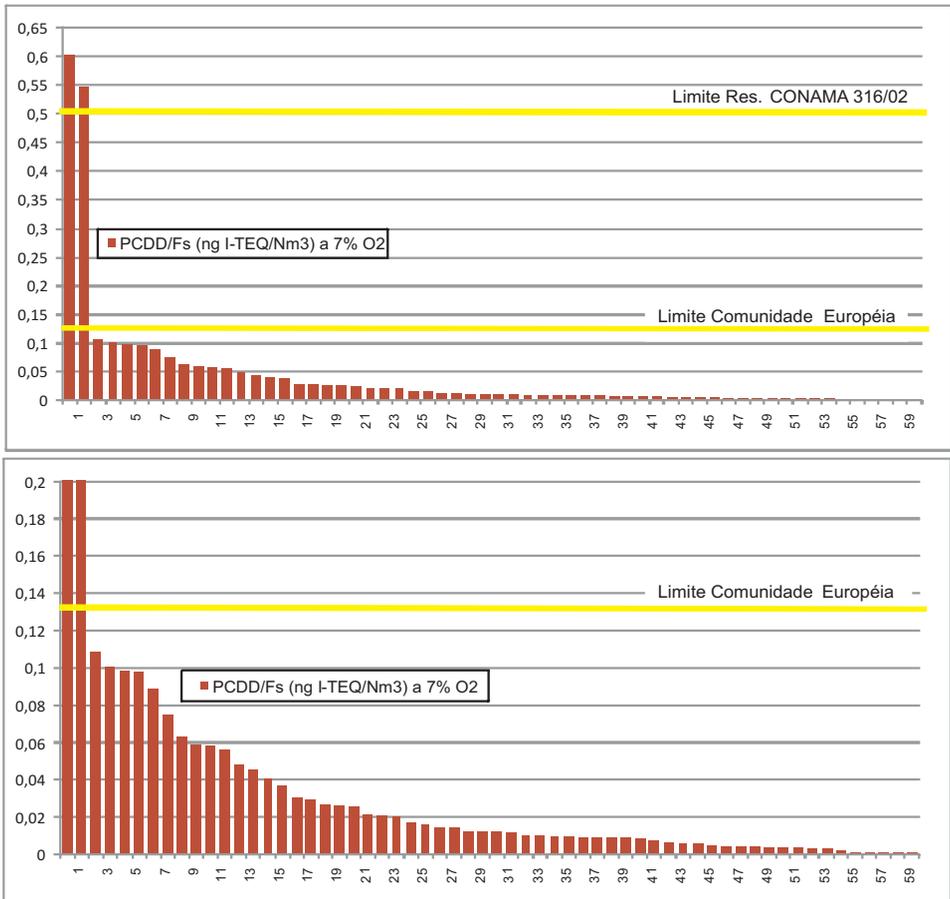
**Figura 7** Mediana dos níveis de PCDD/Fs (em pg I-TEQ/g de gordura) em amostras de leite humano no Brasil (2001) em comparação com a mediana dos países integrantes do estudo. (Fonte: Braga, 2003.)

## 10.6.2 DADOS DE EMISSÕES DAS FÁBRICAS DE CIMENTO

Um levantamento realizado com os principais fabricantes de cimento no Brasil gerou um banco de dados com 60 resultados de medições de PCDD/Fs, oriundos de 20 diferentes fornos de clínquer do país. Para esse levantamento foi elaborado um questionário com um pedido de informações sobre as medições de emissões de PCDD/Fs e também sobre características do forno de clínquer onde foi feita a medição e sobre as condições operacionais do forno. As principais características do banco de dados formado e aqui analisado são apresentadas no Anexo 1 deste documento, no qual podem ser observados o percentual de respostas fornecido para cada pergunta do questionário encaminhado, bem como as características dos fornos e de sua operação. De maneira geral, as principais informações da tecnologia do forno, do equipamento de controle da poluição do ar (tipo de filtro) e da metodologia de coleta e análise de PCDD/Fs e nome dos laboratórios que efetuaram as mesmas foram fornecidas para quase todos os 60 dados enviados. Já com relação ao detalhamento da análise (valor do “branco” de PCDD/Fs, concentração dos isômeros, etc.) e ao teor de carbono orgânico nas matérias-primas, o percentual de informações disponíveis foi bem inferior.

Foi solicitado o envio somente de amostras que correspondessem àquelas feitas de acordo com as metodologias aprovadas pelas autoridades ambientais (no caso, predominantemente o método EPA 23), e a maioria dos dados faz parte do programa de monitoramento das fábricas para avaliação da conformidade legal (atendimento aos padrões ambientais), o que aumenta o rigor empregado na realização das amostragens.

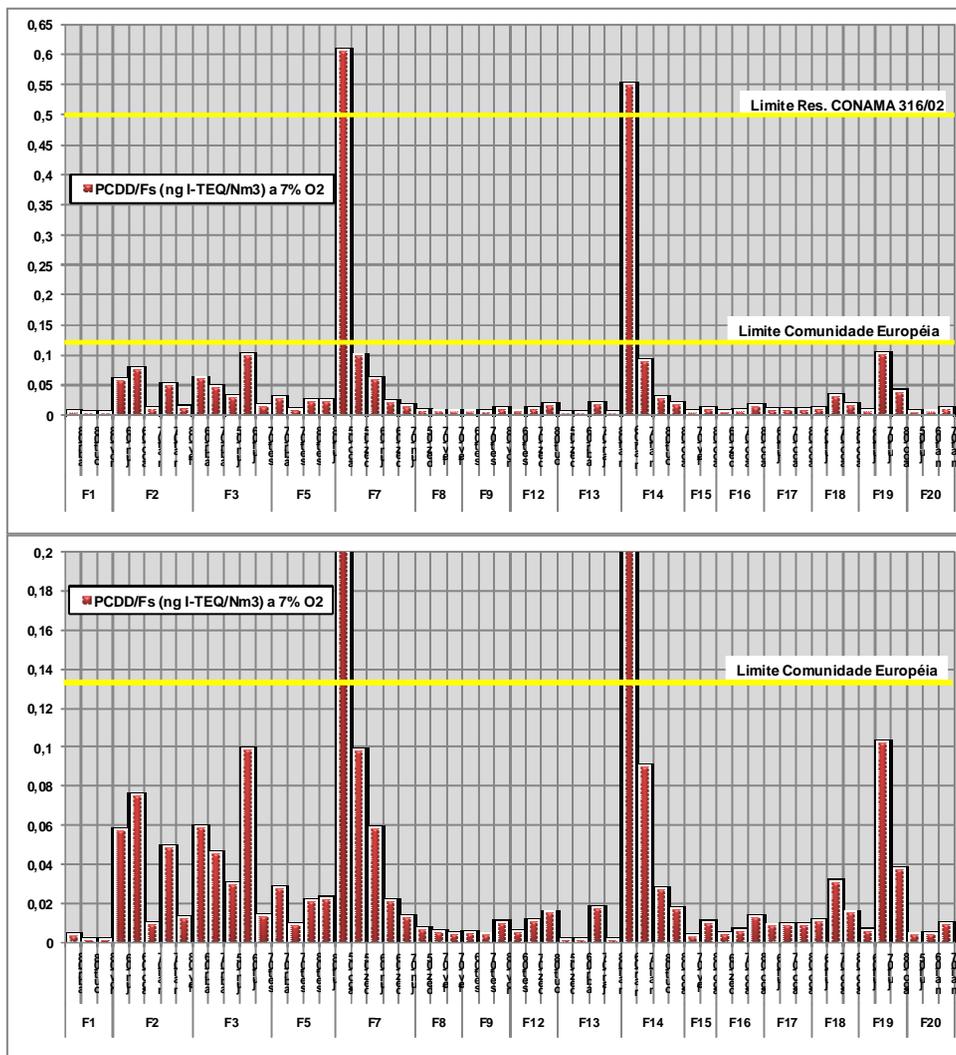
A descrição completa sobre os diferentes tipos de tecnologia empregada em fornos de clínquer e suas relações com as possíveis emissões de dioxinas e furanos são apresentadas em detalhes na obra de Karstensen (2006), não cabendo aqui rediscutir o assunto. As características tecnológicas dos fornos de clínquer que compõem o banco de dados ora em análise representam com fidelidade o perfil da indústria de cimento no Brasil: fornos com sistemas de pré-aquecedores (torre de ciclones), em geral também equipados com pré-calcinadores. No conjunto de dados levantado também predomina o uso de filtros eletrostáticos como equipamento de controle da poluição (ECPs) dos fornos de clínquer, enquanto os filtros de manga ou híbridos ainda são minoria. A maioria das medições de emissões de PCDD/Fs é feita com o moinho de cru (por onde passa parte dos gases do forno) em operação e com o forno realizando coprocessamento. Nessa atividade predomina o uso de combustíveis alternativos em relação ao uso de matérias-primas alternativas, muito embora estas também sejam utilizadas com frequência. A temperatura nos ECPs é em geral inferior a 200°C, o que é considerado um fator muito relevante para a minimização das emissões de PCDD/Fs. Os gráficos das Figuras 8A e 8B apresentam os resultados das medições de PCDD/Fs que constituem o banco de dados. Todos os valores foram transformados para a concentração de O<sub>2</sub> prevista na Resolução CONAMA 316/02, de 7% de O<sub>2</sub>.



**Figuras 8A/B** Emissões de PCDD/Fs a partir de 20 fornos de clínquer do Brasil (n = 60).

A Figura 8B traz um detalhe da Figura 8A, com uma escala mais apropriada para a visualização da maioria dos valores de emissão de PCDD/Fs encontrados. Como mostram as figuras, a maioria absoluta dos valores encontra-se abaixo do limite da Resolução CONAMA 316/02, com apenas duas exceções. A média encontrada para o conjunto das amostras foi de 0,04336 ng ITEQ/Nm<sup>3</sup> e a mediana, 0,01251 ng ITEQ/Nm<sup>3</sup>.

Dezesseis das vinte fontes incluídas no estudo apresentam dois ou mais valores de medições de PCDD/Fs. Os gráficos das Figuras 9A/B apresentam os valores de emissão de PCDD/Fs por fonte. Nos gráficos nota-se que os dois valores altos de emissão referem-se às primeiras medições feitas em dois fornos distintos, nos quais foram realizadas outras medições que encontraram resultados significativamente mais baixos que os iniciais.



**Figuras 9A/B** Variao entre medioes realizadas em um mesmo forno, porm, em momentos distintos, considerando as 16 fontes com dois ou mais dados de emissoes de PCDD/Fs (n = 55).

Os dados das Figuras 9A/B mostram que, na maioria dos casos, as variaoes nos nveis de emisso de PCDD/Fs nos fornos que compoem o banco de dados ocorrem dentro de padres esperados nesse tipo de medioes – algo em torno de 20% a 30%. Isso se torna ainda mais verdadeiro quando se trata de substncias qumicas que ocorrem em concentraoes muito baixas, como no caso das PCDD/Fs. Portanto,  de se esperar um comportamento relativamente uniforme nos nveis de emisso dos fornos de clnquer que realizam coprocessamento, desde que no ocorra nenhuma alterao significativa na operao do forno, como mudana no local de injeo dos resduos ou alterao significativa na natureza e composio do resduo. Os casos

encontrados dos dois valores de concentração na casa de 0,5 a 0,6 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> a 7% de O<sub>2</sub> sugerem alguma irregularidade ou contaminação da amostra, pois os níveis de emissão desses fornos em todas as demais medições foram baixos, dentro dos padrões dos demais resultados existentes. Isso denota a necessidade de maior atenção quanto aos procedimentos tanto operacionais quanto de monitoramento (metodológicos e analíticos).

O método empregado para a coleta de amostras e realização dos ensaios foi sempre o EPA 23. Como já citado, somente em 48% dos dados fornecidos tem-se a informação em que os valores finais já descontam o valor do “branco de campo”, conforme prevê o método.

Como as características dos fornos analisados são relativamente uniformes, e a maioria dos resultados é bastante uniforme e permanece num nível inferior a 0,02 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> a 7% de O<sub>2</sub>, o conjunto de dados não permite que se faça algum tipo de correlação com as informações relacionadas na Tabela B do Anexo I, o que sugere:

- ◆ Um mesmo padrão de emissões para a maioria absoluta das fontes no Brasil, provavelmente pela tecnologia dos processos e temperatura (baixa) nos ECPs.
- ◆ Nenhuma evidência de influência do tipo de resíduo ou forma de coprocessamento em relação aos resultados obtidos, nos casos avaliados.

Obviamente, o desenvolvimento de um banco de dados com maior nível de informação, abrangendo um universo de fornos tão amplo quanto possível, é extremamente necessário para validar as indicações feitas acima. Ainda assim, o banco de dados utilizado apresenta nível de detalhe sobre as medições mais amplo e detalhado que aquele do universo amostrado por Karstensen (2006) em termos de informações disponíveis/necessárias para a interpretação de dados de emissões de PCDD/Fs.

Também foi realizado um esforço no sentido de obter a real contribuição das emissões não intencionais de PCDD/Fs do setor de cimento no Brasil. O Informe Regional do PNUMA, de dezembro de 2002, apresenta uma estimativa das emissões totais de alguns países da América do Sul, incluindo o Brasil, referentes ao ano de 1999. Ainda que, conforme cita o próprio relatório, esses dados sejam bastante preliminares, trata-se da única estimativa publicada sobre as emissões totais de PCDD/Fs do Brasil. O valor mencionado é de 325 g I-TEQ/ano (ano-base 1999). Para fazer um cálculo, ainda que superestimado, utilizamos aqui o valor da produção brasileira de clínquer de 2007: 32,2 Mt de clínquer, e uma vazão média de gases nos fornos de 1.000 Nm<sup>3</sup>/t clínquer. Multiplicando esses valores pela média de emissões encontrada de 0,0433357.ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>, chegamos a uma contribuição total do setor de 1,395 g I-TEQ/ano (ano-base 2007). Se remetermos essa contribuição para o valor estimado para o ano de 1999, mesmo sem nenhum ajuste de produção, chegamos a uma contribuição inferior a 0,5% das emissões totais de PCDD/Fs no

Brasil. Esse percentual corrobora aqueles apresentados por Karstensen (2006) para países com o nível de desenvolvimento do Brasil – ressaltando-se o fato de que os dados utilizados nesse cálculo são bastante generalistas, portanto, seu resultado deve ser usado com cautela.

## 10.7 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Muito embora o tema das emissões e concentrações de PCDD/Fs no ambiente ainda seja objeto de escassas publicações no Brasil, o presente estudo proporciona dados e informações bastante concretos a respeito das emissões de PCDD/Fs a partir dos fornos de clínquer das indústrias brasileiras, uma das 20 fontes listadas no Anexo C da Convenção de Estocolmo. O país já possui um arcabouço legal que regulamenta os níveis de emissões de PCDD/Fs a partir dos fornos de clínquer que coprocessam resíduos perigosos. Os dados aqui apresentados constituem uma primeira base para a avaliação dos níveis de emissões e cálculo com dados primários das emissões de PCDD/Fs do setor de cimento.

Os resultados encontrados corroboram aqueles apresentados por Karstensen (2006) para outras partes do mundo, tanto no que diz respeito aos níveis de emissão específicos de cada forno quanto ao percentual de contribuição do setor de cimento em relação às emissões totais de países desenvolvidos/em desenvolvimento com características similares às do Brasil.

Os valores de emissões obtidos apresentaram uma média de 0,04336 ng ITEQ/Nm<sup>3</sup> e mediana de 0,01251 ng ITEQ/Nm<sup>3</sup>, ambos muito abaixo dos limites legais estabelecidos para o país e nas normas estaduais vigentes e do nível recomendado no Manual de BAT/BEP da Convenção de Estocolmo. Esses valores são compatíveis com o tipo de tecnologia de produção de clínquer utilizada no país. Os dois valores que se encontram uma ordem de grandeza acima da média nacional devem ser observados com bastante ressalva, visto que as mesmas fontes apresentaram valores muito mais baixos em outras medições, o que sugere um problema metodológico nas coletas.

O setor de cimento pode dar efetiva contribuição para a implementação e desenvolvimento das medidas previstas na Convenção de Estocolmo. A formação e gestão de um banco de dados com um histórico dos resultados de medições de emissões de PCDD/Fs realizadas nas fábricas brasileiras, por si só, significarão uma medida de alta relevância dentro da implementação da convenção.

A adoção de protocolos pormenorizados para o cumprimento de todas as etapas previstas nas metodologias de monitoramento também resulta numa contribuição ao desenvolvimento e à capacitação de pessoas e empresas para a realização, no Brasil, de medições e análises de PCDD/Fs com alta qualidade e confiáveis. Nesse sentido, ressaltam-se a carência de material humano e a pouca disponibilidade de laboratórios aptos a fazerem as análises de emissões de PCDD/Fs dentro dos padrões e com a qualidade necessária – somente dois laboratórios no país realizam esse tipo

de análise, mesmo assim, muitas vezes chegam a enviar amostras para laboratórios no exterior.

Por fim, ressalta-se a importância da adoção das recomendações, protocolos e práticas constantes no trabalho de Karstensen (2006) e nos manuais de melhores práticas ambientais disponíveis (BAT/BEP) como forma de garantir a segurança da atividade de coprocessamento no que tange às emissões de PCDD/Fs. O rigor das próprias empresas em relação ao cumprimento dessas práticas aliado ao monitoramento adequado das emissões e ao acompanhamento da atividade pelas autoridades competentes fornecem as bases para que o coprocessamento seja uma destinação de resíduos adequada, ambientalmente segura e que proporciona o aproveitamento das propriedades úteis dos resíduos.

## **AGRADECIMENTOS**

À Associação Brasileira de Cimento Portland, pela disponibilização dos dados de emissões do setor e contribuições bibliográficas. Ao SNIC, pela disponibilização da série histórica de produção de cimento no Brasil. Aos Professores Delano e Keller, pelos ricos comentários. Aos colegas Tatiana Busato, Priscila Souza, Débora Maximiano e Lidia Gehardt, pelo envolvimento e dedicação durante o desenvolvimento deste trabalho. A Antonia Jadranka, Maria Cristina Poli, Vagner Maríngolo, Yushiro Kihara, Giseli Martins, Geroncio Mesquita e Norberto Schutz Cordeiro, pelos sempre úteis comentários e sugestões encaminhados sobre o conteúdo deste texto.

## ANEXO 1

### RESUMO DAS INFORMAÇÕES DO QUESTIONÁRIO COM PEDIDO DE DADOS SOBRE EMISSÕES DE PCDD/Fs RETORNADOS

**Tabela A** Conteúdo do questionário encaminhado às fábricas de cimento e percentual de respostas fornecidas para cada dado requisitado juntamente com o valor de emissão de PCDD/Fs (n = 60).

Informação	%	Informação	%
Mês/ano da medição	100	Concentração dos isômeros	20
Forno com pré-aquecedor?	100	Laboratório que efetuou a análise	100
Número de estágios da torre	82	Teor de C orgânico na matéria-prima	15
Forno com pré-calcinador?	82	Subst. energética e/ou matéria-prima?	70
Tipo de Equipamento de Controle da Poluição (ECP)	100	Local de injeção do resíduo	67
Produção de clínquer (t/h)	82	Taxa de alimentação dos resíduos	40
Operação do moinho de cru no momento da amostragem?	100	Temperatura do ECP	75
Método de amostragem de PCDD/Fs	100	Temperatura na cx. fumaça	48
Valor final já descontado o “branco”?	48	Temperatura no 1º estágio da torre	58
Valor do “branco”	10	Temperatura na torre arrefecimento	58
Nível de recuperação na amostra	5	–	–

**Tabela B** Principais características do banco de dados sobre emissões de PCDD/Fs a partir de fornos de clínquer apresentado neste trabalho (n = 60). As linhas marrons trazem as características analisadas; as colunas em cinza, as opções de resposta; e os números indicam o número de respostas para cada opção.

Ano das medições							
2005	6	2006	17	2007	21	2008	16
Características dos fornos – torre de ciclones							
Com pré-aquecedor (torre de ciclones)	60			Sem pré-aquecedor (torre de ciclones)	0		
Características dos fornos – pré-calcinador							
Com pré-calцинаção	29	Sem pré-calцинаção	20	Não informado	11		
Tipo de Equipamento de Controle da Poluição (ECP)							
Filtro eletrostático	52	Filtro de mangas	7	Filtro híbrido	1		
Operação do forno – funcionamento do moinho de cru							
Em operação	45	Parado	4	Não informado	11		
Operação do forno – coprocessamento							
Com coprocessamento	44	Sem coprocessamento	2	Não informado	14		
Operação do forno – coprocessamento – adição de combustíveis alternativos							
Sim	41	Não	5	Não informado	14		
Operação do forno – coprocessamento – adição de matérias-primas alternativas							
Sim	24	Não	22	Não informado	14		
Operação do forno – temperatura do ECP							
T do ECP > 300°C	1	T do ECP 200-300°C	2	T do ECP < 200°C	45	Não informado	12

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSUNÇÃO, J. V.; PESQUERO, C. R.; CARVALHO, L. R. F.; NÓBREGA, R. P.; ABRANTES, R.; SANT'ANA R. A. 2008. **Dioxins and Furans in São Paulo City – Brazil: 2006 Levels, Comparison with 2000-2001 Levels and Discussion of Potential Emission Sources**. *Organohalogen Compounds*, v. 70, p. 1518-1521.
- ASSUNÇÃO, J. V.; PESQUERO, C. R.; BRUNS, R. E.; CARVALHO, L. R. F. 2005. **Dioxins and Furans in the Atmosphere of São Paulo City, Brazil**. *Chemosphere, Inglaterra*, v. 58, n. 10, p. 1391-1398.
- BRAGA, A. M. C. B. 2003. **Dioxinas, Furanos e PCBs em Leite Humano no Brasil**. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Faculdade de Ciências Médicas. Campinas – SP, 231 pp.
- CEMBUREAU – The European Cement Association. 2009. **Sustainable Cement Production – co-processing of alternative fuels and raw materials in the European cement industry**. Bruxelas, Bélgica – 16 pp.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo. 2001. **Programa de Controle de Poluição do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente**.
- CONSULTEC. 1967. **A indústria de Cimento no Brasil – aspectos de seus custos e desenvolvimento**. Apud SNIC 50 Anos. Disponível em: <http://www.snic.org.br/>
- DEMPSEY, C. R.; OPPELT, E. T. 1996. **Incineração de Resíduos Perigosos – uma revisão crítica atual**. Trad. SOGABE, M.N. Cetesb, São Paulo, 80 pp.
- GREENPEACE. 2002. **Crimes Ambientais Corporativos no Brasil**. São Paulo – SP, 32 pp.
- KRAUSS, T.. 2000. United Nations Environment Programme. *Chemicals Proceedings Unep Chemicals Workshop on the Management of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Dioxins/Furans*. Montevideo, Uruguay. 19-22 de septiembre.
- LEMONS, H. M. 2001. **Poluentes Orgânicos Persistentes – a intoxicação química do planeta**. Informativo 60 do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (Instituto Brasil PNUMA).
- MENEZES, R.; MENEZES, M. A., REAL, J. L. G. 2000. **Estágio Atual da Incineração no Brasil**. In: VII Seminário Nacional De Resíduos Sólidos e Limpeza Pública. ABLP – Associação Brasileira de Limpeza Pública. Curitiba – PR.
- PEREIRA, M. S. 2004. **Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF) and polychlorinated biphenyls (PCB): main sources, environmental behaviour and risk to man and biota**. *Química Nova*, v. 27, n. 6, p. 934-943.
- SANTI, A. M. M.; SEVÁ, A. O. F. 1999. **Resíduos Renováveis e Perigosos como Combustíveis Industriais**. In: VIII Congresso Brasileiro de Energia, Sessão temática Energia, Meio Ambiente e Desenvolvimento, Rio de Janeiro – RJ, 18 pp.



## REFERÊNCIAS E BIBLIOGRAFIA

Albrecht, I.D., Barkovskii, A.L., and Adriaens, P., 1999. "Production and dechlorination of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin in historically-contaminated Estuarine Sediments". *Environmental Science & Technology* Vol. 33, No. 5, 737.

Ahling, B., 1979. "Destruction of chlorinated hydrocarbons in a cement kiln". *Environmental Science and Technology*, 13, 1377.

Alcock, R. E., Gemmill, R., and Jones, K. C., 1999. "Improvements to the UK PCDD/f and PCB atmospheric emission inventory following an emissions measurement programme". *Chemosphere*, Vol. 38, No. 4, 759.

Ballschmiter, K., and Bacher, R., 1996. "Dioxine - Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane". VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Deutschland.

Bell, A., 1999. "AB2588 emissions testing at California Portland Cement Company's Colton Plant; Coal Firing and Coal with Tires Firing". Prepared by Delta Air Quality Services, Incorporated for California Portland Cement Company. September 1999.

Benestad, C., 1989. "Incineration of hazardous waste in cement kilns". *Waste Management Research*, 7, 351.

Bollmacher, H., 2001. "EN 1948 – Reference for Monitoring Legal Dioxin Limit Values and Reference for Long-Term Measurements". *Analytical Sciences* 2001, vol.17 Supplement, i551.

Branscome, M., Westbrook, W., Mournighan, R., Bolstad, J., and Chehaske, J., 1985. "Summary of testing at cement kilns co-firing hazardous waste". In BREF, 2005. "Waste treatments". <http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm>.

Bruce, K. R., Beach, L. O., Gullett, B. K. 1991. "Copper-Based Organic Catalysis in Formation of PCDD/PCDF in Municipal and Hazardous Waste Incineration". Presented at the 1991 Incineration Conference. Knoxville, TN. May.

Chadbourne, J.F., 1997. *Cement Kilns*. Freeman, H.M. (ed.), 1997. *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*. ISBN 0-07-022044-1. McGraw-Hill.

Caserini, S., and Monguzzi, A.M., 2002. "PCDD/Fs emissions inventory in the Lombardy Region: results and uncertainties". *Chemosphere* 48, 779.

CCME, 2003. "Status of activities related to dioxins and furans Canada wide standards". Prepared by the CCME Dioxins and Furans CWS Development Committee. [http://www.ccme.ca/assets/pdf/d\\_f\\_sector\\_status\\_rpt\\_e.pdf](http://www.ccme.ca/assets/pdf/d_f_sector_status_rpt_e.pdf).

CEMBUREAU, 1999. "Best available techniques for the cement industry". The European Cement Association. Rue d'Arlon 55 - B-1040 Brussels. <http://www.cembureau.be>.

Chen, C.M., 2004. "The emission inventory of PCDD/PCDF in Taiwan". *Chemosphere* 54, 1413–1420.

CKRC, 2002. “Comments to UNEP Technical Guidelines for Environmentally Sound Management of Persistent Organic Pollutant Wastes”. CKRC, 1225 I Street N.W., Suite 300, Washington, DC. [www.ckrc.org](http://www.ckrc.org).

CKRC, 2005. “Comments to the US PCDD/F Inventory 2000 update”.

CKRC, 1225 I Street N.W., Suite 300, Washington, DC. [www.ckrc.org](http://www.ckrc.org).

Council Directive, 2000. “2000/76/EC on the Incineration of Waste”. <http://europa.eu.int/comm/environment/wasteinc>.

Council Directive 94/67/EC on the incineration of hazardous waste (Official Journal L 365, 31/12/1994). <http://rod.eionet.eu.int/show.jsv?id=508&mode=S>.

Council Directive 89/429/EEC on the reduction of air pollution from existing municipal waste-incineration plants (Official Journal L 181, 4.7.1986). [http://europa.eu.int/smartapi/cgi/sga\\_doc?smartapi!celexapi!prod!CELEXnumdoc&lg=en&numdoc=31989L0429&model=guichett](http://europa.eu.int/smartapi/cgi/sga_doc?smartapi!celexapi!prod!CELEXnumdoc&lg=en&numdoc=31989L0429&model=guichett).

Council Directive 89/369/EEC on the prevention of air pollution from newmunicipal waste incineration plants (Official Journal L 163, 14.6.1989). [http://www.europa.eu.int/smartapi/cgi/sga\\_doc?smartapi!celexplus!prod!DocNumber&lg=en&type\\_doc=Directive&an\\_doc=1989&nu\\_doc=369](http://www.europa.eu.int/smartapi/cgi/sga_doc?smartapi!celexplus!prod!DocNumber&lg=en&type_doc=Directive&an_doc=1989&nu_doc=369).

Council Directive 96/61/EC concerning integrated pollution prevention and control (Official Journal L 257, 10.10.1996). <http://europa.eu.int/comm/environment/ippc/>.

Danish Environmental Protection Agency, 2003. “Substances flow analysis for dioxins in Denmark 2002”. Environmental Project No. 811, 2003. [http://www.mst.dk/udgiv/publications/2003/87-7972-675-5/html/helepubl\\_eng.htm](http://www.mst.dk/udgiv/publications/2003/87-7972-675-5/html/helepubl_eng.htm).

Dellinger, H.B., Pershing, D.W., and Sarofim, A.F., 1993. “Evaluation of the Origin, Emissions and Control of Organic and Metal Compounds from Cement Kilns Co-Fired with Hazardous Wastes.” A Report of the Scientific Advisory Board on Cement Kiln Recycling. June 8.

Dickson, L.C. and Karasek, F.W., 1987. “Mechanism of Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins Produced on Municipal Fly Ash from Reactionsof Chlorinated Phenols.” *Journal of Chromatography*, 389, 127.

Dickson, L.C., Lenoir, D., and Hutzinger, O., 1992. “Quantitative Comparison of de Novo and Precursor Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins under Simulated Municipal Solid Waste Incinerator Postcombustion Conditions.” *Environmental Science and Technology*, 26, 1822.

Duda, W.H., 1985. *Cement Data Book*. Bauverlag GmbH, Berlin.

Dudzinska, M. R., Kozak, Z., and Pawlowski, L., 1988. “An attempt to estimate the PCDF/PCDD emissions from waste incinerated in cement kilns”. *Environmental Science Research*, vol. 55, 173.

Dyke, P.H. and Stratford, J., 2002. “Changes to the TEF schemes can have significant impacts on regulation and management of PCDD/F and PCB”. *Chemosphere* 47, 103–116.

- Eduljee, G. H., and Dyke, P., 1996. "An updated inventory of potential PCDD and PCDF emission sources in the UK". *The Science of the Total Environment* 177, 303.
- Eduljee, G., 1998. "Dioxin formation and control in cement kilns". 4th International conference on high temperature filtration. Austria, 1998.
- EN 1948-1, 1996 "Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs - Part 1: Sampling". European Standard, CEN, rue du Stassart 36, 1050 Brussels.
- EN 1948-2, 1996 "Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs - Part 2: Extraction and clean-up". European Standard, CEN, rue du Stassart 36, 1050 Brussels.
- EN 1948-3, 1996 "Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs - Part 3: Identification and quantification". European Standard, CEN, rue du Stassart 36, 1050 Brussels.
- Environment Agency, 2001 "Integrated pollution prevention and control – Guidance for the Cement and Lime sector". Environment Agency, SEPA and Kåre Helge Karstensen.
- Environment and Heritage Service, Bristol, UK, April 2001. <http://www.environment-agency.gov.uk/>.
- Environment Australia, May 2002. "Sources of dioxins and furans in Australia – Air emissions – Revised edition". Environment Australia, Chemicals and environment branch, GPO Box 787, Canberra ACT 2601, Australia. ISBN 0 642 545677. <http://www.deh.gov.au/settlements/publications/chemicals/dioxins/pubs/dioxinsources.pdf>.
- Environment Canada, 1999. "Level of Quantification determination: PCDD/PCDF and Hexachlorobenzene". Analysis & Air Quality Division,.
- Environmental Protection Department Hong Kong, March 2000. "An assessment of dioxin emissions in Hong Kong". Reference C1998.
- Environmental Technology Centre. Environment Canada (November, 1999). <http://www.ec.gc.ca/envhome.html>.
- EPA, 1983. "Guidance Manual for Hazardous Waste Incinerator Permits." Final. Prepared by the Mitre Corporation for the U.S. EPA Office of Solid Waste. SW-966. July.
- EPA, 1985. "Incineration and treatment of hazardous waste". Proceedings of the Eleventh Annual Research Symposium, EPA 600/9-85-028, 199.
- EPA, 1989. "Guidance on Setting Permit Conditions and Reporting Trial Burn Results, Volume II of the Hazardous Waste Incineration Guidance Series." Office of Research and Development. EPA/625/6-89/01 9. January.
- EPA, 1990. "Operations and Research at the U.S. EPA Incineration Research Facility. Annual Report for FY-89." Risk Reduction Engineering Laboratory. ORD. Cincinnati, Ohio. EPA/600/9-90/0 12.
- EPA, 1991. "Burning of Hazardous Waste in Boilers and Industrial Furnaces." Final Rule. Federal Register 56:7134. February 21.

EPA, 1992a. "Implementation of Boiler and Industrial Furnace (BIF) Regulations - New Toxicological Data." Memorandum from Shiva Garg to EPA Regions 1 through 10. Office of Solid Waste and Emergency Response. February.

EPA, 1992b. "Technical Implementation Document for EPAs Boiler and Industrial Furnace Regulations." Office of Solid Waste and Emergency Response.

EPA-530-R-92-001. March.

EPA, 1992c. "Guidance for Data Usability in Risk Assessment (Part A). Final.

EPA 9285.7-09A. April.

EPA, 1993. "EPA Draft Strategy for Combustion of Hazardous Waste in Incinerators and Boilers." May 18.

EPA, 1994a. "Implementation Guidance for Conducting Indirect Exposure Analysis at RCRA Combustion Units. Attachment. Exposure Assessment Guidance for RCRA Hazardous Waste Combustion Facilities." Draft Revision. Office of Solid Waste and Emergency Response. EPA530-R-94-021. April 22.

EPA, 1994b. "Strategy for Hazardous Waste Minimization and Combustion."

EPA530-R-94-044. November.

EPA, 1994c. "Combustion Emissions Technical Resource Document."

EPA530-R-94-014. May.

EPA, 1994d. "Combustion emissions technical resource document (CETRED)". Washington, DC: Office of Solid Waste and Emergency Response. Draft Report. EPA/530-R-94-014.

EPA, 1995a. "Dioxin Reassessment Review." Science Advisory Board Report. May.

EPA, 1995b. "Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume 1: Stationary Point and Area Sources." Fifth Edition. AP-42. Research Triangle Park, NC. January, as supplemented.

EPA, 1995c. "Guidance for Risk Characterization." Science Policy Council. February.

EPA, 1996a. "Revised Standards for Hazardous Waste Combustors." Proposed Rule. Title 40 of the Code of Federal Regulations Parts 60, 63, 260, 261, 264, 265, 266, 270, and 271. Federal Register 61: 17358. April 19.

EPA, 1996b, "SW-846, Test Methods for Evaluating Solid Waste." Fourth Revision. December.

EPA, 1996c. "PCBs: Cancer Dose-Response Assessment and Application to Environmental Mixtures." EPAI600/P-96/001. National Centre for Environmental Assessment, Office of Research and Development. September.

EPA, 1996d. "Guidance for Total Organics." EPA/600!R-96/033. National Exposure Research Laboratory. Research Triangle Park, NC. March.

EPA, 1996e. EPA OSW hazardous waste combustion data base. Washington, DC: U.S. EPA, Office of Solid Waste.

- EPA, 1997. "Draft technical support document for hazardous waste combustors MACT standards (NODA). Volume I: MACT evaluations based on revised database". Washington, DC: Office of Solid Waste and Emergency Response. April 1997.
- EPA, 1997a. "Mercury Study Report to Congress." Volumes I through VIII. Final. Office of Air Quality Planning and Standards and Office of Research and Development. December.
- EPA, 1997b. "Notice of Draft Source Category Listing for Section II 2(d)(2) Rulemaking Pursuant to Section 112(c)(6) Requirements." Federal Register 62:33625. June 20.
- EPA, 1997c. "Health Effects Assessment Summary Tables, FY 1997 Update." Office of Solid Waste and Emergency Response. EPA-450-R-97-036. PB97-921 199. July.
- EPA, 1997d. "Revised Technical Standards for Hazardous Waste Combustion Facilities." Proposed Rule. Title 40 of the Code of Federal Regulations Parts 60, 63, 260, 264, 265, 266, 270, and 271. Federal Register 62:24211. May 2.
- EPA, 1997e. "Draft Technical Support Document for HWC MACT Standards (NODA), Volume III: Evaluation of Metal Emissions Database to Investigate Extrapolation and Interpolation Issues." Office of Solid Waste and Emergency Response. RCRA Docket F-97-CS4A-FFFFF. April.
- EPA, 1998. "The inventory of sources of dioxin in the United States". US. EPA/ 600/P-98/002Aa.
- EPA, 1998a. "Human Health Risk Assessment Protocol for Hazardous Waste Combustion Facilities." Peer Review Draft. EPA530-D-98-001. Solid Waste and Emergency Response. July.
- EPA, 1998b. "Region 6 Risk Management Addendum - Draft Human Health Risk Assessment Protocol for Hazardous Waste Combustion Facilities." EPA-R6-98-002. Region 6 Multimedia Planning and Permitting Division. July.
- EPA, 1998c. "EPA QA/R-5: EPA Requirements for Quality Assurance Project Plans." External Review Draft Final. Quality Assurance Division. October.
- EPA, 1998d. "EPA QA/G-5: Guidance on Quality Assurance Project Plans." EPAI600/R-98/018. Quality Assurance Division. February.
- EPA, 1998e. "Development of a Hazardous Waste Incinerator Target Analyte List of Products of Incomplete Combustion." Final Report. Prepared by EPA National Risk Management Research Laboratory, Research Triangle Park, North Carolina, for the Office of Solid Waste. July.
- EPA, 1999a. "Human Health Risk Assessment Protocol for Hazardous Waste Combustion Facilities (Peer Review Draft) - *Errata*." Solid Waste and Emergency Response. August 2.
- EPA, 1999b. "Screening Level Ecological Risk Assessment Protocol for Hazardous Waste Combustion Facilities." Peer Review Draft. EPAS30-C-99-004. Solid Waste and Emergency Response. August.

EPA, 1999c. “NESHAPS: Final Standards for Hazardous Air Pollutants for Hazardous Waste Combustors” Formal Rule Title 40 of the Code of Federal Regulations Parts 60, 63, 260, 261, 264, 265, 266, 270, and 271 Federal Register 64 52828 September 30.

EPA, 1999d. “Final Technical Support Document for HWC MACT Standards” In Volume III, “Selection of MACT Standards and Technologies.” July.

EPA, 1999e. “Final Technical Support Document for HWC MACT Standards.” In Volume IV, “Compliance with the HWC MACT Standards.” July.

EPA, 1999. “Final Technical Support Document for HWC MACT Standards.” In Volume I, “Description of Source Categories.” July.

EPA, 1999g. “Final Technical Support Document for HWC MACT Standards.” In Volume V, “Emission Estimates and Engineering Costs.” July.

EPA, 2000. “Integrated Risk Information System (IRIS)”. On-line Database (<http://www.epa.gov/iris>).

EPA, 2001. “*Sources of Environmental Releases of Dioxin-like Compounds in the United States*”. EPA/600/C-01/012, 2001. <http://cfpub2.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=20797>.

EPA, 2002. “Hazardous Waste MACT Database”. Office of Solid Waste. <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/combust/ph2noda1/page2-3.htm#Words>.

EPA, 2005a. “Hazardous Waste Combustion NESHAP Toolkit – Timeline”. <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/combust/toolkit/milestne.htm>.

EPA, 2005b. “The Inventory of Sources and Environmental Releases of Dioxin-Like Compounds in the United States: The Year 2000 Update”. External Review Draft, March 2005; EPA/600/p-03/002A. <http://www.epa.gov/ncea/pdfs/dioxin/2k-update/>.

Fabrellas, B., Ruiz, M. L., Abad, E., Rivera, J., and Sanz, P., 2002. “First evaluation of PCDD/Fs releases to the atmosphere from the manufacture of cement in Spain”. *Organohalogen Compounds* 56, 139.

Fabrellas, B., Larrazaba, D., Martinez, A., Sanz, P., Ruiz, M. L., Abad, E., Rivera, J., 2004. “Global assessment of PCDD/F emissions from the Spanish cement sector. Effect of conventional/alternative fuels”. *ORGANOHALOGEN COMPOUNDS – Volume 66* (2004).

Febelchem (Belgium Cement Association), 2000. “Environnement”.

Febelchem, Voltastraat 8, B-1050 Brussels, Belgium. <http://www.febelcem.be/>.

Federal Register, 1997. “Hazardous Waste Combustors; Revised Standards; Proposed Rule”. Federal Register: January 7, 1997 (Volume 62, Number 4, Page 960-962. <http://www.epa.gov/docs/fedrgrstr/EPA-WASTE/1997/January/Day-07/pr-809DIR/pr-809.html>.

Federal Register, 1998. “National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants; Proposed Standards for Hazardous Air Pollutants Emissions for the Portland Cement

Manufacturing Industry; Proposed Rule”. Tuesday March 24, 1998 Part II Environmental Protection Agency 40 CFR Part 63.

Federal Register, 1999. “National Emissions Standards for Hazardous Air Pollutants – US EPA – Final Rule”. Part II, 40 CFR Part 60, September 30, page 52827-53077. [http://frwebgate.access.gpo.gov/cgi-bin/getdoc.cgi?dbname=1999\\_register&docid=page+52827-52876.pdf](http://frwebgate.access.gpo.gov/cgi-bin/getdoc.cgi?dbname=1999_register&docid=page+52827-52876.pdf).

Federal Register, 1999a. “National emission standards for hazardous air pollutants for source categories; Portland Cement manufacturing industry”. June 14, 64:31897-31962.

Federal Register, 1999b. “NESHAPS: Final standards for hazardous air pollutants for hazardous waste combustors”. September 30, 64:52828-53077.

Federal Register, 1999c. “Standards for the Management of Cement Kiln Dust; Proposed Rule”. August 20, 64:161.

Federal Register, 2002a. “National Emissions Standards for Hazardous Air Pollutants – US EPA – Interim Standards Rule”. Part II, 40 CFR Part 63 et al, February 13. [http://frwebgate.access.gpo.gov/cgi-bin/getdoc.cgi?dbname=2002\\_register&docid=02-3346-filed.pdf](http://frwebgate.access.gpo.gov/cgi-bin/getdoc.cgi?dbname=2002_register&docid=02-3346-filed.pdf).

Federal Register, 2002b. “National Emissions Standards for Hazardous Air Pollutants – US EPA – Final Rule”. Part II, 40 CFR Parts 63, 266, and 270, February 14. [http://frwebgate.access.gpo.gov/cgi-bin/getdoc.cgi?dbname=2002\\_register&docid=02-3373-filed.pdf](http://frwebgate.access.gpo.gov/cgi-bin/getdoc.cgi?dbname=2002_register&docid=02-3373-filed.pdf).

Federal Register, 2002c. “NESHAP: Standards for Hazardous Air Pollutants for Hazardous Waste Combustors (Final Replacement Standards and Phase II)—Notice of Data Availability Federal Register.” July 2, 2002 (Volume 67, Number 127) Page 44371. [http://frwebgate.access.gpo.gov/cgi-bin/getdoc.cgi?dbname=2002\\_register&docid=02-16642-filed.pdf](http://frwebgate.access.gpo.gov/cgi-bin/getdoc.cgi?dbname=2002_register&docid=02-16642-filed.pdf).

Federal Register, 2004. “National emission standards for hazardous air pollutants: proposed standards for hazardous air pollutants for Hazardous Waste Combustors (Phase 1 Final replacement standards and Phase II): Proposed rule”. April 20, 69:21998-21385.

Garg, 1990. “Emissions testing of wet cement kiln at Hannibal Missouri”. EPA 530/SW-91-017, US EPA, Washington DC.

GLBTS, 2000. Great Lakes Binational Toxics Strategy. “PCDD/F reduction options”. US EPA, Great Lake National Program Office, September, 2000.

Greer, W.L., Johnson, M.D., Raught, E.C., Steuch, H.E., Trusty, C.B., 1992. “Portland cement”. In Buonicore, A.J. and Davis, W.T., Eds. “Air pollution engineering manual”. Air and Waste Management Association. New York, NY: Van Nostrand Reinhold.

Griffin, R.D., 1986. “A New Theory of Dioxin Formation in Municipal Solid Waste Combustion.” *Chemosphere*, 15, 1987.

Gullett, Brian K., Bruce, Kevin R., Beach, Laura O., 1990. “Formation of Chlorinated Organics During Solid Waste Combustion.” *Waste Management & Research*, 8, 203.

Gullett, B. K., Bruce, K. R., Beach, L. O., Drago, A. M. 1992. “Mechanistic Steps in the Production of PCDD and PCDF During Waste Combustion.” *Chemosphere*, 25, 1387.

Gullett, B. K. and Lemieux, P.M., 1994. "Role of Combustion and Sorbent Parameters in Prevention of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Polychlorinated Dibenzofuran Formation during Waste Combustion." *Environmental Science and Technology*, 28, 107.

Gullett, Brian K. and Raghunathan, K., 1997. "Observations on the Effect of Process Parameters on Dioxin/Furan Yield in Municipal Waste and Coal Systems." *Chemosphere*, 34, 1027.

Gullett, B.K., Sarofim, A.F., Smith, K.A., Procaccini, C., 2000a. "The Role of Chlorine in Dioxin Formation." *Trans IChemE*. Vol. 78, Part B. January.

Gullett, Brian K., Dunn, James E., Raghunathan, K., 2000b. "Effect of Cofiring Coal on Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans during Waste Combustion." *Environmental Science & Technology*, 34, 282.

Harris, R.E., Lanier, W.S., and Springsteen, B.R., 1994. "PCDD and PCDF Emission Characteristics from Hazardous Waste Burning Cement Kilns." Presented at the 1994 International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technologies. Houston, Texas. .

Haegermann, B., 2004. "Report from Heidelberg Cement". Heidelberg Cement, 69124 Heidelberg, Germany.

Holcim, 2003. <http://www.holcim.com/CORP/EN/jsp/templates/home.html>.

HWC MACT Data Base NODA Documents, 2002. <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/combust/comwsite/cmb-noda.htm>.

IPCS, 1998. "Environmental Health Criteria 205 - Polybrominated Dibenzop-dioxins and dibenzofurans". WHO, Geneva.

IPPC, 2001. "Reference document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries". Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) – European Commission, December 2001. <http://eippcb.jrc.es/pages/FAactivities.htm>.

Japan Ministry of Environment, 2003. "Dioxin emission inventory". <http://www.env.go.jp/en/topic/dioxin/inventory.pdf>.

Japan Ministry of Environment, 2004. "Dioxins". <http://www.env.go.jp/en/topic/dioxins.html>.

Jones, K.C., and Sewart, A.P., 1997. "Dioxins and Furans in Sewage Sludge's: A Review of their Occurrence and Sources in Sludge and of Their Environmental Fate, Behaviour, and Significance in Sludge-Amended Agricultural Systems". *Critical reviews in Environmental Science and Technology* 27, 1.

Kakareka, S.V., 2002. "Sources of persistent organic pollutants emission on the territory of Belarus". *Atmospheric Environment* 36, 1407.

Kakareka, S.V., and Kukharchyk, T., June 2002. "Expert estimates of PCDD/F and PCB emissions for some European countries". Meteorological Synthesizing Centre East, Ul. Arhitektor Vlaslov, 51, Moscow, 117393 Russia.

- Karasek, F.W. and Dickson, L.C., 1987. "Model Studies of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxin Formation During Municipal Refuse Incineration." *Science*, 237, 754.
- Kilgroe, J. D., Nelson, P. L., Schindler, P. J, Lanier, W. S. 1990. "Combustion Control of Organic Emissions from Municipal Waste Combustors." *Combustion, Science and Technology*, 74, 223.
- Krogbeumker, G., 1994. "Staying under the limit". *International Cement Review*, May 1994, 43.
- Kucherenko, A.V, Klyuev, N.A., Yufit, S.S., Cheleptchikov, A.A. and Brodskj, E.S., 2001a. "Study of dioxin sources in Krasnoyarsk, Russia". *Organohalogen Compounds*, Vol. 50, 459-463.
- Kucherenko, A.V, Klyuev, N.A., Yufit, S.S., Cheleptchikov, A.A. and Brodskj, E.S., 2001b. "Industrial emission factors in the city of Krasnoyarsk". *Organohalogen Compounds*, Vol. 53, 275-278.
- Kuhlmann, K., Schneider, M., and Sollenbohmer, F., 1996. "PCDD/Femissions from German cement clinker kilns". *Organohalogen Compounds*, 27, 78 (ISBN 3-928379-49-6).
- Lanier, W.S., Stevens, F.M., Springsteen, B.R., and Seeker, W.R., 1996. "Dioxin Compliance Strategies for the HWC MACT Standards." *International Conference on Incinerator and Thermal Treatment Technologies*. Savannah, Georgia. May.
- Lauber, J.D., 1987. "Disposal and destruction of waste PCB". *PCBs and the Environment*, Edited by Waid, J.S. CRC Press, USA.
- Leitao, F. F., 2004. "Dioxin data from Cimpor". *CEDI Servico de Processo, Cimentos de Portugal*, Av. Severiano Falcao 8, 2685378 Prior Velho.
- Lustenhower, J.W.A., Olie, K, and Hutzinger, O., 1980. "Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Related Compounds in Incinerator Effluents." *Chemosphere*, 9, 501.
- Mantus, E.K., 1992. "All fired up – Burning hazardous waste in cement kilns". *Environmental Toxicology International*, Seattle, USA (ISBN 0-9631944-1-0).
- Niessen, W.R., 1995. *Combustion and Incineration Processes*. ISBN 0-8247-9267-X. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Pacific Air and Environment, 2002. "Review of Cement Industry dioxin emissions". <http://www.pae.net.au/PCA> Portland Cement Association, 2001. U.S. and Canadian Portland Cement Industry - Plant Information Summary. Skokie, Illinois. <http://www.cement.org/>.
- Quaß, U., Fermann, M., and Bröker, G., 2003. "The European Dioxin air emission inventory project – Final results". *Chemosphere*, xxx, 2003.
- Quiroga, M. I. E., 2004. "Dioxin data from Cemex". *Cemex*, Romerstrasse 13, CH-2555 Brugg, Bern, Switzerland.
- Raghunathan, K. and Gullett, Brian K., 1996. "Role of Sulfur in Reducing PCDD and PCDF Formation." *Environmental Science and Technology*, 30, 1827.

Reiterer, H., 2004. "Dioxin data from Lafarge". Lafarge Centre Technique, Gumpendorfer Strasse 19, Postfach 264, A-1060 Wien.

Richter, S., Steinhauser, K.G., 2003. "BAT and BEP as instruments for reducing emissions of unintentionally produced POPs and development of guidelines under the Stockholm Convention". *Environmental science and pollution research* 10 (4), 265.

Roy, D.M., 1985. Instructional modules in cement science. *Journal of Materials Education*, Pennsylvania State University.

Sakai, S. I., 2003. "Japanese cement industry PCDD/F emissions". Information note to the UNEP / Stockholm Convention BAT/BEP Expert Group on POPs.

Schreiber, Robert J., Jr. and Strubberg, Kathleen., 1994. "Hydrocarbon Emissions from Cement Kilns Burning Hazardous Waste." *Hazardous Waste & Hazardous Materials*. Volume 11, Number 1, 157.

Schreiber, R., Evers, Jeffrey J., and Winders, W.H., 1995. "Dioxin Emissions and Cement Kiln Operations." *Proceedings of the Waste Combustion in Boilers and Industrial Furnaces Conference*, AWMA. Pittsburgh, Pennsylvania.

Schreiber, Robert J, Jr., 1995. "Dioxin Formation in Cement Kilns: A Case Study." *El Digest*. June.

Shaub, W.M. and Tsang, W., 1983. "Dioxin Formation in Incinerators." *Environmental Science and Technology*, 17, 21.

Sidhu, L., Maqsd, L., Dellinger, B., and Mascolo, G., 1994. "The Homogeneous, Gas-Phase Formation of Chlorinated and Brominated Dibenzop-dioxins from 2,4,6-Trichloro and 2,4,6-Tribromophenols." Presented at the 25th Combustion Symposium, the Colloquium on Incineration and Wastes.

Stobiecki, S., Fuszara, E., Baron, L., Silowiecki, A., and Stobiecki, T., 2003. "Disposal of Obsolete Pesticides as an alternative fuel in cement kiln". 7th International HCH and Pesticides Forum, Kiev 5-7 June. Taiheiyo, 2003. <http://www.taiheiyo-cement.co.jp/english/index.html> .

Sinkkonen, S., and Paasivirta, J., 1988. "Estimation of degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modelling". *Organohalogen Compounds*, Vol. 36, 509.

Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Bautz, H., Roth, W., Vogg, H., 1989a. "On the De-Novo Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash of Municipal Waste Incinerators." *Chemosphere*, 18, 1219.

Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Bautz, H., Roth, W. 1989b. "Carbonaceous Particles in Fly Ash - A Source for the De-Novo-Synthesis of Organochlorocompounds." *Chemosphere*, 19, 283.

United Nations Environment Programme (UNEP), 1999. "Dioxin and furan inventories – National and Regional emissions of PCDD/F". UNEP Chemicals, International Environment House, 11-13 chemin des Anémones, CH-1219 Châtelaine, Geneva, Switzerland. <http://www.oztoxics.org/ipepweb/library/DioxinInventory.pdf>.

UNEP/IOMC, 2001. "Thailand – Dioxin sampling and analysis program".

UNEP Chemicals, International Environment House, 11-13 chemin des Anémones, CH-1219 Châtelaine, Geneva, Switzerland. <http://www.chem.unep.ch/pops/pdf/thdioxsamprog.pdf>.

UNEP, February 2005. "Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases". UNEP Chemicals, International Environment House, 11-13 chemin des Anémones, CH-1219 Châtelaine, Geneva, Switzerland. [http://www.pops.int/documents/guidance/Toolkit\\_2003.pdf](http://www.pops.int/documents/guidance/Toolkit_2003.pdf).

US EPA, 1996. EPA OSW hazardous waste combustion data base. Washington, DC - US EPA, Office of Solid Waste. <http://www.epa.gov/docs/fedrgstr/EPA-WASTE/1997/January/Day-07/pr-809DIR/pr-809.html>.

Van den Berg, M., Birnbaum, L.S., Bosveld, A.T.C., Brunstrom, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J.P., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S.W., Kubiak, T., Larsen, J.C., van Leeuwen, F.X.R., Liem, A.K.D., Nolt, C., Peterson, R.E., Poellinger, L., Safe, S.H., Schrenk, D., Tillit, D., Tysklind, M., Younes, M., Wærn, F., .

Zacharewski, T., 1998. "Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife". *Environmental Health Perspectives* 106 (12), 775–792.

Van Loo, W., 2004. "European PCDD/F data from the cement industry". CEMBUREAU - The European Cement Association, 55, rue d' Arlon - B-1040 Brussels. <http://www.cembureau.be>.

VDI Guideline, 1996. "Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF - Teil 1: Probenahme". Deutsche Fassung EN 1948-1:1996. <http://www.vdi.de>.

VDI Guideline 1, 2004. "Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB - Teil 1: Probenahme". Deutsche Fassung prEN 1948-1:2003. <http://www.vdi.de>.

VDI Guideline 2, 2004. "Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB - Teil 2: Extraktion und Reinigung von PCDD/PCDF". Deutsche Fassung prEN 1948-2:2003. <http://www.vdi.de>.

VDI Guideline 3, 2004. "Emissionen aus stationären Quellen - Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB - Teil 3: Identifizierung und Quantifizierung von PCDD/PCDF". Deutsche Fassung prEN 1948-3:2003. <http://www.vdi.de>.

VDZ, 2002. "Environmental Data of the German Cement Industry 2001".

Verein Deutscher Zementwerke, P.O. Box 30 10 63, D-40410 Düsseldorf, Germany. [www.vdz-online.de](http://www.vdz-online.de).

VDZ, 2003. "Environmental Data of the German Cement Industry 2001".

Verein Deutscher Zementwerke, P.O. Box 30 10 63, D-40410 Düsseldorf, Germany. [www.vdz-online.de](http://www.vdz-online.de).

WBCSD, 2005. "Cement sustainability initiative". <http://www.wbcscement.org/>



