



*Revisão técnica
Walmir Lages*

CO-PROCESSAMENTO: ESTUDO COMPARATIVO DA QUALIDADE DE CLÍNQUERES PRODUZIDOS COM ATÉ 30% DE SUBSTITUIÇÃO ENERGÉTICA

COMPARATIVE STUDY OF CLINKERS BURNED WITH UP TO 30% SUBSTITUTION OF FUEL FOR WASTE FUEL

1091442

Geól. Vagner Maringolo¹
Eng^a Antonia Jadranka Suto¹
Eng. Antônio Mauro Barbosa²
Geól. Yushiro Kihara¹

Nicolas do Nascimento Vazarcacou³

¹ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND

Av. Torres de Oliviera, 76 – Jaguaré

05347-902 SÃO PAULO / SP

Tel.: (11) 3760-5300 - Fax: (11) 3760-5370

e-mail: vagner.maringolo@abcp.org.br

antonia.jadranka@abcp.org.br

yushiro.kihara@abcp.org.br

² Companhia de Cimento Ribeirão Grande

Rodovia João Pereira dos Santos Filho, km 20

18315-000 Ribeirão Grande

Tel.: (15) 542-1122 - Fax: (15) 542-1056

ccrg@uol.com.br

³ Bolsista CNPq/Iniciação Científica

RESUMO

Este trabalho apresenta dados comparativos obtidos em um estudo realizado a partir de clínqueres produzidos com níveis de substituição energética variando de 0 a 30%, utilizando-se um *blend* preparado de acordo com as exigências do órgão ambiental.

O objetivo do estudo foi verificar a influência do co-processamento no processo de fabricação através da avaliação da microtextura dos clínqueres, bem como verificar o incremento causado no teor de metais pesados pela utilização de proporções crescentes de resíduos. O desempenho mecânico dos cimentos produzidos a partir desses clínqueres também foi avaliado.

Os metais relevantes do ponto de vista ambiental, ou seja, cádmio, mercúrio, tálio, arsênio, cobalto, níquel, selênio, telúrio, antimônio, chumbo, cromo, cobre, manganês, paládio, ródio, vanádio e estanho foram analisados por espectrometria de absorção atômica, cianetos e fluoretos foram determinados pelo método dos eletrodos de íons seletivos e a microtextura dos clínqueres foi estudada por microscopia de luz refletida.

Os resultados permitiram concluir que a utilização de resíduos não provocou alterações significativas nas características microscópicas dos clínqueres, não causou efeitos adversos nas propriedades mecânicas dos cimentos produzidos a partir dos mesmos, e que o teor de metais presentes não sofreu um aumento de forma a influir nas propriedades do clínquer.

ABSTRACT

A comparative study has been carried out on clinkers burned with up to 30% substitution of fuel for a blended waste fuel prepared according to the plant's environmental license. The study aims to check the influence of burning waste on the manufacture process through the evaluation of clinker microstructure as well as to observe the increase on heavy metals in clinkers burned with waste. Cements performances have also been evaluated.

Cadmium, Hg, Tl, As, Co, Ni, Se, Te, Sb, Pb, Cr, Cu, Mn, Pd, Rh, V and Sn contents were obtained by atomic absorption spectrometry; cyanides and fluorides, by selective ions electrode and clinker microstructure analysis, by reflected-light microscopy.

The results show that substitutions for waste fuel have not brought out any visible changes in clinker microscopic features or adverse effects on cements mechanical performances. Heavy metals contents have not increased significantly as to influence clinker properties.

INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, a indústria brasileira de cimento tem otimizado o consumo energético através da transformação do processo de fabricação via úmida para via seca, com a introdução de pré-aquecedores e pré-calcinadores, e paralelamente tem equacionado os desafios ambientais inerentes ao processo com equipamentos como os precipitadores eletrostáticos.

Aliando parâmetros de qualidade do produto a questões econômicas e ambientais, a indústria do cimento incorporou como substitutos da matéria-prima, em proporções definidas por normas ABNT, um subproduto da indústria siderúrgica de grande preocupação ambiental no passado, a escória de alto-forno, e também a cinza volante, subproduto da indústria termelétrica. Além deste, outros empreendimentos de relevância podem ser citados, como as substituições do combustível fóssil por alternativas como, por exemplo, serragem de madeira, casca de babaçu, palha de arroz e bagaço de cana-de-açúcar.

Essas experiências bem sucedidas, muitas delas pioneiras, têm trazido como consequência direta uma considerável economia energética para a indústria e, do ponto de vista ambiental, uma diminuição da emissão de CO₂, um aumento da vida útil de jazidas naturais e a minimização de certos passivos ambientais. Valores do que tem representado essas iniciativas da indústria de cimento brasileira para o meio ambiente podem ser encontrados em MARCIANO & KIHARA (1997).

Respeitando a "trindade" qualidade-economia-meio ambiente, o processo de fabricação e o próprio cimento têm desempenhado um papel reconhecidamente e cada vez mais importante para a sociedade como um todo, na medida que suas características intrínsecas possibilitam destruir resíduos perigosos durante a queima no forno ou estabilizá-los na argamassa, respectivamente.

Consagrado com o nome de co-processamento, ao aliar a queima do clínquer portland com a destruição de resíduos no forno, a substituição de combustível fóssil por resíduos industriais traz um aporte energético num processo tecnologicamente otimizado, atende aos parâmetros de incineração de componentes perigosos e não altera a qualidade do produto, além de aquecer um mercado próprio às empresas envolvidas.

No Brasil, várias fábricas têm experiências com o co-processamento de resíduos. Os órgãos ambientais dos Estados de São Paulo, Minas Gerais, Rio Grande do Sul e Paraná e o órgão nacional, Conama, deram início nos últimos cinco anos à normatização deste processo com a criação de grupos de trabalho nos quais havia representantes dos órgãos, da Associação Brasileira de Cimento Portland e da indústria de cimento.

A normatização da queima de resíduos em fornos de clínquer no Estado de São Paulo (CETESB 1998), baseou-se em grande escala nos resultados do processo de licenciamento da Companhia de Cimento Ribeirão Grande para a queima de um *blend* de resíduos introduzido no forno através do maçarico principal.

Como seqüência dos trabalhos, a ABCP tem desenvolvido com a fábrica ensaios de microscopia, análise química de elementos maiores e menores, e determinação de metais pesados no clínquer, cujos resultados têm servido como base de um banco de dados que vem assegurar a confiança no co-processamento como alternativa ambiental de disposição - e valorização - de resíduos perigosos.

METODOLOGIA

Os clínqueres foram analisados ao microscópio óptico de luz refletida Axiophot Zeiss para a quantificação das fases mineralógicas constituintes através da contagem de pontos, e para a observação das feições texturais que possibilitam avaliar a eficiência das etapas do processo de fabricação - moagem e homogeneização das matérias-primas, a queima no forno, o primeiro resfriamento entre o final da zona de queima e a boca de saída do forno, e o segundo, no resfriador industrial.

As análises químicas foram efetuadas com equipamento de espectrometria de raios X Rigaku, modelo RIX 2000, e os metais pesados determinados com espectrômetro de absorção atômica marca Unicam, modelo 939. Através desses ensaios, foi obtida a composição química completa dos clínqueres, os elementos maiores e menores em porcentagem de óxidos, e os metais pesados de forma elementar, em partes por milhão (ppm) ou partes por bilhão (ppb) até o limite de detecção do equipamento.

Para o tratamento dos dados, os teores de metais traços foram inseridos no programa de mineralogia e petrologia MINPET.

Os ensaios de resistência mecânica dos cimentos foram realizados na fábrica e os resultados trabalhados graficamente no programa EXCEL.



APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Características Microscópicas e Químicas

A fábrica apresenta um fluxograma em que uma mesma matéria-prima alimenta ambos os fornos da planta.

Do ponto de vista das feições texturais, a investigação microscópica dos clínques produzidos com e sem co-processamento não revelou quaisquer influências no processo de queima pela introdução do *blend* de resíduos industriais no sistema forno. As *Fotomicrografias 1 a 6* apresentam as feições típicas dos clínques da CCRG e sua interpretação.

Em termos quantitativos, tanto nos clínques com co-processamento quanto naqueles produzidos sem resíduos, a proporção de silicatos (alita + belita) é alta (aproximadamente 80%), a relação alita/belita é também alta (> 7) e o teor de cal livre é relativamente baixo (sempre menor que 2%), o que denota uma combinação adequada dos componentes da farinha.

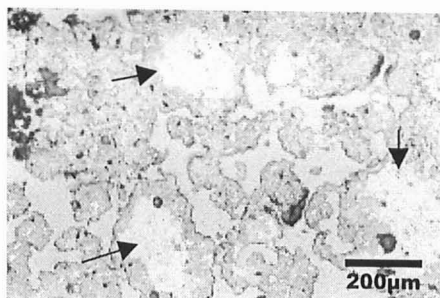


Foto 1: Eventuais zonas regulares de belita representam grãos grossos de quartzo na farinha não assimilados totalmente durante a queima. A avaliação geral, no entanto, confere uma moagem e homogeneização da matéria-prima normais.

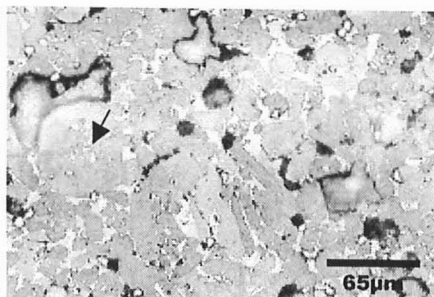


Foto 2: Cristais de alita apresentam-se, na maior parte, eqüidimensionais, normalmente contendo inclusões de belita e periclásio. A forma e dimensão média dos cristais denota condições de queima normais, às vezes com tendência a brandas.

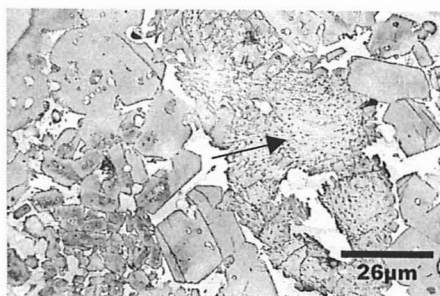


Foto 3: Cristais de belita digitados em contraste com cristais de alita com bordas retilíneas, os quais são indicativos de um resfriamento normal entre o final da zona de queima e a boca de saída do forno.

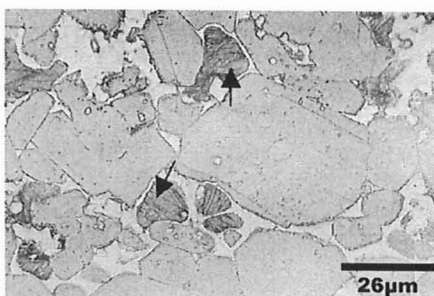


Foto 4: Cristais de belita arredondados, dispersos na fase intersticial, freqüentemente acompanham o contorno dos cristais de alita.

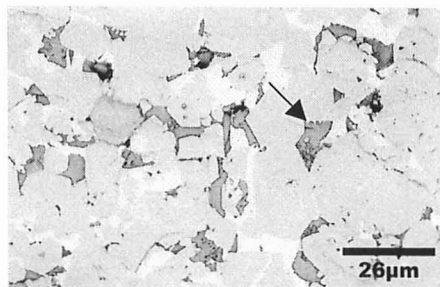


Foto 5: Fase intersticial cristalizada, resultante de um resfriamento industrial lento.

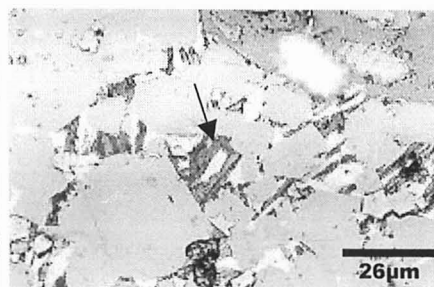


Foto 6: Ocorrência de C_3A alongado, devido à incorporação de álcalis na estrutura cristalina.

Teor de Metais Pesados

A matéria-prima que compõe a farinha e o combustível fóssil, ambos de origem natural, contêm em sua composição metais pesados em teores variáveis. Dentro dos limites estabelecidos pela licença da CCRG de queima de resíduos industriais, a utilização do *blend* introduz um acréscimo de metais pesados no sistema.

Para efeito de comparação, adaptou-se um diagrama (*spider diagram*) muito usado em petrologia de rochas ígneas (WILSON, 1989), o qual torna clara a distribuição dos principais metais pesados entre clínqueres produzidos com e sem resíduos, com relação à composição tomada como referência, a qual, no caso, foi a média dos teores dos clínqueres sem resíduos. Na ordenada, a escala logarítmica não expressa o teor, mas, sim, a relação entre o teor de um determinado metal no clínquer e o teor do mesmo metal na referência.

A *Figura 1* mostra o comportamento individual de amostras de clínqueres produzidos com co-processamento em contraste com as de clínqueres produzidos sem substituição do combustível pelo *blend*.

Na *Figura 2* estão representadas as respectivas áreas definidas pelos teores extremos nas amostras da *Figura 1*. A interseção entre as áreas revela que há uma assimilação de metais pesados das matérias-primas e combustíveis naturais no processo de fabricação normal e que a introdução do *blend* promove um pequeno incremento desses metais nos clínqueres com co-processamento.

A distribuição dos metais pesados em termos quantitativos, por classe, definida no Procedimento para Utilização de Resíduos em Fornos de Produção de Clínquer (CETESB 1998), é apresentada na *Figura 3*. Pode-se observar que a soma das concentrações dos metais classe I (Cd+Hg+Pb) é menor do que 1ppm, a dos metais classe II (As+Co+Ni+Se+Te), menor ou igual a 100ppm, e a de todos os metais classe III (Ag+Ba+Be+Cr+Cu+Pb+ Sb+Zn+Mn+V+Sn) é de aproximadamente 1000ppm.

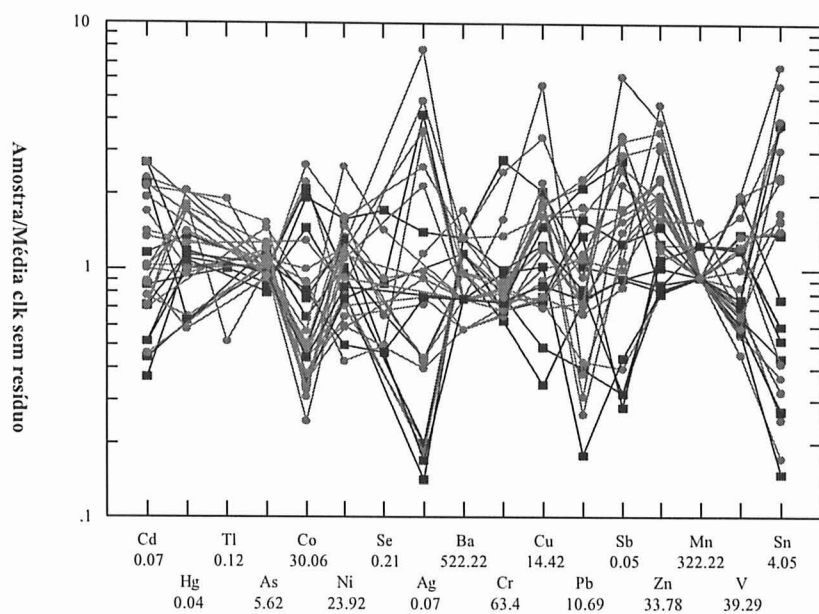


Figura 1: Distribuição dos metais pesados por amostra de clínquer (vermelho: com co-processamento; azul: sem co-processamento).

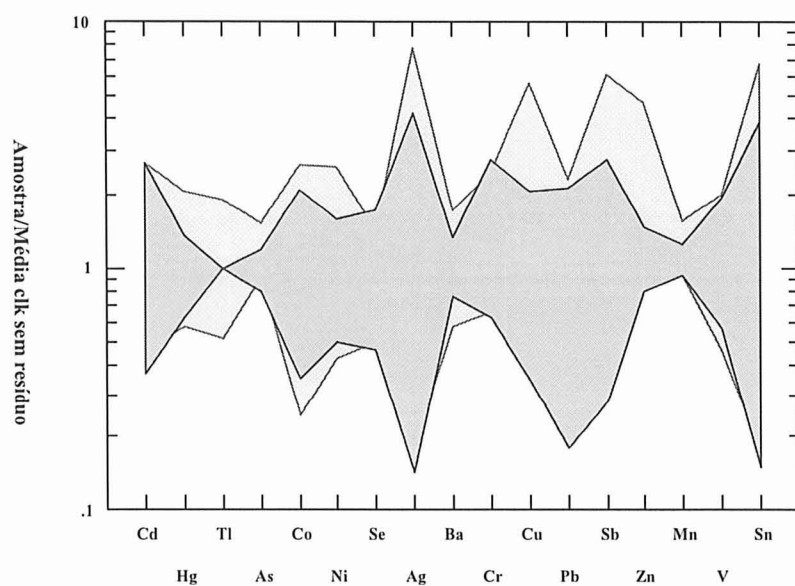


Figura 2: Áreas de distribuição dos metais pesados dos clínqueres da Figura 1.

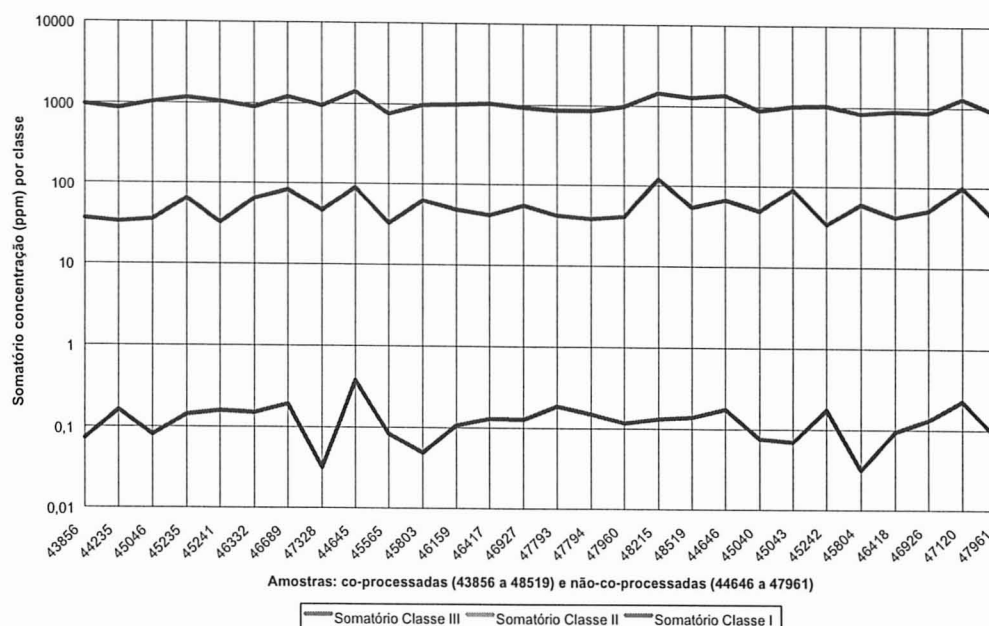


Figura 3: Distribuição dos metais pesados, por classe, nas amostras de clínquer

Solução Sólida

As quatro principais fases do clínquer portland são alita (Ca_3SiO_5), belita (Ca_2SiO_4), aluminato tricálcico - C_3A ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) e ferroaluminato tetracálcico - C_4AF ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$). No clínquer portland industrial esses minerais não são puros, a composição não é uniforme e mostra consideráveis variações, mesmo dentro de um mesmo cristal. A variação composicional é resultado da substituição, numa dada estrutura cristalina, de um íon ou grupo iônico por um outro íon ou grupo iônico. Este tipo de processo é conhecido como solução sólida.

Cada um dos minerais do clínquer apresenta uma capacidade limitada de incorporar elementos traços no seu retículo cristalino devido às peculiaridades de sua estrutura atômica. Os minerais da fase intersticial (C_3A e C_4AF) são os que mais permitem concentrar elementos menores e traços, da ordem de 10% em peso, enquanto entre os silicatos, a capacidade da belita é ainda superior à da alita, 6% contra 4% em peso, aproximadamente (TAYLOR, 1998).

Desempenho dos Cimentos

Através do controle diário do desempenho dos cimentos, realizado pela fábrica, foi possível montar diagramas de variação com os valores de resistência mecânica dos cimentos aos 3, 7 e 28 dias, ao longo do tempo, desde que se iniciou a queima do *blend* de resíduos industriais e os cimentos passaram a ser manufaturados a partir de clínqueres produzidos com e sem co-processamento.

A título de ilustração, a *Figura 4* mostra o desempenho mecânico dos cimentos da CCRG durante o ano de 1998. Todos os valores estão em conformidade com as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

CP II E-32 / 1998

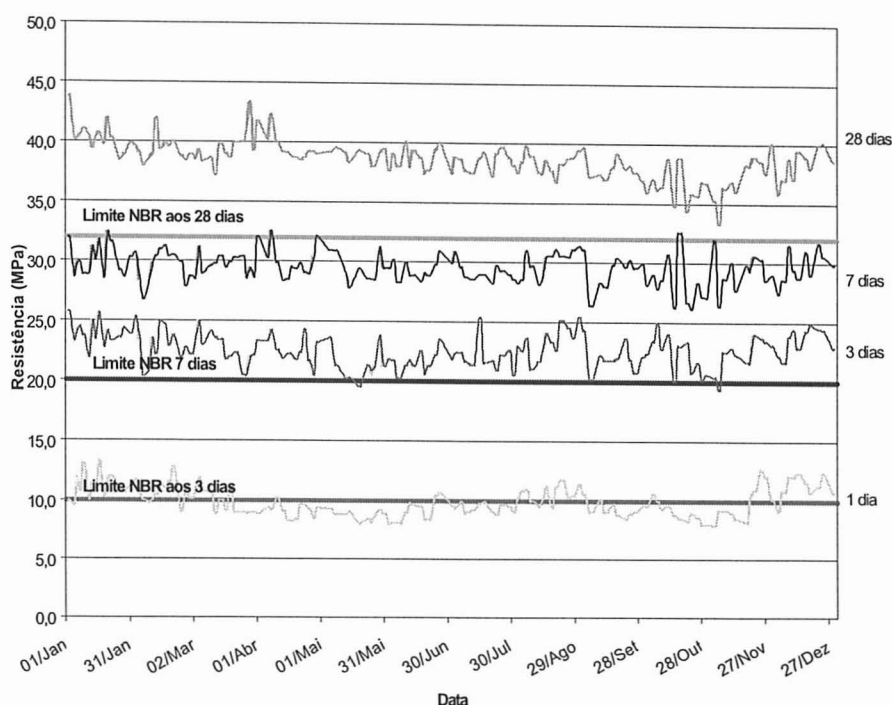


Figura 4: Curvas de resistências mecânicas de cimentos da CCRG, ao longo do ano de 1998, com referência à NBR 7215/96.

Considerações Finais

Num sistema fechado como é o processo de fabricação de cimento, no qual há recirculação de gases e pó, os metais pesados presentes na matéria-prima e/ou no combustível em partes por milhão (ppm) ou partes por bilhão (ppb), pelo fato de estarem em permanente contato com o material no forno, acabam por se incorporar, em solução sólida, aos silicatos (alita e belita) e, segundo a literatura, principalmente aos aluminatos do clínquer (C_3A e C_4AF).

A distribuição dos metais pesados encontrados nos clínqueres produzidos sem coprocessamento demonstra que, no processo normal, a matéria-prima (calcário, argila e corretivos) bem como o combustível fóssil introduzem os metais no forno.

Níveis de substituição de até 30% do combustível pelo *blend* de resíduos industriais, com uma composição-limite definida pela licença de queima da fábrica junto à CETESB, provoca um incremento de proporções pequenas desses metais no forno. Em ambos os casos, as propriedades cristal químicas dos minerais do clínquer portland permitem assimilar os metais pesados no retículo cristalino, resultando, em consequência da utilização do *blend*, teores pouco mais elevados no clínquer.



Os níveis de teores de metais pesados envolvidos no processo industrial de produção do clínquer portland não provoca um grau de incorporação tal que possa vir a influenciar as propriedades físico-mecânicas conferidas ao cimento pelas fases cristalinas do clínquer.

Os resultados de resistência mecânica dos cimentos da CCRG evidenciam uma uniformidade de desempenho do produto, cujos valores encontram-se todos em conformidade com as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

Referências Bibliográficas

MARCIANO, E. & KIHARA, Y. *Looking Green*. World Cement, v. 2, nº 4, p. 82-87, April/1997.

NBR 7215/96 - *Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão*. Rio de Janeiro, ABNT, 1996.

SÃO PAULO. SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE. CETESB. *Procedimento para utilização de resíduos em fornos de produção de clínquer*. São Paulo: 1998. 74p. (Documento Câmaras Ambientais)

TAYLOR, H. F. W. *Cement chemistry*. 2. ed. London : Thomas Telford, 1998.

WILSON, M. *Igneous Petrogenesis*. London : Unwin Hyman, 1989. 466p.