

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE ENGENHARIA CIVIL**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE
(PPGEMA)**

WILIAN SOBREIRA COSTA

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA DE
COPROCESSAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE
CURTUMES CONTAMINADOS COM CROMO EM
FORNOS DE CIMENTEIRA**

**Goiânia
-2009-**

WILIAN SOBREIRA COSTA

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA DE
COPROCESSAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE
CURTUMES CONTAMINADOS COM CROMO EM
FORNOS DE CIMENTEIRA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia do Meio Ambiente da Escola de Engenharia Civil da Universidade Federal de Goiás, para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Gerenciamento de Resíduos Sólidos.

Orientador: Prof. Dr. Amarildo Otávio Martins.

Goiânia

-2009-

Costa, Wilian Sobreira.

Avaliação da Viabilidade Técnica de Coprocessamento de Resíduos Sólidos de Curtumes Contaminados com Cromo em Fornos de Cimenteira.

[manuscrito] / Wilian Sobreira Costa. - 2009.
90 f. : il., figs, tabs.

Orientador: Prof. Dr. Amarildo Otávio Martins.

Tese (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás,
Escola de Engenharia Civil – Programa de Pós Graduação
em Engenharia de Meio Ambiente, 2009.

Bibliografia.

Inclui lista de figuras e tabelas.

1. Tratamento.Resíduo.Coprocessamento.Curtume.

ALTO RIZADO PELO AUTOR: WILIAN SOBREIRA COSTA, A PUBLICAR

ESTA OBRA NA BIBLIOTECA VIRTUAL DA UFG.

Wilian Sobreira Costa

WILIAN SOBREIRA COSTA

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA DE
COPROCESSAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE
CURTUMES CONTAMINADOS COM CROMO EM
FORNOS DE CIMENTEIRA**

Dissertação defendida no programa de Pós-Graduação em Engenharia do Meio Ambiente (PPGEMA) da Escola de Engenharia Civil da Universidade Federal de Goiás, para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Meio Ambiente, avaliada no dia 14 de agosto de 2009 às 16:00 hs na sala “0” Bloco “B”, sendo a Banca Examinadora constituída pelos seguintes professores:

Prof. Dr. Amarildo Otávio Martins
Presidente da Banca
(Orientador - UFG)

Prof. Dr. Marçal Antônio Ruggiero
Examinador Externo

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sant’ana
Examinador Interno – UFG

Prof.^a Dr.^a Simone Costa Pfeiffer
(Examinadora Interna)

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, pela saúde, fé e perseverança que tem me dado para galgar êxito em meus objetivos. Aos meus queridos e honrosos pais, Ademir e Sônia, grandes conselheiros e amigos que me ensinam diariamente a lapidar o caráter de um verdadeiro homem, pois: *“O Homem Evolui Através do Conhecimento”*. A Margareth, minha fiel companheira na hora das tribulações e conquistas, pela compreensão e incentivo durante esta caminhada, pois suas palavras muito me fortalece. A minha irmã Aline, educadora nata e exemplo de superação na esfera acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus;

Ao meu orientador, Dr. Amarildo Otávio, agora meu querido amigo Amarildo, pela oportunidade, confiança, paciência e sabedoria transmitida;

À Universidade Federal de Goiás, pelo programa de Pós-Graduação. Aos Mestres, meu respeito e eterna gratidão.

Aos meus pais, Ademir e Sônia, minha noiva Margareth e minha irmã Aline, por todo apoio e principalmente por acreditarem em minha capacidade de concluir esta importante etapa, um sonho concretizado.

A Ecoblending Ambiental, personificada no Sr. Sérgio Roriz, e demais companheiros de trabalho, onde pude demonstrar minha capacidade profissional. A ECOPROCESSA e CIMPOR, onde tenho tido verdadeiros ensinamentos com os Srs. Francisco Chaves e Francisco Leme, agradeço pelas orientações e lapidação técnica.

A Furnas Centrais Elétricas, personificada nos Srs. Moacir Andrade e Joilson, pela disponibilidade de equipamentos e apoio durante o projeto, meu agradecimento pela amizade sincera demonstrada.

A todos aqueles que, de forma direta ou indireta, puderam contribuir para a realização deste trabalho.

RESUMO

AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA DE COPROCESSAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE CURTUMES CONTAMINADOS COM CROMO EM FORNOS DE CIMENTEIRA.

A crescente geração de resíduos sólidos oriundos das indústrias torna-se, junto com outros problemas ambientais, um dos grandes entraves enfrentados pela humanidade. Os resíduos gerados durante o processo produtivo devem ser destinados de forma correta, ou seja, de maneira segura sem agredir o meio ambiente e gerações futuras. O acelerado processo de industrialização brasileira, intensificou de maneira descontrolada a produção de resíduos industriais. A falta de uma estratégia de controle e destinação final para esses diversificados “produtos” tem acarretado efeitos negativos aos trabalhadores, à comunidade e ao meio ambiente. Mesmo dispondo de legislação, as autoridades sanitárias brasileiras lutam em conseguir controlar estes problemas, o que se faz cada vez mais visíveis quando ocorrem grandes tragédias ambientais.

Neste contexto, o presente trabalho aborda uma tipologia de resíduo oriundo do processo de curtimento do couro, conferindo desta forma a classificação perigosa de acordo com a NBR 10.004 devido a concentração de cromo. Não somente com o intuito de abordar um problema de geração de resíduo, o referido trabalho apresenta uma alternativa de destinação segura por meio da técnica de coprocessamento em fornos de cimenteira. Tanto os resultados obtidos em escala laboratorial quanto em escala industrial, demonstram uma viabilidade técnica para o coprocessamento de resíduos contaminados com cromo em fornos de cimenteira, desde que respeitados os limites de concentrações, na formulação dos blending's. O experimento foi desenvolvido com dois tipos de amostras oriundas de curtumes, onde as mesmas foram processadas e incorporadas em um lote para destruição térmica, desta forma obtiveram-se bons resultados para esta destinação.

Palavras Chaves: Tratamento.Resíduo.Coprocessoamento.Curtume.

ABSTRACT

TECHNICAL FEASIBILITY OF SOLID WASTE COPROCESSORS IN LEATHER CONTAMINATED WITH CHROMIUM IN FURNACE OF CEMENT

The increasing generation of solid waste from the industries it is, among other environmental problems, one of the major obstacles faced by humanity. The waste generated during the production process should be designed as it should, or in a secure manner without damaging the environment and future generations. The accelerated process of Brazilian industrialization, intensified so the uncontrolled production of industrial waste. The lack of a strategy of control and final destination for these various "products" has caused negative effects on workers, the community and the environment. Even that has legislation, the Brazilian health authorities struggle to achieve control these problems, which is increasingly visible with great tragedies occurring environment.

In this context, this paper addresses a kind of residue from the process of tanning the leather, giving this way the classification of hazardous according to NBR 10004 because the concentration of chromium. Not only in order to address a problem of generation of waste, this work presents an alternative destination safely through the technique of coprocessors in the cement kilns. The results obtained in laboratory scale and in industrial scale, show a coprocessor to the technical feasibility of waste contaminated with chromium in the cement kilns, while respecting the limits of concentration in the formulation of the blending's.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Comparação entre couros crus e curtidos	34
Tabela 3.2	Estados de oxidação do cromo	37
Tabela 3.3	Quantidade de resíduo gerado na indústria de curtume	41
Tabela 3.4	Característica e teores químicos de lodo de curtume	43
Tabela 3.5	Descrição dos Resíduos Sólidos Industriais do Curtume S.A contendo, percentagem e classificação	43
Tabela 4.1	Grupos cimenteiros e suas fábricas no Brasil	49
Tabela 4.2	Tipologia de resíduos gerados por diferentes segmentos	52
Tabela 4.3	Principais grupos cimenteiros presentes no Brasil	56
Tabela 6.1	Caracterização química do resíduo “Tiras de Couro” comparado com os parâmetros limitantes para coprocessamento	75
Tabela 6.2	Caracterização química do resíduo “rebarba de fulões” comparado com os parâmetros limitantes para coprocessamento	76
Tabela 6.3	Caracterização química do resíduo “Lote de Blending” comparado com os parâmetros limitantes para coprocessamento	77
Tabela 6.4	Dados obtidos do processo de captação dos gases oriundos da combustão dos resíduos na câmara de combustão do protótipo instalado em escala laboratorial, absorção dos gases em solução ácida	78
Tabela 6.5	Dados obtidos do processo de captação dos gases oriundos da combustão dos resíduos na câmara de combustão do protótipo instalado em escala laboratorial, absorção dos gases em solução básica	78
Tabela 6.6	Dados obtidos do processo de captação dos gases oriundos da combustão dos resíduos na câmara de combustão do protótipo instalado em escala laboratorial, absorção dos gases em solução neutra	79
Tabela 6.7	Resultados obtidos com as análises das emissões atmosféricas da fábrica de cimento durante o período que queima do lote de blending que continha em sua composição os resíduos de tiras de couro e rebarba de fulões	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Ilustração de um incinerador	21
Figura 2.2	Ilustração de um processo de encapsulamento por meio de concreto	22
Figura 2.3	Processo de landfarming	22
Figura 2.4	Modelo ilustrativo de um forno de fabricação de cimento	23
Figura 2.5	Destinação de resíduos classe I conforme as tecnologias empregadas atualmente	24
Figura 3.1	Esquema de produção do couro	29
Figura 3.2	Processo de curtimento do couro (curtume)	30
Figura 3.3	Especiação da abundância de cromo hexavalente com concentração de 1×10^{-6} Molar dentro de uma faixa de pH 1 ± 14	38
Figura 4.1	Processo produtivo do cimento	46
Figura 4.2	Ilustração de um forno rotativo de fabricação de cimento	48
Figura 4.3	Vista geral de uma fábrica de cimento, com destaque para pré-aquecedores e pré-calcinadores	48
Figura 4.4	Foto no interior de um forno de fabricação de cimento	50
Figura 4.5	Distribuição de fabricas de cimento que adotam o coprocessamento	52
Figura 4.6	Utilização de co-processamento no mundo	53
Figura 4.7	Instalações para armazenamento de resíduos líquidos como combustível alternativo em fábrica de cimento	54
Figura 4.8	Forno rotativo para utilizado na fabricação de cimento e co-processamento ...	55
Figura 4.9	Interior do forno de clínquerização também utilizado para a prática de co-processamento	56
Figura 4.10	Peneira rotativa utilizada para formulação do lote de blending (combustível alternativo composto por vários tipos de resíduos industriais)	59
Figura 4.11	Lote de blending devidamente formulado quimicamente e fisicamente para alimentação dos fornos de fabricação de cimento	60
Figura 4.12	Funcionários de uma planta de blendagem fazendo o uso de equipamentos de proteção individual	60
Figura 5.1	Amostras de tira de couro, devidamente preparadas para análise laboratorial .	65
Figura 5.2	Amostras oriunda dos fulões, denominadas neste trabalho como “rebarba dos fulões”, devidamente preparadas para análises laboratoriais	65
Figura 5.3	Processo de trituração dos resíduos utilizados durante o experimento	66
Figura 5.4	Lote de blending devidamente formulado.....	66
Figura 5.5	Projeto piloto para a destruição térmica dos resíduos	67
Figura 5.6	Câmara de combustão feita de porcelana (resistente a altas temperaturas)	68
Figura 5.7	Demonstração da introdução da barca no interior da câmara	68
Figura 5.8	Visualização da câmara aquecida pelo forno	69
Figura 5.9	Visualização do conjunto em funcionamento	69
Figura 5.10	Soluções para captação dos gases oriundos do processo de combustão	70
Figura 5.11	Amostras devidamente pesadas em barcas de porcelana	70
Figura 5.12	Processo de pesagem das amostras durante o experimento laboratorial	71
Figura 5.13	Introdução de amostra no forno de combustão (escala piloto)	71
Figura 5.14	Parte posterior do forno (escala piloto), focando o sistema de aquecimento ...	72
Figura 5.15	Processo de captação dos gases oriundos da combustão	72
Figura 5.16	Componentes fundamentais de um espectrofotômetro de A.A.	73

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
1.1 Sustentabilidade e Destinação de Resíduos Sólidos a Base de Cromo Através do Coprocessamento	12
1.2 - Justificativa	14
1.3 Objetivos	15
1.3.1 <i>Objetivos Gerais</i>	15
1.3.2 <i>Objetivos Específicos</i>	16
2 ASPECTOS GERAIS SOBRE RESÍDUOS SÓLIDOS NO BRASIL	17
2.1 Classificação de Resíduos Sólidos	17
2.2 Impactos Causados Pelos Resíduos Sólidos Industriais	18
2.3 Algumas Alternativas de Tratamento de Resíduos Sólidos Industriais	19
2.4 Aspectos Legais Vigentes	24
3 PROCESSO PRODUTIVO DO COURO WET BLUE - RESÍDUOS SÓLIDOS DE CURTUMES	27
3.1 Atividades Industriais	27
3.2 História dos Curtumes	28
3.3 Processo Produtivo do Couro	29
3.4 Curtimento ao Cromo	36
3.5 Resíduo de Cromo em Curtumes	39
3.5.1 <i>Resíduos Sólidos Industriais de Curtume</i>	40
4 TRATAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS POR MEIO DA TÉCNICA DE COPROCESSAMENTO EM FORNOS DE FÁBRICAÇÃO DE CIMENTO	45
4.1 Coprocessamento e Sustentabilidade	45
4.2 Processo de Fabricação do Cimento	46
4.3 Energia Térmica nas Plantas Industriais das Cimenteiras	49
4.4 Coprocessamento de Resíduos Industriais	51
4.5 Preparação de Resíduos para o Coprocessamento (Plantas de Blendagem)	58
4.6 Controle Técnico Durante o Coprocessamento	60
5 METODOLOGIA	64
5.1 Introdução	64
5.2 Seleção de Amostras Oriunda do Curtume	64
5.3 Seleção da Amostra em Escala Industrial após Formulação do Lote de Blending	65
5.4 Simulador de Forno para Coprocessamento – Destruição Térmica	67
5.4.1 <i>Experimentos Realizado com o Protótipo do Forno (Escala Laboratorial).</i>	70
5.5 Técnicas Analíticas Utilizadas para Quantificar o Teor de Cromo nas Amostras Sólidas e das Soluções de Captação dos Gases	72

5.5.1 <i>Princípios da Espectroscopia de Absorção Atômica</i>	72
5.5.2 <i>Determinação de Cromo</i>	74
6 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	75
6.1 Introdução	75
6.2 Caracterização Química dos Resíduos de Curtume	75
6.3 Caracterização Química do Lote de Blending	76
6.4 Teor de Cromo nas Soluções de Captação de Gases Oriundos da Combustão ..	77
6.5 Resultado da Análise Anual das Emissões Atmosféricas emitidas pela Chaminé da Fábrica de Cimento	79
7 CONCLUSÕES	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 SUSTENTABILIDADE E DESTINAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS A BASE DE CROMO ATRAVÉS DO COPROCESSAMENTO.

Sustentabilidade, como conceito, traduz-se em uma forma de configurar a sociedade e as atividades humanas de modo que seus membros e suas economias possam preencher suas necessidades e expressar seu maior potencial no presente e, concomitantemente, preservar a biodiversidade e os ecossistemas naturais através de ações planejadas. Em termos mais simples, consiste em prover o melhor para as pessoas e para o ambiente tanto agora quanto para um futuro indefinido. O termo original foi desenvolvimento sustentável, adotado pela Agenda 21, programa da Organização das Nações Unidas (ONU). Algumas pessoas hoje se referem ao termo desenvolvimento sustentável como um termo amplo, pois implica em desenvolvimento continuado e insistem que ele deve ser reservado somente para as atividades de desenvolvimento (QUINTANILHA, 2008).

Organizações das mais variadas áreas estão cada vez mais preocupadas em atingir um desempenho ambiental correto, por meio do controle dos impactos de suas atividades, produtos e serviços sobre o meio ambiente, coerente com sua política e seus objetivos ambientais. Tal preocupação deve-se a uma legislação cada vez mais exigente, ao desenvolvimento de políticas econômicas e outras medidas que visam adotar a proteção ao meio ambiente e de uma crescente preocupação expressa pelas partes interessadas em relação às questões ambientais e ao desenvolvimento sustentável (NBR ISO 14001).

Em algumas indústrias dos curtumes produz-se couro Wet Blue (pele curtida e acabada a base de cromo) a partir da pele de animais, cuja matéria prima é natural e renovável, essencialmente gerada como um sub-produto da indústria pecuária.

As indústrias de curtumes estão entre as maiores geradoras de resíduos sólidos no segmento industrial (WALSH, 1996). Embora já existam propostas em funcionamento para a destinação de tais resíduos sólidos, como por exemplo ARIP (Aterros de Resíduos

Industriais Perigosos), a quantidade gerada é tão elevada que a questão torna-se um problema que ainda exige investigação. Os resíduos sólidos contaminados com cromo, além de serem produzidos em grande quantidade, são classificados como resíduos sólidos Classe I - perigosos conforme a NBR 10004, devido à elevada quantidade de cromo utilizada durante o processo de tratamento, advinda do recurtimento denominado Wet Blue.

O processo de curtimento utilizando sais de cromo trivalente foi introduzido em 1958 e atualmente grandes quantidades deste sal são consumidos por estas indústrias, o que origina sérios problemas relacionados ao destino final de seus resíduos (WALSH, 1996). Por este motivo, os aterros sanitários relutam em aceitar resíduos originados de curtumes; por conter um grande potencial toxicológico devido aos sais de cromo, devendo ser destinado de forma ambientalmente correta.

O couro deve atender determinados requisitos, de acordo com a sua utilização. O controle de qualidade em curtumes é feito avaliando-se as condições de execução dos processos e a qualidade dos couros. A transformação da pele crua em couro Wet Blue utiliza um grande número de agentes químicos, produzindo um enorme volume de águas residuárias e resíduos sólidos. Para a comunidade local, ou seja, próxima destas indústrias, podem representar aspectos positivos como a utilização de mão-de-obra direta, e aspectos negativos como a poluição de corpos d'água, ruídos e odores desagradáveis (MOURA, 1997).

A indústria de curtumes proporciona um alto valor agregado a um produto na qual processado (curtimento) gera uma cadeia de beneficiários, desde a mão-de-obra diretamente envolvida bem como produtores de matéria prima de qualidade. Assim, as empresas do setor vêm-se forçadas a investir em sistemas de tratamento e gestão de suas emissões, o que lhes origina aumentos substanciais nos custos de produção (INETI, 2000).

O acelerado processo de industrialização brasileira, a partir dos anos 70, intensificou de maneira descontrolada a produção de resíduos industriais. A falta de uma estratégia de controle e destinação final para esses diversificados “produtos” tem acarretado efeitos negativos ao meio ambiente, tal como a destinação incorreta destes resíduos, algumas vezes por falta de opção ou até mesmo irresponsabilidade por parte das empresas.

Uma alternativa de destinação correta de resíduos industriais, que será abordada no presente trabalho é o Coprocessamento de resíduos em fornos rotativos de clínquer, para a fabricação de cimento.

De maneira simplificada, esta técnica visa utilizar diferentes tipos de resíduos como combustível alternativo ou como matéria prima alternativa em fornos de síntese, que podem chegar a temperaturas de 2.000 °C e conseqüentemente destruir os resíduos de maneira controlada sem agredir o meio ambiente. Esta utilização visa reduzir os custos de produção, uma vez que tais produtos possuem alto poder calorífico ou constituintes potenciais como matéria prima. O que acontece com os resíduos no interior dos fornos é que a elevada temperatura, a turbulência e o longo tempo de residência no forno, provocam a destruição de praticamente todos os compostos orgânicos, fazendo com que os compostos inorgânicos, como os metais, que não são destruídos, reajam com a matéria prima participando da formação do clínquer (matéria prima do cimento). Sendo desta forma uma alternativa potencial para a destinação de vários resíduos industriais, inclusive dos resíduos sólidos oriundos de curtumes.

1.2 JUSTIFICATIVA

O grande desenvolvimento industrial dos mais variados segmentos, tornam-se responsáveis pela contaminação de rios, lagos e solos impróprios para recebimento de alguns resíduos específicos, seja pela negligência durante o tratamento de seus rejeitos antes de destiná-los corretamente, seja por acidentes e descuidos cada vez mais freqüentes. O setor industrial constitui-se, assim, na principal e mais diversificada fonte de introdução de metais tóxicos no ambiente aquático e terrestre (JARDIM, 1983).

Este trabalho busca desenvolver um estudo quanto à contaminação de resíduos sólidos a base de cromo, oriundo de indústrias de curtume. Esta contaminação advém da constante utilização de sais deste metal durante o processo de recurtimento denominado Wet Blue, a reação do cromo com proteínas transforma o colágeno da pele em couro através do entrelaçamento das protofibrilas do colágeno, fixando desta forma o cromo na estrutura do couro produzido e conseqüentemente no resíduo sólido gerado.

O projeto busca com a avaliação analítica, mensurar o comportamento do cromo durante o processo de tratamento térmico por meio do coprocessamento, desta forma podendo avaliar o grau de toxicidade do cromo, que dependendo do estado de oxidação pode apresentar efeitos cancerígenos, como é o caso do cromo (VI), no entanto os íons cromo (III) não apresentam toxicidade tão elevada comparado ao cromo (VI).

Embora nos despejos de curtumes predominem os compostos de cromo trivalente, dependendo de alguns parâmetros característicos do corpo receptor, envolvendo potenciais de oxidação e redução bem como o potencial hidrogeniônico, a oxidação de cromo (III) à cromo (VI) poderá ser sinergeticamente favorecida, colocando em risco a fauna, a flora e as populações que utilizam destas águas.

O projeto busca estudar a viabilidade de destinação dos resíduos sólidos contaminados com cromo, por meio do tratamento térmico (Coprocessamento) em fornos de cimento, com o intuito de proporcionar mais uma alternativa tecnológica de destinação destes resíduos. Por ser uma técnica pouco difundida em meio acadêmico, buscou-se apresentar o coprocessamento como alternativa para a destinação de outros tipos de resíduos industriais.

As especiações envolvendo a quantificação de cromo trivalente e hexavalente foram feitas através das técnicas analíticas de espectrometria de absorção atômica e a espectrometria ultra-violeta, demonstrando desta forma o quanto a química instrumental pode favorecer a comprovação de viabilidade técnica de tratamento de resíduos.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 OBJETIVO GERAL

O trabalho busca verificar a viabilidade do coprocessamento de resíduos de couro Wet Blue em fornos de fabricação de cimento como uma alternativa de destinação final para tais resíduos. Sendo esta, uma recente tecnologia utilizada no Brasil para a destinação de muitos outros resíduos industriais.

1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Apresentar um projeto piloto de um equipamento que se possa capturar os gases gerados durante a queima de resíduos sólidos, com o objetivo de entender o comportamento dos resíduos durante a exposição a altas temperaturas;
- Demonstrar e apresentar a forma de tratamento de resíduos industriais por meio da técnica de coprocessamento em fornos de cimenteiras;
- Estudar e apresentar a quantidade de cromo encontrado nos resíduos sólidos e nos gases gerados durante o processo de combustão.

CAPITULO 2

ASPECTOS GERAIS SOBRE RESÍDUOS SÓLIDOS NO BRASIL

2.1 CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS.

A prática brasileira, expressa pela norma NBR 10.004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2004) apresenta classificação para resíduos sólidos oriundos de qualquer natureza, quais sejam:

- **Resíduos de Classe I ou Resíduos Perigosos** – são todos aqueles que apresentam periculosidade em função de suas características físicas, químicas ou infectocontagiosas e podem apresentar riscos à saúde pública, tendo como consequência a mortalidade, incidência de doenças ou o aumento dos seus índices, ou riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerado de forma inadequada. Ao observar a mesma norma, pode-se perceber que são características dos resíduos perigosos a inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou a patogenicidade.
- **Resíduos de Classe II ou Não Perigosos** – são todos aqueles que não se enquadram como perigosos. São divididos em Classe II-A (Classe de Resíduos Não Perigosos Não Inertes) ou Classe II-B (Classe de Resíduos Não Perigosos Inertes).
 - ◆ **Classe II-A ou Resíduos Não Inertes** – Aqueles que não se enquadram nas classificações de Perigosos ou Não Perigosos Inertes, entretanto apresentam propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água (ABNT, 2004).
 - ◆ **Classe II-B ou Resíduos Inertes** – Quaisquer outros resíduos que quando amostrados conforme a NBR 10.007 (ABNT, 2004) e submetidos a contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, em temperatura ambiente, conforme NBR 10.006 (ABNT, 2004) não possuam nenhum dos constituintes solubilizados em concentrações

superiores aos padrões de potabilidade da água, com exceção dos aspectos de cor, turbidez, dureza e sabor.

Os resíduos sólidos industriais devem receber tratamento diferenciado, por requererem cuidados especiais quanto à coleta, acondicionamento, transporte e destino final, devido a sua substancial periculosidade à saúde humana e ao meio ambiente. Pode-se observar que além da quantidade produzida e da escolha da tecnologia para o seu tratamento, a resolução dos problemas dos resíduos sólidos industriais passam pela obediência à legislação vigente e pela conveniente escolha do local de tratamento (SCHALCH *et al.*, 1989).

Os resíduos sólidos gerados durante o processo de curtimento e acabamento do couro são classificados como perigosos, essa classificação baseia-se na presença de certas substâncias perigosas, relacionadas com a norma e em testes laboratoriais complementares, nos quais vários parâmetros químicos são analisados nos extratos lixiviados e solubilizados. Portanto para a classificação de um resíduo são necessários os ensaios de lixiviação e solubilização, de acordo com a NBR 10005 (ABNT, 2004) e NBR 10006 (ABNT, 2004); respectivamente.

2.2 IMPACTOS CAUSADOS PELOS RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS.

Os resíduos sólidos gerados no processo produtivo foram classificados durante vários séculos como meros subprodutos do sistema econômico. Desta perspectiva, a prioridade era remover os resíduos para locais distantes das áreas habitadas. Com a expansão das cidades e, conseqüentemente, do volume de resíduos, intensificaram-se os problemas ambientais decorrentes da gestão inadequada. Além disso, agravaram-se os impactos negativos sobre as condições de saúde e a qualidade de vida da população, sobretudo os problemas enfrentados pelos habitantes de bairros periféricos em países em desenvolvimento, para onde a maior parte dos resíduos continua a ser encaminhada. Como subproduto do processo, simples materiais a serem descartados, os resíduos não carregavam qualquer valor econômico. Atualmente alguns tipos de resíduos são considerados como importante insumo no processo produtivo, podendo ser recuperado seu valor econômico por meio de segregação, reciclagem e/ou reaproveitamento (DEMAJOROVIC, 2003).

Os resíduos sólidos industriais, podem causar impactos irreversíveis do ponto de vista de saúde pública. Os mesmos podem comprometer a saúde pública e o meio ambiente, transcendendo a área física em que foram depositados, afetando pessoas e o meio físico além de comprometer os mananciais e uma parcela significativa do solo nas grandes cidades (AWAZU, 1997; ALVES, 1997).

Awazu (1997) afirma que os problemas causados pelos resíduos sólidos industriais são decorrentes de vários fatores. Os principais problemas dos resíduos sólidos industriais são os seguintes: ausência de controle oficial institucionalizado e atualizado sobre o problema; a existência de empresas prestadoras de serviço sem qualificação necessária para tal; ausência por parte da sociedade quanto a importância da destinação final dos resíduos, ausência de programa estadual de gerenciamento dos resíduos sólidos e a excessiva burocracia na busca e obtenção de autorizações oficiais.

Atualmente os processos produtivos industriais são muito diversificados, e geram uma infinidade de subprodutos e resíduos sólidos. Os resíduos sólidos gerados nas atividades industriais, normalmente não retornam aos processos produtivos como forma de recuperar matéria e energia, sendo lançados ao meio ambiente de forma desordenada. Esta disposição desordenada é consequência da escassez de recursos humanos e limitações tecnológicas no que diz respeito ao manejo, tratamento e destinação final de tais resíduos (TEIXEIRA; LIMA, 1991).

2.3 ALGUMAS ALTERNATIVAS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS.

Os resíduos sólidos industriais variam qualitativamente e quantitativamente, pois, dependem da tecnologia empregada, do modo como os efluentes são tratados e do tamanho das unidades industriais (SCHALCH et al., 1989).

Para o tratamento dos resíduos sólidos industriais, recomenda-se que antes de iniciar um processo de tratamento deve-se realizar a minimização e a reciclagem de resíduos perigosos no próprio local da fábrica. Após essas medidas a forma de tratamento a ser empregada dependerá dos recursos e de tecnologia disponível para o tratamento dos resíduos. As mais usadas atualmente são: a incineração, os tratamentos físico-químicos, solidificação e encapsulamento. Quando nenhuma destas soluções forem viáveis para a

indústria geradora, a opção recai para os aterros industriais, como é o caso de São Paulo, onde desde de 1988, mais de 90% dos resíduos sólidos industriais que recebem destinação final estão dispostos adequadamente em aterros industriais (CLAUDIO, 1993).

Apesar de atualmente existirem no Brasil diversas alternativas tecnológicas para o tratamento dos resíduos sólidos industriais, as empresas que fazem tratamento e/ou disposição de resíduos industriais, estão operando com capacidade ociosa. Parece contraditório, mas a quantidade de resíduo sólido continua aumentando cada vez mais, sendo os mesmos estocados ou tratados de forma inadequada (ALVES, 1997).

Em relação às soluções para o destino dos resíduos sólidos industriais, Lima (1991) constatou que as empresas que fazem tratamento dos resíduos, trabalham de forma isolada. Ele sugere que a destinação dos resíduos, tenha uma solução conjunta de acordo com o resíduo gerado, ou seja, a aplicação em conjunto das alternativas tecnológicas existentes como o aterro industrial, a reciclagem, codisposição, coprocessamento em cimenteira e incineração.

Na prática, o tratamento e disposição dos resíduos sólidos industriais, têm encontrado diversas barreiras para o seu equacionamento. Os principais referem-se a viabilidade econômica de implantação, restrições impostas pela legislação e o Estudo do Impacto Ambiental/Relatório de Impacto ao Meio Ambiente, que são estudos complexos. Atualmente o enfoque maior é na minimização e na prevenção da geração dos resíduos. O desenvolvimento de tecnologias limpas e de minimização ou prevenção estão avançados, porém ainda requerem pesquisas, investimentos, mudanças de processos e substituição de matérias primas (ROMANO, 1997).

Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB (1980), o aterro sanitário permite o confinamento seguro em termos de controle da poluição ambiental e proteção ao meio ambiente, sendo um processo usado para a disposição de resíduos sólidos no solo. As principais vantagens do aterro sanitário são: baixo custo, disposição do resíduo de forma adequada, capacidade de absorção diária de grande quantidade de resíduo. Os problemas relacionados a esse método incluem a possibilidade de poluição das águas superficiais e lençóis subterrâneos pela ação do chorume, além da formação de gases nocivos e odor desagradável.

Lima (1995), define a incineração, como sendo o processo que tem por objetivo reduzir o volume e o peso dos resíduos através da combustão controlada. Os principais resíduos remanescentes da combustão são: dióxido de carbono, dióxido de enxofre, nitrogênio, gás inerte proveniente do ar utilizado, oxigênio, cinzas e escórias. Na figura 2.1 podemos observar uma ilustração de um incinerador.



Figura 2.1: Ilustração de um incinerador (MOMENTOAMBIENTAL, 2008).

Segundo a CETESB (1985), o encapsulamento pode ser chamado também de solidificação, estabilização ou fixação. Consiste em estabilizar os resíduos perigosos e transformá-los em materiais menos poluentes, através de aglomerantes e processos físicos. A tecnologia possui as seguintes finalidades: melhorar as características físicas e de manuseio dos resíduos, diminuir a área superficial através da qual possa ocorrer a transformação ou perda de constituintes, e reduzir a toxicidade dos poluentes. Podemos observar na figura abaixo este processo.



Figura 2.2: Ilustração de um processo de encapsulamento por meio de concreto (MOMENTOAMBIENTAL, 2008).

O landfarming, chamado também de fazenda de lodo, é uma denominação técnica para tratamento de resíduos sólidos. Em resumo, o substrato orgânico do resíduo é degradado biologicamente na camada superior do solo, e a parte inorgânica presente no resíduo, ou liberado durante a degradação é transformado ou fixado nesta mesma camada do solo. O landfarming, é um processo simples e consiste na mistura do resíduo com a camada do solo existente na zona arável, a qual deve ser revolvida periodicamente. Como desvantagem do processo é que não há nenhum sistema de impermeabilização superior ou inferior, podendo trazer sérios problemas ambientais. Tal método não é viável para tratamento de resíduos sólidos industriais perigosos (ENCONTRO SOBRE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS, 1985). Podemos observar na figura abaixo o processo de incorporação.



Figura 2.3: Processo de landfarming (MAFIADOLIXO.COM, 2008).

A codisposição tem sido outra forma para o tratamento de resíduos sólidos industriais, ou seja, uma solução provisória tecnicamente viável para a disposição de resíduos industriais devidamente caracterizados e classificados, em conjunto com resíduos sólidos domésticos, aproveitando a capacidade que os resíduos sólidos domiciliares têm de atenuar determinados componentes dos resíduos industriais. A codisposição pode ser entendida como a deposição de forma consciente de resíduo sólido industrial e resíduo sólido urbano, visando obter uma atenuação do lixiviado gerado pelos resíduos sólidos urbanos (CETESB,1986).

Já o coprocessamento de resíduos em fornos de cimenteiras, consiste em submeter os resíduos industriais a altas temperaturas alcançadas nos fornos, além de outros aspectos favoráveis. O interesse das indústrias cimenteiras por resíduos industriais como insumo alternativo é de obter uma redução no consumo de insumos tradicionais e combustíveis fósseis não renováveis, com uma grande redução nos custos de produção. Os fornos de cimento reúnem algumas características que os recomendam como possíveis instalações para eliminação de resíduos perigosos, principalmente, se estes resíduos forem combustíveis e puderem ser destruídos por reação com oxigênio atmosférico ou incorporados como matéria prima (GAZETA MERCANTIL, 1993). Esta técnica será abordada de forma mais minuciosa neste trabalho. Na figura 2.4 podemos observar uma ilustração do forno utilizado para a destruição térmica dos resíduos.

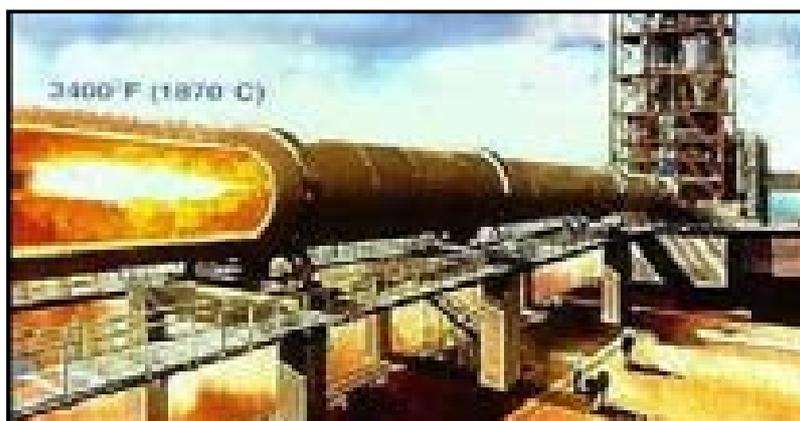


Figura 2.4: Modelo ilustrativo de um forno de fabricação de cimento onde ocorre a destruição térmica de resíduos industriais por meio da técnica de coprocessamento (HOLCIM, 2005).

Observa-se na figura 2.5 a distribuição da destinação de resíduos perigosos atualmente no Brasil, conforme as tecnologias mais difundidas.

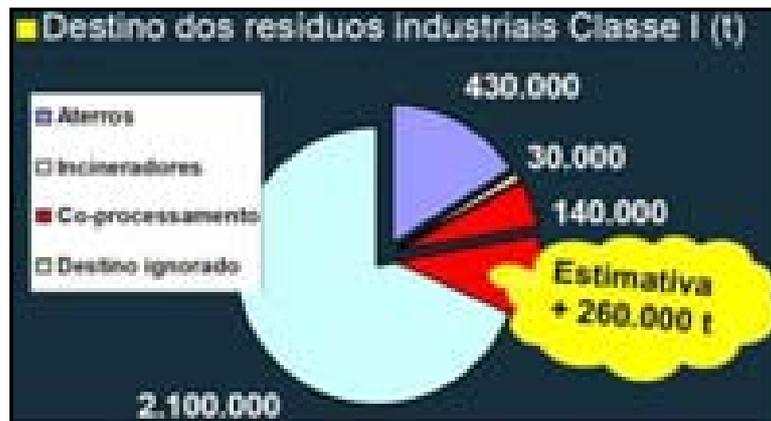


Figura 2.5: Destinação de resíduos classe I conforme as tecnologias empregadas atualmente (GAZETA MERCANTIL, 1993).

2.4 ASPECTOS LEGAIS VIGENTES

De acordo com a NBR ISO 14.001, organizações de todos os tipos estão cada vez mais preocupadas em atingir e demonstrar um desempenho ambiental correto, por meio do controle dos impactos de suas atividades, produtos e serviços sobre o meio ambiente, coerente com sua política e seus objetivos ambientais. Tal preocupação deve-se a uma legislação cada vez mais exigente, ao desenvolvimento de políticas econômicas e outras medidas que visam adotar a proteção ao meio ambiente e de uma crescente preocupação expressa pela sociedade em geral, em relação às questões ambientais e ao desenvolvimento sustentável.

Muitas organizações têm efetuado “análises” ou “auditorias” ambientais para avaliar seu desempenho ambiental. Por si só, entretanto, tais “análises” ou “auditorias” podem não ser suficientes para proporcionar a uma organização a garantia de que seu desempenho não apenas atenda, mas continuará a atender, aos requisitos legais e aos de sua política. Para que sejam eficazes, é necessário que esses procedimentos sejam realizados dentro de um sistema da gestão estruturado que esteja integrado na organização (NBR ISO 14001).

As normas de gestão ambiental têm por objetivo prover as organizações de elementos de um sistema da gestão ambiental (SGA) eficaz que possam ser integrados a outros requisitos da gestão, e auxiliá-las a alcançar seus objetivos ambientais e econômicos (NBR ISO 14001).

Grande parte das cidades brasileiras, principalmente aquelas em que se observa um acelerado desenvolvimento urbano e industrial, sofrem com o desmazelo e os consequentes impactos ambientais ocasionados pelos dejetos sólidos gerados pelo desenvolvimento descontrolado, onde os mesmos são destinados na maioria das vezes de forma inadequada ocasionando graves consequências para o meio ambiente.

A Resolução CONAMA nº 313, de 29 de outubro de 2002 (CONAMA, 2002), estabelece diretrizes, critérios e procedimentos que dispõe sobre o inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais. A referida resolução aborda a necessidade de um plano nacional para gerenciamento de resíduos sólidos industriais, onde busca a rastreabilidade de informações referentes a quantidade, tipos e o destino de cada resíduo gerado nos parques industriais do país. Este inventário foi desenvolvido para a coleta de informações sobre os resíduos sólidos gerados nas atividades industriais, com o intuito de obter informações corretas e rastreáveis da real situação em que esses resíduos se encontram, e que desta forma possa cumprir seu papel na elaboração de diretrizes para o controle e gerenciamento dos resíduos industriais no país. Este controle é definido como parte integrante do processo de licenciamento ambiental.

A resolução CONAMA nº 23, de 12 de dezembro de 1996 (CONAMA, 1996), dispõe sobre as definições e o tratamento a ser dado aos resíduos perigosos, conforme as normas adotadas pela Convenção da Basileia sobre o controle de movimentos transfronteiriços de resíduos perigosos e seu depósito. A referida resolução considera riscos reais e potenciais que a manipulação incorreta de resíduos pode acarretar a saúde e ao meio ambiente, preconiza também que o movimento transfronteiriço de resíduos perigosos e outros resíduos seja reduzido ao mínimo compatível com a administração ambientalmente saudável e eficaz desses resíduos e que seja efetuado de maneira a proteger a saúde humana e o meio ambiente dos efeitos adversos que possam resultar desse movimento.

Como o presente trabalho busca uma alternativa de tratamento térmico de resíduos industriais, torna-se pertinente a menção da RESOLUÇÃO CONAMA nº 316, de 29

de outubro de 2002 (CONAMA, 2002), que dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos, considerando que o princípio da preocupação é o desenvolvimento sustentável. Uma vez que os sistemas de tratamento térmico de resíduos são fontes potenciais de risco ambiental e de emissão de poluentes perigosos, podendo constituir agressão à saúde e ao meio ambiente se não forem corretamente instalados, operados e mantidos. Por este motivo, esta resolução traz limites e condicionantes para esta tecnologia de tratamento que vem se destacando em nosso país como uma forma de destinação segura de resíduos, desde que sejam atendidas as condicionantes desta resolução.

Já a resolução CONAMA nº 264, de 26 de agosto de 1999, dispõe sobre o Licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividades de coprocessamento de resíduos (CONAMA, 1999), e estabeleceu condicionantes sobre a técnica de coprocessamento (tratamento térmico) em fornos de fabricação de cimento, definindo a viabilidade técnica para alguns tipos de resíduos e condicionantes para o licenciamento destes fornos, tais como teste de queima, teste em branco, vazões e controle de emissões atmosféricas.

No estado de Goiás, vigora a Lei nº 14.248, de 29 de Julho de 2002, que dispõe sobre a Política Estadual de Resíduos Sólidos e dá outras providências, onde consta de forma generalizada o embasamento em leis federais, não trazendo desta forma nenhuma condicionante mais restritiva ou atividade específica.

CAPITULO 3

PROCESSO PRODUTIVO DO COURO WET BLUE - RESÍDUOS SÓLIDOS DE CURTUMES

Nos últimos anos, tornou-se claro que assuntos referentes à ecologia, toxicidade e proteção à saúde vem conquistando um importante espaço no segmento social e empresarial. Esta evolução resulta não só das imposições legais cada vez mais restritivas, mas também de uma conscientização inicial da sociedade sobre questões de natureza ambiental.

3.1 ATIVIDADES INDUSTRIAIS

Tornar a atividade do curtume um processo ecologicamente viável é o principal desafio lançado pela Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro (Abqtic), com sede na cidade gaúcha de Estância Velha, a precursora da tecnologia em curtimento de pele no Brasil. A cada dois anos, a entidade reúne seus associados para debater os avanços alcançados e os obstáculos para o futuro (QUIMICAEDERIVADOS, 2008). Os principais trabalhos, em sua grande maioria abordam incisivamente a questão ambiental.

O processo de curtimento se compõe de uma série de operações sequenciais que resultam na transformação de pele animal em couro (HAANDEL, 1987). Designamos de pele o tegumento externo, que envolve o corpo dos animais e que representa muitas funções fisiológicas (HOINACKI, 1989).

Durante a fabricação de couro existem duas preocupações ecológicas importantes: a primeira diz respeito ao processo em si, uma vez que da pele esfolada até o produto acabado podem ocorrer aproximadamente 24 reações químicas. O segundo ponto é o tratamento do resíduo industrial, pois toda gama de substâncias – incluindo a incidência cada vez mais contestada de metais tóxicos as quais precisam passar por tratamento adequado dentro da planta, antes do despejo em rios e mananciais.

O tecido uma vez retirado dos animais constitui a pele fresca. Em tal estado devido ao teor de água e a transformações “post-mortem”, a pele esta sujeita a deterioração.

Para interromper sua decomposição faz-se necessário a utilização de sistemas de conservação. Estes processos normalmente baseiam-se na desidratação da pele, visando impedir ou retardar o crescimento de bactérias e a ação enzimática (MOURA, 1997).

3.2 HISTÓRIA DOS CURTUMES

O couro é uma das mais antigas mercadorias existentes no mercado moderno. Já foi denominado “o mais histórico entre os materiais úteis.” A arte de obter o couro a partir de peles e de couros crus antecede, por vários séculos, qualquer conhecimento científico de química. Foram encontradas amostras de antigo couro egípcio, a que se atribui pelo menos uma idade de 6.000 anos onde a cor e a resistência destes couros ainda se encontram notavelmente conservadas. Os métodos originais primitivos para a preservação das peles consistiam, provavelmente, na simples secagem ao ar e ao sol. Posteriormente, notam-se os efeitos preservativos de diferentes óleos e sais. Mais tarde, ainda foram observados, em descoberta acidental, os efeitos tanantes das folhas, dos ramos e das cascas de certas árvores, macerados em água (SHREVE; BRINK, 1977).

O Brasil é um dos maiores produtores de couro cru do mundo, exportando principalmente para Itália, Holanda e Alemanha, estando classificado como um dos maiores detentores de rebanhos bovinos no cenário mundial, tendo condição de liderar o mercado mundial de couro (BRAILE, 1979).

As peles animais recebidas pelo curtume podem ser divididas em três camadas: a epiderme, a derme ou córion, e o carnal (endoderme). A epiderme, constituindo cerca de 1% de pele total é a camada externa e consiste principalmente na proteína queratina. Os pêlos, que crescem através da derme e da epiderme, são também constituídos em grande parte por queratina. Esta camada é densa e quimicamente resistente, o que possibilita a remoção fácil da epiderme por meios químicos. A água quente, entretanto, provoca uma ligeira solubilização devido à hidrólise do colágeno, que leva à formação de gelatina (MCLAUGHLIN; THEIS, 1945).

3.3 PROCESSO PRODUTIVO DO COURO

O processo produtivo do couro consiste em transformar a pele verde ou salgada em couro. Este processo está dividido em várias etapas, no qual podemos observar na Figura 3.1.

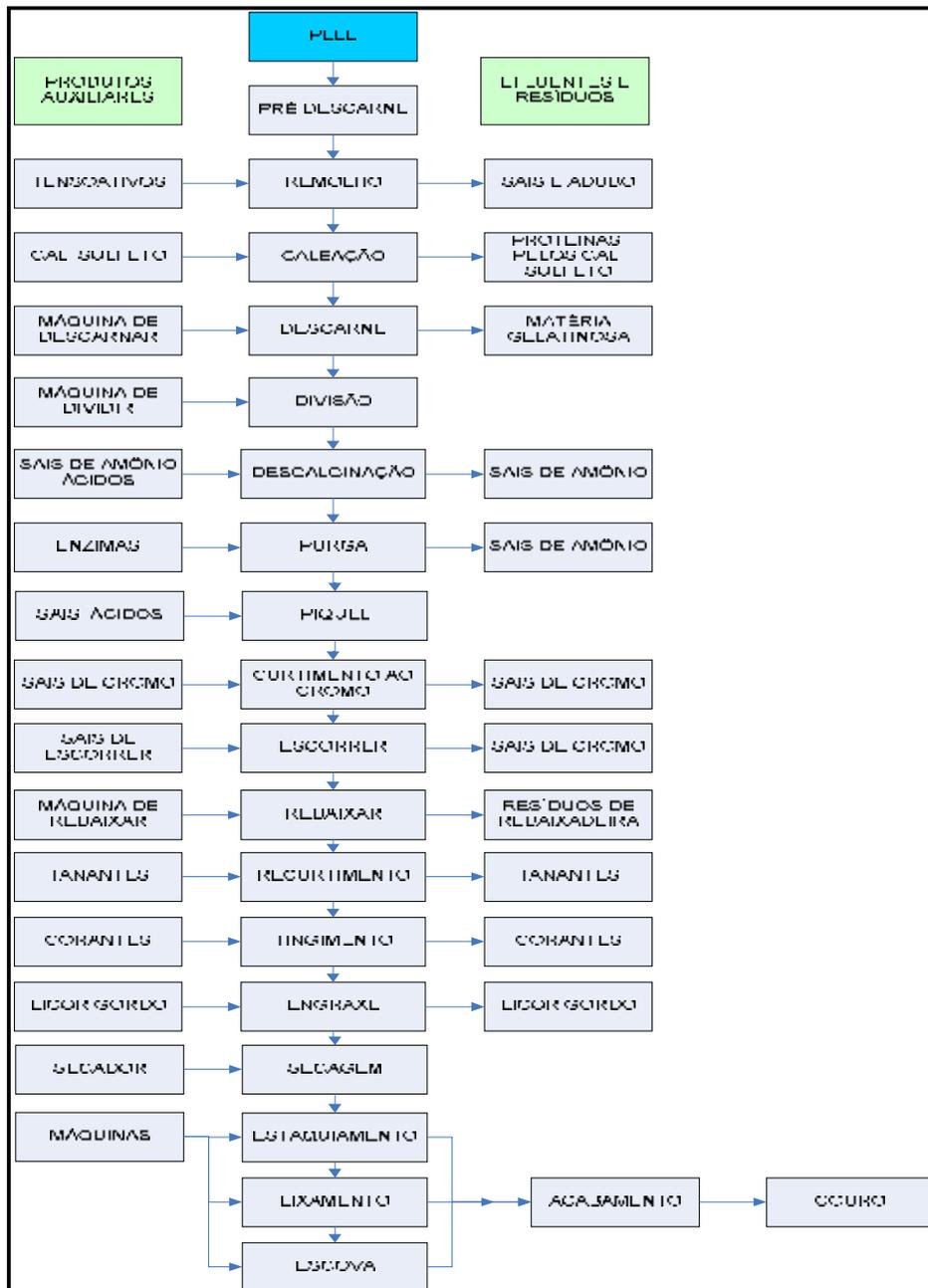


Figura 3.1 – Esquema de produção do couro.

Fonte: Revista do Couro – Ano XV – Nº 67 – Set./Out. 1989.

Podemos observar na Figura 3.2 uma típica indústria de curtume.

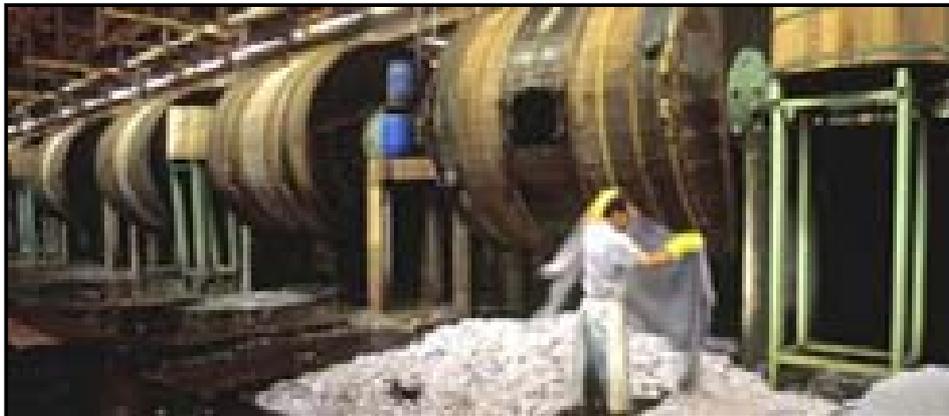


Figura 3.2 – Processo de curtimento do couro (*curtume*). Fonte: Revista do Couro – Ano XV – Nº 67 – Set./Out. 1989.

Pré-Descarne:

É a etapa que consiste na retirada de partes do tecido que não são de interesse para o processo industrial de transformação da pele crua em couro (MOURA, 1997).

Remolho:

Objetiva restaurar a água dos couros. Os couros verdes são apenas lavados para retirar o sangue; os salgados e os secos-salgados são molhados com varias trocas de água, enriquecida com umectantes; para os secos, o banho é feito com água contendo umectantes e bactericidas e a troca de água é um pouco mais freqüente. Geralmente, a água utilizada nessa fase é ligeiramente alcalinizada e contém desinfetantes, facilitando a remoção de sujeiras, sangue, soro, sal e algum sebo. Essa operação dura de 1 a 6 horas. Em curtumes pequenos as peles são deixadas de molho durante 24 horas (BRAILE, 1979).

Durante este procedimento e os subseqüentes, a água funciona como veículo, levando os diferentes produtos químicos a entrarem em contato com as fibras, possibilitando desta maneira a ocorrência das reações químicas. Por este motivo, o couro cru (oriundo dos frigoríficos ou matadouros), necessita de apenas uma lavagem, as peles salgadas requerem um remolho mais demorado e as secas um maior tratamento (HOINACKI, 1989).

Durante o processo de remolho é gerado uma grande quantidade de efluente com alta concentração de sal, material orgânico, sangue e sebo. Sendo o tratamento biológico o mais indicado para este tipo de efluente (HAANDEL, 1987; FEIKES, 1989).

Caleação:

Neste processo ocorre a remoção dos pelos e o intumescimento da pele, este processo é bastante demorado, onde se usa normalmente uma solução aquosa de sulfeto de sódio (Na_2S) e cal (CaOH). Além do pelo, uma grande quantidade de matéria orgânica se desprende do tecido, na prática industrial são utilizados de 2 a 5% de sulfeto de sódio e 2 a 4% de cal comparados ao peso de pele (MOURA, 1997).

É uma das fases iniciais mais importantes do curtimento. Promove a retirada dos pêlos e da epiderme, provoca o inchamento da pele, preparando as fibras colágenas e elásticas (escleroproteínas solúveis e resistentes) para serem curtidas e, também, saponifica as gorduras. Os despejos do caleiro e depilação são altamente nocivos às instalações de esgotos e aos cursos d'água, pois os sulfetos transformam-se facilmente em gás sulfídrico (H_2S) pela ação ou de microrganismos. O H_2S é tóxico e, na presença de O_2 e bactérias, transforma-se em H_2SO_4 , que corrói os encanamentos e remove o oxigênio porventura existente nos fluxos dos esgotos, tornando-os sépticos (BRAILE, 1979).

Após a caleação alguns curtumes efetuam uma lavagem. Os efluentes desta etapa tem basicamente as mesmas características dos da operação de depilação, tendo, no entanto, menor concentração de poluentes. O volume gerado durante a lavagem é de aproximadamente 6.000 Litros por tonelada de pele crua (HAANDEL, 1987). Sendo o tratamento em tanques aerados o mais indicado para este tipo de efluente (BRAILE, 1979).

Descarnagem:

Segundo Curtmasa (1987), o processo de descarne consiste na separação mecânica do tecido adiposo e do sebo. Esta operação pode ser feita mecanicamente, onde a pele passa entre dois rolos, um de borracha e outro de metal corrugado, enquanto facas rotativas removem a parte indesejável. Este processo poderá ser executado de forma manual, processo este preferido por alguns curtumes, por fornecer uma superfície mais lisa e de melhor aspecto.

Durante o processo de descarnagem ocorre a divisão do couro que consiste em dividir em duas camadas a pele inchada e depilada. A que estava em contato com a carne toma o nome de raspa e a que continha a parte externa denomina-se vaqueta. Esta operação é empregada apenas nos curtumes que produzem couros para a parte superior dos calçados. Não é usada na fabricação de solas. Para solas, usa-se o couro na sua espessura integral (BRAILE, 1979).

O sebo é recuperado em quase todos os grandes curtumes, sendo o subproduto de maior valor. É utilizado na fabricação de sabão, graxas e velas. A descarnagem permite uma penetração mais fácil e mais eficiente dos curtientes (BRAILE, 1979).

Descalcinação e Purga:

Este processo visa remover o cal da pele depilada e a neutralização do pH para que a purga (preparação da pele inchada para o curtimento) possa agir. Este banho é efetuado com uma solução de sais ácidos, sais amoniacais ou CO₂ (MOURA, 1997).

Segundo Leão (1997), o CO₂ é o agente mais promissor, pois apesar de retirar toda a cal de dentro do tecido, confere uma grande maciez ao couro que se torna um diferencial positivo economicamente. O uso de CO₂ como descalcicante, oferece melhores condições para a fixação do cromo e produz um efluente isento de produtos amoniacais.

A operação da purga consiste numa lavagem preliminar em água limpa, durante trinta minutos à uma hora, para remoção de parte da alcalinidade, seguida de nova lavagem em água contendo enzimas pancreáticas de preparações comerciais. Este banho, em que as peles são mergulhadas e agitadas durante uma à cinco horas, destina-se a fazer baixar o pH, além de digerir e soltar a matéria epidérmica, junto com o resto das raízes dos pêlos. São eliminados, também, os produtos de decomposição das proteínas. O inchamento diminui, a superfície adquire um brilho sedoso, a pele se torna mais macia, mais escorregadia, mais porosa, menos enrugada e menos borrachuda. A purga raramente é realizada em tanques ou bateadeiras, sendo mais usual o emprego de tamborões rotativos (BRAILE, 1979; HAANDEL, 1987).

Piquelagem:

A piquelagem pode ser realizada em tanques ou tamborões, podendo perdurar por até 12 horas para completar o processo, que também pode ser empregado como um meio de preservar as peles durante a armazenagem antes do curtimento (SHREVE, 1977).

A piquelagem consiste em submeter o tecido à um banho contendo uma solução ácida-salina, composta normalmente de ácido fórmico e sulfúrico e cloreto de sódio. O piquel pode conter de 1 a 1,5% de ácido sulfúrico, 6 à 10% de cloreto de sódio, 0,5 à 1% de ácido fórmico e 60 à 100% de água referidos ao peso de pele. O sal é utilizado no processo com a finalidade de controlar o grau de intumescimento da pele (HAANDEL, 1987).

Segundo Moura (1997), a finalidade deste banho é preparar as fibras para a penetração do cromo. Suas águas possuem pH fortemente ácido, compreendido entre 3,7 e 3,9. O volume deste banho consiste em 1.000 Litros por tonelada de pele crua.

Curtimento:

É nesta fase que as fibras da pele vão se transformar em um produto imputrescível (BRAILE, 1979). Segundo Haandel (1987), o cromo ocupa lugar de destaque entre os curtentes de origem mineral, nesta etapa utiliza-se sais de cromo, cuja finalidade é amaciar o couro. O volume deste banho é de aproximadamente 1.000 Litros por tonelada de pele crua e sua composição poderá ser a seguinte: 70 à 90% de água, 2 à 5% de sal e 2,5 à 3% de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$).

Segundo Feikes (1989), a indústria do couro costuma trabalhar com o cromo em excesso, sendo que 80% realmente são aplicados e 20% é levado junto com o efluente. O cromo trivalente presente nos efluentes de curtumes pode facilmente ser convertido a cromo hexavalente sobre condições ácidas e na presença de matéria orgânica. O cromo hexavalente é bem mais tóxico que o cromo trivalente, sendo sua ação mais evidente na pele, mucosa e pulmão (MOURA, 1997).

Podemos ter alguns curtentes orgânicos, tais como: curtentes vegetais, curtentes sintéticos, aldeídos, parafinas sulfocloradas; e alguns curtentes inorgânicos, tais como: sais de cromo, sais de zircônio, sais de alumínio e sais de ferro.

O curtimento ao cromo vem sendo utilizado desde o começo do século para a produção de couros leves. A principal vantagem reside na abreviação do tempo de

curtimento, que fica reduzido a menos de um dia, além de produzir um couro com maior resistência ao calor e ao desgaste. Hoje em dia, a maioria dos couros ao cromo é produzida em um único banho de sulfato básico de cromo. O couro absorve sais de cromo na proporção de 3 a 7% do seu peso, sendo que esta operação é realizada no banho do piquel, adicionando-se sais de cromo (sulfato) com um mínimo de 1,5% e um máximo de 5% de Cr_2O_3 (BRAILE, 1979).

Na Tabela 3.1 podemos comparar as características de um couro cru e um couro após sofrer o processo de curtimento.

Tabela 3.1 – Comparação entre couros crus e curtidos.

	Pele ou Couro Cru	Couro Curtido
Flexibilidade	Perde logo a flexibilidade e torna-se dura e quebradiça	Mantém a flexibilidade
Permanência	Apodrece muito rapidamente	Extremamente durável, não é atacado por bactérias
Resistência à água	Absorve água e é facilmente permeada pela água	Possui grande resistência à água
Ação de água fervente	Converte-se em gelatina, por hidrólise	Atacado com grande dificuldade
Resistência mecânica	Boa	Boa

Operação de Enxugar e Rebaixar:

Após o curtimento ao cromo os couros devem ser submetidos a operação de enxugar com o propósito de remover o excesso de líquido. Esta etapa é realizada com máquinas onde a pele a ser enxuta é comprimida e distendida entre dois cilindros, ocorrendo a eliminação da água (MOURA, 1997).

Segundo Hoinacki (1989), a operação de rebaixamento tem a função de igualar a espessura do couro. Sendo realizada por máquinas de rebaixar que são constituídas de cilindros com navalhas em disposição helicoidal.

Recurtimento:

O recurtimento é um tratamento que os couros recebem após terem sido curtidos. Os recurtentes podem ser de origem mineral, vegetal ou até mesmo de origem orgânica (EMPREGABRASIL, 2008).

Durante este procedimento, o maior objetivo é eliminar a elasticidade do couro, preparando-o para o lixamento. Este banho é aplicado após várias operações mecânicas, tais como secagem, rebaixamento e classificação. Nesta etapa se utiliza uma solução de sulfato de cromo menos concentrada ou outro recurtente, como taninos vegetais, sintéticos e resinas acrílicas (CURTMASA, 1987).

Tingimento:

Utiliza-se durante este processo corante para conferir outra coloração ao couro, a fim de que a mesma se torne fixa na superfície do mesmo (BRAILE, 1979).

Engraxe:

Durante o engraxe ocorre a incorporação de óleos e graxas. As soluções mais importantes de engraxe são os óleos sulfonados misturados a óleos crus, o couro seco ou úmido, pode ser engraxado a mão ou num tambor rotatório (SHREVE, 1977). Após o processo de engraxe, o couro passa a ter uma maior flexibilidade, maciez, elasticidade (CURTMASA, 1987).

Pré-Acabamento e Acabamento:

Compreende várias operações, por via úmida ou seca, e destina-se a conferir ao couro o aspecto e as propriedades necessárias ao produto final. Entre as operações de acabamento estão: (BRAILE; CAVALCANTI, 1993):

- ✓ Passagem: é realizada tanto para se eliminar o excesso de umidade como para se obter o nivelamento das superfícies do couro;
- ✓ Lavagem com água limpa;
- ✓ Secagem;

✓ Lixamento: as vaquetas de qualidade inferior devem ser lixadas na flor para corrigir os defeitos; antes, porém, devem passar pela câmara de umedecimento e pela máquina de palecionar (amaciar).

3.4 CURTIMENTO AO CROMO

O couro ao cromo de um par de calçados sobrevive a cerca de dois ou três pares de sapato feitos, comparado ao produzido com curtimento vegetal. Por isso, mais de 90% da produção mundial de couros leves são curtidos ao cromo, no processo de um banho. Para condicionar os couros e as peles ao tratamento do curtimento mineral, utiliza-se um processo prévio de *piclagem*, no qual as peles e os couros são tratados com soluções de ácido, usualmente sulfúrico, e de sal comum. No processo ao cromo, a combinação dos sais de cromo e as fibras da pele é muito mais rápida e ocorre sem o instrumento que caracteriza o curtimento vegetal. Por isso, o couro curtido ao cromo é mais flexível e tem uma estrutura mais aberta (SHREVE, 1977).

O processo de curtimento utilizando sais de cromo trivalente foi introduzido em 1958 e hoje grandes quantidades deste sal são consumidos pela indústria (WALSH, 1996).

Segundo Pauling (1972), o couro absorve sais de cromo em uma proporção de 3 a 7% do seu peso, sendo que esta operação é realizada no banho de curtimento. O produto curtido ao cromo apresenta maior resistência ao calor e ao desgaste. Atualmente as indústrias de couro utilizam um único banho contendo sulfato de cromo básico.

A grande quantidade de resíduos dispostos incorretamente, resulta em sérios problemas ambientais as últimas décadas. Dentre várias fontes poluidoras, os metais tóxicos tendem causar uma série de riscos, inclusive efeitos carcinogênicos para a saúde humana e meio ambiente podendo resultar até em extinção de espécies (HADJILIADIS, 1996).

O cromo metálico é um metal refratário, muito duro, quebradiço, de matiz branco azulado, pertencente à família VI-B da tabela periódica, classificado como o 21º elemento mais abundante no planeta Terra (MARK *et al.*, 1985).

Na literatura são declaradas algumas formas de oxidação para o cromo, mas em sistemas naturais são encontrados apenas dois, cromo hexavalente e cromo trivalente. O cromo trivalente é considerado um nutriente essencial para a saúde humana e é encontrado

principalmente em minerais, podendo ser encontrado naturalmente em pequenas quantidades em ambientes não contaminados e em concentrações elevadas em ambientes contaminados pela interferência humana (VENEZIA, 2007). Na Tabela 3.2 podemos observar as vários estados de valência do cromo.

Tabela 3.2 – Estados de oxidação do cromo (MOURA, 1997).

Estado de Valência	Composto	Nomenclatura
+6 (hexavalente)	CrO_3	Trióxido de Cromo
+6 (hexavalente)	CrO_4^{--}	Íon Cromato
+6 (hexavalente)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$	Íon Dicromato
+3 (trivalente)	Cr_2O_3	Óxido de Cromo (III)
+3 (trivalente)	Cr^{+++}	Íon Cromo (III)
+2 (bivalente)	Cr^{++}	Íon Cromo (II)
0	Cr	Cromo Metálico

O cromo hexavalente é mais tóxico para o sistema biológico, sendo um agente potencialmente carcinogênico, esta forma de oxidação pode se apresentar em efluentes industriais e em resíduos sólidos, principalmente em indústrias de aço, curtumes e processos eletrolíticos (CANALI, 1996).

Do ponto de vista prático, os compostos mais encontrados são os que se acham no estado de oxidação +3 (trivalente) e +6 (hexavalente). O Cr^{+2} e Cr^{+3} possuem características básicas, enquanto o cromo +6 é ácido, formando íons do tipo CrO_4^{--} , que são os cromatos, e ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$, que são os dicromatos (LEME, 1984).

Por meio de análises de especiação de elementos, podemos obter várias informações de uma substância química e a forma que ela se apresenta em ambientes específicos. Esse estudo não só permite conhecer o estado de oxidação de cada elemento mas apresentar a coordenação dos íons, cátions, forma iônica, espécie polimérica, bem como os vários graus de associação com componentes naturais (KOTAS; STASICKA, 1999).

O interesse pela especiação do cromo originou-se pelo uso difundido deste metal em varias indústrias, tais como: metalúrgicas, refratários, curtumes, indústrias de pigmentos,

etc. Devido ao processo industrial, grandes quantidades de resíduos contaminados com cromo são dispostas no meio ambiente, podendo se apresentar na forma líquida, sólida ou gasosa, podendo ocasionar efeitos significantes no meio ambiente (NIEBOER; JUSYS, 1988).

O cromo (VI) pode formar várias espécies, dependendo intimamente do pH. Dentro da variação de pH de águas naturais o CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ são as formas encontradas que constituem o cromo VI que é bastante solúvel podendo ser facilmente incorporado no meio ambiente (STOLLENWERK; GROVE, 1985).

Podemos observar na Figura 3.3 algumas formas de especiação de cromo hexavalente em relação ao pH.

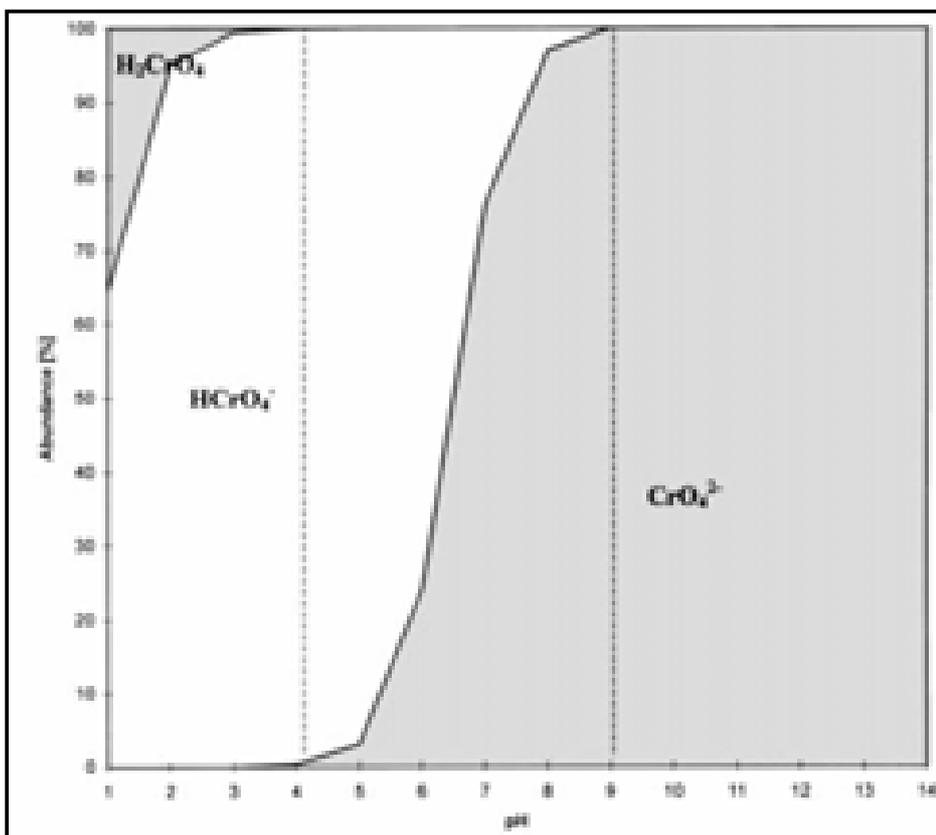


Figura 3.3 – Especiação da abundância de cromo hexavalente com concentração de 1×10^{-6} Molar dentro de uma faixa de pH 1 ± 14 (KOTAS; STASICKA, 1999).

3.5 RESÍDUO DE CROMO EM CURTUMES

Segundo Braile (1979), a existência de cromo hexavalente no meio ambiente é bastante rara, por este motivo a detecção desse elemento pode indicar a contaminação por meio de despejos industriais.

A avaliação dos efeitos deste elemento sobre o ambiente, faz-se necessário o conhecimento do seu estado de valência. O cromo presente nos esgotos de curtume normalmente apresenta-se na forma de cromo trivalente. Sabendo-se que o estado de cromo hexavalente é muito mais perigoso e biologicamente ativo, a possibilidade do cromo trivalente, na presença de condições ácidas e matéria orgânica, ser convertida a cromo hexavalente dever ser considerada (AJMAL, 1996).

Na operação de curtimento 80% do cromo aplicado fica retido no couro e 20% permanece como resíduo, podendo ou não ser recuperado. Em princípio a recuperação deste metal e a sua reutilização na indústria de couro pode ser realizada de três formas distintas: reutilização direta, reutilização indireta e a separação dos compostos de cromo (HAANDEL, 1987).

Segundo Leão (1997), o método de reciclagem direta do efluente, envolve uma filtração seguida por uma correção da quantidade do elemento necessária para a etapa de curtimento. Este processo apresenta o inconveniente de aumentar o volume do banho, diminuindo a concentração do banho e, conseqüentemente, a difusão deste na pele.

No método indireto de reutilização efetua-se a remoção do cromo trivalente do banho de curtimento, precipitando-se como hidróxido através de adição de álcalis (sódio ou potássio) até pH próximo de 8,3. O hidróxido de cromo (III) precipitado é, após filtração, dissolvido em ácido sulfúrico e reutilizado (RAJAMANI, 1995).

Haandel em 1987 propôs um método envolvendo um sistema com quatro estágios para a separação e recuperação do sódio e do cromo. Na primeira etapa o metal é convertido na forma hexavalente, na segunda etapa o conteúdo de sódio interferente é removido por um processo de extração de cátions, no terceiro estágio o cromo hexavalente é reduzido a cromo trivalente e removido do efluente utilizando um leito de extração de íons. Este tipo de tratamento torna-se extremamente dispendioso devido ao número de etapas envolvidas no processo.

3.5.1 RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS DE CURTUME

A Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT- define resíduos sólidos como restos de atividades humanas, consideradas pelos geradores como inúteis, indesejáveis ou descartáveis, podendo-se apresentar no estado sólido, semi-sólido ou líquido, desde que não seja passível de tratamento convencional (ABNT, 1987).

Segundo censo de 2000 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), 59% dos resíduos sólidos gerados são descartados a céu aberto, 17% são depositados em aterros controlados, 13% em aterros sanitários, 2,8 % vai para usina de reciclagem e 0,2% é incinerado (IBAM, 2009).

Os resíduos sólidos de acordo com a norma NBR 10004 de 2004 são definidos da seguinte forma:

[...] Aqueles resíduos nos estados sólidos e semi-sólidos que resultam de atividades da comunidade de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviço de varrição. Ficam inclusos nesta definição os lodos provenientes de estação de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgoto ou corpos d'água, ou Exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis, em face a melhor tecnologia disponível.

A classificação de um resíduo é de fundamental importância para seu possível aproveitamento, pois as decisões técnicas e econômicas tomadas em todas as etapas do tratamento desse processo (manipulação, armazenagem, coleta, transporte, disposição final e reciclagem) deverão estar de acordo com a classificação dos mesmos, conforme norma brasileira NBR 10.004.

Os resíduos sólidos gerados durante o processo de curtimento e acabamento do couro tratado ao cromo, são classificados como perigosos, ou seja classe I, essa classificação baseia-se na presença de certas substâncias perigosas, relacionadas com a norma e em testes laboratoriais complementares, nos quais vários parâmetros químicos são analisados nos extratos lixiviados e solubilizados. Portanto para a classificação de um resíduo são necessários os ensaios de lixiviação e solubilização, de acordo com a NBR 10005 (ABNT, 2004) e NBR 10006 (ABNT, 2004); respectivamente.

Os resíduos sólidos resultantes do beneficiamento do couro (Classe I) constituem problema de gerenciamento na indústria, pois, têm sido problemático para remoção da área

industrial e para se encontrar local para sua disposição final. Atualmente, tais resíduos têm sido lançados em rios ou enterrados no solo, acarretando danos ao meio ambiente, por conter produtos químicos tóxicos (GERMANN, 1985).

Os resíduos sólidos do beneficiamento do couro podem ser divididos em três grupos: a) resíduos não curtidos (aparas caleadas e não caleadas e carnaças); b) resíduos curtidos (aparas curtidas ao cromo, farelo da rebaixadeira, pó da lixadeira/desempoeadeira e aparas de couro acabado) e c) lodo de Estação de Tratamento de Efluentes. O farelo da rebaixadeira e o pó da lixadeira (resíduos contendo cromo) contribuem com, aproximadamente 182,5 kg resíduo por tonelada de pele “in natura” processada (BRITO, *et al* 2002).

Podemos observar na Tabela 3.3 a quantidade de resíduo gerado na indústria de beneficiamento de couro.

Tabela 3.3: Quantidade de resíduo gerado na indústria de curtume (CLASS; MAIA, 1994).

Resíduo Gerado	Kg de resíduo.tonelada⁻¹ de pele acabada
Aparas caleadas e não caleadas	120
Carcaças	150
Aparas curtidas ao cromo	115
Farelo de rebaixadeira	175
Pó de lixadeira	7,2
Aparas de couro acabado	32
Lodo de ETE	350

Segundo Pohland e Gould (1986), o termo codisposição vem sendo adotado por vários países para a realização da compostagem de resíduos sólidos industriais e resíduos domiciliares, através do tratamento em aterro sanitário, lixões, leiras de compostagem e reator anaeróbio. Observaram também que houve alteração da natureza tóxica dos metais presentes no lodo. Constatou-se que ocorrem mecanismos físicos e químicos de precipitação e mobilização dos metais pesados. A precipitação desses metais pesados pode ocorrer na forma de sulfetos e hidróxidos, com a remoção dos mesmos do lixiviado por filtração e

adsorção na massa de resíduo sólido urbano, enquanto que a mobilização ocorre pela formação de complexos e quelatos.

Os resíduos sólidos de indústrias de curtumes contêm em média 25,5 gramas de cromo por kg de couro produzido. A elevada concentração de cromo total encontrada é uma indicação do quantitativo de sais de cromo utilizado no processo do curtimento e recurtimento do couro ao cromo. O valor encontrado de cromo no pó da máquina de rebaixar e lixar couro contém em média 25,5 gramas de cromo por kg de couro produzido (BRITO, *et al* 2002).

Numa tentativa de realizar alguma hierarquização dos resíduos sólidos pela sua relativa periculosidade, pode-se afirmar que os resíduos com cromo (restos de aparas, pó de lixadeira e lodos) contribuem com uma alta periculosidade (INETI, 2000).

No Brasil, boa parte dos resíduos gerados pelas indústrias de processamento e transformação de couro é descartada em aterros sanitários ou clandestinos, podendo resultar em alto risco para o ambiente, pois neste sistema grandes quantidades de resíduos indesejáveis podem ser concentradas em uma área limitada (BORGES, 2003)

O tipo de couro a ser processado, o sistema de tratamento adotado e a tecnologia empregada no curtimento influenciam diretamente nas características do resíduo produzido na indústria de curtume. O lodo de curtume, mesmo após o tratamento recebido na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), contém consideráveis cargas orgânicas e inorgânicas, como ácidos, fenóis, sulfatos, sulfetos e, principalmente, o metal tóxico cromo, que é utilizado durante o processo de curtimento (BORGES, 2003). O cromo encontrado no lodo de curtume apresenta-se na forma trivalente, considerada essencial para a nutrição humana, sendo de pouca mobilidade no solo. No entanto, este elemento possui uma complexa dinâmica no solo e, em determinadas condições, pode oxidar-se à forma hexavalente, muito móvel no solo e tóxica para as plantas, animais e seres humanos (CASTILHOS, 1998).

Pelo potencial toxicológico deste tipo de resíduo, há necessidade de uma correta destinação do mesmo, a fim de que seja mantida a integridade ambiental. As formas de disposição de resíduos industriais e urbanos no solo têm sido uma preocupação constante, em função dos teores de metais tóxicos (RODRIGO; ANGHINONI, 1993). Algumas destinações de resíduos industriais, tais como aterro industrial, incineração, aterro sanitário, possuem algumas limitações, questionadas pela comunidade acadêmica.

Na Tabela 3.4 podemos observar as características e teores médios de elementos químicos do lodo de curtume coletado após tratamento em estação de tratamento de efluente de um curtume localizado no município de Hidrolândia, no estado de Goiás.

Tabela 3.4 – Característica e teores químicos de lodo de curtume (SOUZA et al, 2005).

Parâmetro	Resultado
pH	8,0
Matéria Orgânica	200 gr.dm ⁻³
Umidade	90,8
Cobre	9,4 mg.dm ⁻³
Ferro	1.070,0 mg.dm ⁻³
Manganês	490,0 mg.dm ⁻³
Cromo	5.050,0 mg.dm ⁻³
Cádmio	< 1,0 mg.dm ⁻³
Níquel	< 2,0 mg.dm ⁻³
Chumbo	< 2,0 mg.dm ⁻³

Podemos observar na Tabela 3.5 uma estimativa de geração de resíduos sólidos e sua classificação conforme a resolução NBR 10.004.

Tabela 3.5 – Descrição dos Resíduos Sólidos Industriais do Curtume S.A contendo, percentagem e classificação (PIMENTA et al, 2003)

Resíduo Sólido Industrial	Porcentagem (%)	Classificação
Bombonas Plásticas	0,08	Classe I
Tambores metálicos	0,23	Classe I
Embalagens de Papel de produtos químicos (cromo)	0,02	Classe I
Embalagens plásticas de produtos químicos	0,02	Classe I
Embalagens de papelão de produtos químicos	0,05	Classe I
Aparas de peles caleadas	19,26	Classe II
Lodo do caleiro	0,91	Classe II
Carnaça	57,41	Classe II

Aparas de couro curtido ao cromo	1,51	Classe I
Serragem e pó de couro contendo cromo	13,73	Classe I
Lodo da Estação de Tratamento de efluentes Industriais	0,15	Classe I
Resíduos de varrição de fábrica contaminados	0,6	Classe I
Resíduos gerados fora do processo industrial	6,03	Classe II

Podemos concluir desta forma a grande quantidade de resíduos gerados durante o processo de fabricação do couro, ressaltando a grande quantidade de material contaminado com o metal tóxico cromo.

CAPITULO 4

TRATAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS POR MEIO DA TÉCNICA DE COPROCESSAMENTO EM FORNOS DE FÁBRICAÇÃO DE CIMENTO

Discute-se, com base em casos reais estudados e na formulação de algumas tendências observadas, a sustentação ambiental da produção de cimento sob a perspectiva do emprego de energéticos renováveis, não renováveis e de resíduos de outros processos industriais como combustíveis de fornos de clínquer.

4.1 COPROCESSAMENTO E SUSTENTABILIDADE

Este estudo destaca a diversificação do suprimento energético e, ao mesmo tempo, a alteração ambiental associada ao funcionamento da indústria cimenteira. Suas plantas de mineração e de fabricação estão instaladas em quase todos os Estados brasileiros, e a sua inserção sócio-econômica é internacionalmente associada à infraestrutura do desenvolvimento e à urbanização, pois o consumo do cimento está sempre incluído nas construções de habitações, de edificações, e nas grandes obras de engenharia (SEVÁ; PALITOT, 1985).

As cimenteiras estão sendo, como as demais indústrias de grande porte, e mesmo outras, confrontadas com os dilemas da sustentabilidade, que vão muito além de garantir seus suprimentos de matérias-primas e de insumos energéticos, e de cumprir normas e padrões, aliás, nem sempre abrangendo a totalidade dos problemas técnicos, trabalhistas e ambientais existentes, e nem sempre fiscalizados. Dilemas, sim, pois elas vão se defrontar, cada vez mais, com os problemas da alteração ambiental decorrente de toda a cadeia produtiva, com a escolha entre usos de recursos renováveis, de não renováveis, e de resíduos de outros processos; e já começam a enfrentar sequelas do potencial tóxico e dos riscos de seus processos (SANTI; SEVÁ, 1998).

4.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO CIMENTO

Uma das melhores maneiras de conhecer as características e propriedades dos diversos tipos de cimento portland é estudar sua composição.

O cimento portland é composto de clínquer e de adições. O clínquer é o principal componente e está presente em todos os tipos de cimento portland. As adições podem variar de um tipo de cimento para outro e são principalmente elas que definem os diferentes tipos de cimento. Na figura 4.1, podemos observar a linha de produção do cimento.

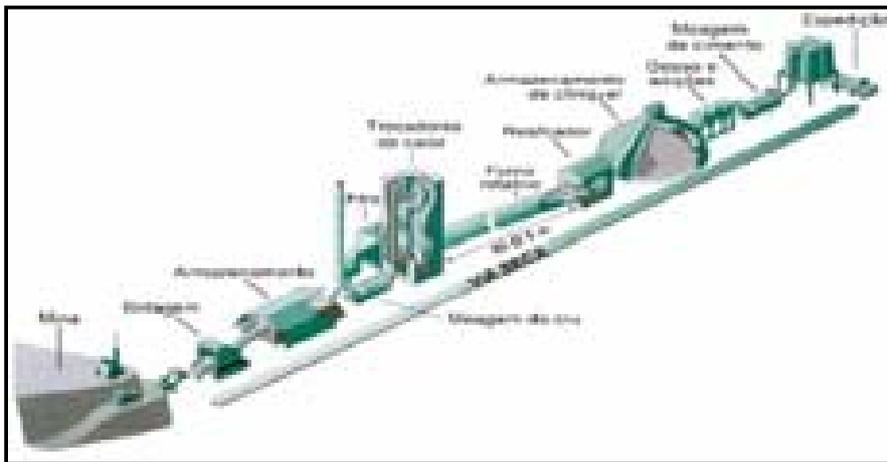


Figura 4.1: Processo produtivo do cimento (SNIC, 2004).

CLÍNQUER:

O clínquer tem como matérias-primas o calcário e a argila, ambos obtidos de jazidas em geral situadas nas proximidades das fábricas de cimento. A rocha calcária é primeiramente britada, depois moída e em seguida misturada, em proporções adequadas, com argila moída. A mistura formada atravessa então um forno giratório de grande diâmetro e comprimento, cuja temperatura interna chega a alcançar 1.450 °C. O intenso calor transforma a mistura em um novo material, denominado clínquer, que se apresenta sob a forma de pelotas. Na saída do forno o clínquer, ainda incandescente, é bruscamente resfriado para posteriormente ser finamente moído, transformando-se em pó (SANTI, 2003).

O clínquer em pó tem a peculiaridade de desenvolver uma reação química em presença de água, na qual ele, primeiramente, torna-se pastoso e, em seguida, endurece, adquirindo elevada resistência e durabilidade. Essa característica adquirida pelo clínquer, que faz dele um ligante hidráulico muito resistente, é sua propriedade mais importante (SANTI, 2003).

ADIÇÕES:

As adições são outras matérias-primas que, misturadas ao clínquer na fase de moagem, permitem a fabricação dos diversos tipos de cimento portland hoje disponíveis no mercado. Essas outras matérias-primas são o gesso, as escórias de alto-forno, os materiais pozolânicos e os materiais carbonáticos (SNIC, 1993).

O gesso tem como função básica controlar o tempo de pega, isto é, o início do endurecimento do clínquer moído quando este é misturado com água. Caso não se adicionasse o gesso à moagem do clínquer, o cimento, quando entrasse em contato com a água, endureceria quase que instantaneamente, o que inviabilizaria seu uso nas obras. Por isso, o gesso é uma adição presente em todos os tipos de cimento portland. A quantidade adicionada é pequena: em geral, 3% de gesso para 97% de clínquer, em massa (SNIC, 1993).

Podemos observar na Figura 4.2 e 4.3, um esquema de funcionamento de um forno rotativo utilizado na fabricação do cimento e uma fábrica de cimento tradicional, respectivamente.



Figura 4.2: Ilustração de um forno rotativo de fabricação de cimento. (1- Alimentação do forno; 2- Maçarico utilizado para manter a temperatura do forno; 3- clínquer totalmente fundido; 4- Início do forno; 5- Início do processo de fundição da matéria-prima e queima de resíduos; 6- processo de formação do clínquer; 7- Resfriamento brusco do clínquer; 8- Arraste de gases do forno; 9- Sistema de alimentação de matéria-prima e resíduos; 10- Coletor de partículas e gases; 11 e 12- Chaminé com controle de gases e particulado) (SNIC, 2004).



Figura 4.3: Vista geral de uma fábrica de cimento, com destaque para pré-aquecedores e pré-calcinadores (SIMAI, 2005)

Podemos observar na tabela abaixo o número de fábricas de cimento no Brasil, distribuídos em 10 grupos cimenteiros.

Tabela 4.1 – Grupos cimenteiros e suas fábricas no Brasil (SIMAI, 2005).

Grupos Cimenteiros	Nº de Fábricas
Camargo Corrêa	5
Cimpor	8
CP Cimentos	4
Ciplam	1
Holcim	5
Itambé	1
Lafarge	6
Nassau	9
Soeicom	1
Votantim	17

4.3 ENERGIA TÉRMICA NAS PLANTAS INDUSTRIAIS DAS CIMENTEIRAS

Cada complexo cimenteiro compreende, além das frentes de lavra, ou canteiros de extração mineral, uma indústria de transformação que é comprovadamente consumidora de grande volumes de combustíveis, pois seu processo de fabricação é, essencialmente, o cozimento, ou melhor, a calcinação e a fusão das matérias-primas constituídas de calcário e argilas (94% e 4%, respectivamente) e quantidades menores de óxidos de ferro e alumínio (2%) num forno rotativo operando em temperaturas da ordem de 1.500°C, para produzir uma massa de mineral sintético - o clínquer (SIMAI, 2004).

A carga térmica para manter esses níveis de temperatura de forma contínua é, logicamente, proporcional à produção diária, da ordem de mil toneladas de clínquer nas plantas menores, até mais de cinco mil toneladas, nas plantas de maior porte. Podemos observar na figura 4.4, uma ilustração do interior do forno de fabricação de cimento.



Figura 4.4: Foto no interior de um forno de fabricação de cimento (SIMAI, 2004).

Os processos mais comuns empregados nas cimenteiras brasileiras, denominados “processos por via seca”, com sistemas de pré-aquecimento e pré-calcinação, apresentam consumos específicos de energia térmica de cerca 3.300 Mega Joules por tonelada de clínquer produzido. Se for considerado apenas um forno rotativo, do tipo de maior capacidade (3.600 toneladas de clínquer por dia), consumindo somente óleo combustível, seriam necessárias cerca de 300 toneladas diárias desse energético, ou seja, dez caminhões-tanque (SANTI, 1997).

Em 1979 a indústria brasileira de cimento utilizava óleo combustível para suprir 92,7% de suas necessidades de energia para fins térmicos. Diante do novo quadro, em 19 de setembro de 1979, as indústrias de cimento assinaram o “*Protocolo de Redução e Substituição do Consumo de Óleo Combustível na Indústria Cimenteira*”, onde se comprometeram a atingir, já no final de 1984, a substituição total do óleo combustível consumido nas plantas produtivas através da utilização do carvão mineral nacional e da adoção de medidas de conservação de energia no nível da fábrica (BRASIL, 1996).

Logo após, o Sindicato Nacional da Indústria de Cimento assinou um protocolo com o Sindicato Nacional da Indústria de Extração de Carvão para garantir o fornecimento de carvão mineral ao setor cimenteiro, com a interveniência dos Ministérios das Minas e Energia, Transporte e Indústria e Comércio (SNIC, 1993; BRASIL, 1996).

Em 1980, a indústria já havia substituído cerca de 15 % do óleo combustível consumido em 1979, e em 1985, havia substituído quase 95 % daquele valor de referência.

Além disso, as medidas de conservação de energia levaram à redução de mais de 20% no consumo específico de energia térmica no período 1980 – 1995.

4.4 COPROCESSAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

A atividade é regulamentada no País através da resolução CONAMA nº 264, de 26 de agosto de 1999, em vigor desde março de 2000 onde são definidos os procedimentos, critérios e aspectos técnicos específicos de licenciamento ambiental para o coprocessamento de resíduos em fornos rotativos de clínquer, para a fabricação de cimento.

Cada complexo cimenteiro compreende, além das frentes de lavra, ou canteiros de extração mineral, uma indústria de transformação que é comprovadamente consumidora de grandes volumes de combustíveis, pois seu processo de fabricação é, essencialmente, o cozimento, ou melhor, a calcinação e a fusão das matérias-primas constituídas de calcário e argilas (94% e 4%, respectivamente) e quantidades menores de óxidos de ferro e alumínio (2%) num forno rotativo operando em temperaturas da ordem de 1.500°C, para produzir uma massa de mineral sintético - o clínquer. A carga térmica para manter esses níveis de temperatura de forma contínua é, logicamente, proporcional à produção diária, da ordem de mil toneladas de clínquer nas plantas menores, até mais de cinco mil toneladas, nas plantas de maior porte (SANTI; FILHO, 1999).

O coprocessamento de resíduos em indústrias cimenteiras, tem como objetivo utilizá-los como combustível alternativo nos fornos de clínquer (produto oriundo da reação química de calcário e argila a altas temperaturas) e/ou como matéria prima alternativa durante a produção de cimento. Esta utilização visa reduzir os custos de produção, uma vez que tais produtos possuem alto poder calorífico, além disso, atendem ao problema da destinação final destes resíduos enfrentado por empresas de diversas naturezas tais como metalúrgicas, siderúrgicas, químicas, de transporte, dentre outras (UBIRAJARA; FATIMA, 2003). Segundo dados da CETESB, agência ambiental paulista, nos anos de 93 e 94 somente as indústrias do Estado de São Paulo exportaram 23.004 toneladas por ano de resíduos perigosos (borras de óleo; sais de tratamento térmico; pós metálicos e de lonas de freio; lodos de STAR - Sistemas de Tratamento de Águas Residuárias – de galvanoplastias; resíduos e borras de tintas, e resíduos de fabricação de produtos químicos diversos) para

indústrias cimenteiras do Rio de Janeiro (929 ton/ano), Paraná (14.132 ton/ano), Minas Gerais (5.096 ton/ano) e Rio Grande do Sul (2.847 ton/ano) (GAZETA MERCANTIL, 1993). Podemos observar na tabela abaixo, alguns tipos de resíduos produzidos por segmentos industriais diferentes.

Tabela 4.2 – Tipologia de resíduos gerados por diferentes segmentos (GAZETA MERCANTIL, 1995).

Setor	Resíduos
Siderúrgico	Borra de alimentação, emulsão e óleo residual, graxas e escória
Tratamento de Superfície	Lodo, Borra de tinta, vernizes
Alumínio	Borra de alumínio, borra de oxalato de sódio.
Borracha	Pneus, perfis e rebarbas
Petroquímica	Solvente, borra neutra, borra de petróleo, borra ácida, catalizadores
Industria Automobilística	Borra de tinta, borra de solvente, borra de fosfato, plásticos e mantas
Embalagens e Construção Civil	Pet, plásticos (exceto pvc), alguns entulhos de construção.

Podemos observar a distribuição de fábricas de cimento que adotam o coprocessamento no Brasil na figura 4.5.



Figura 4.5: Distribuição de fábricas de cimento que adotam o coprocessamento (SIMAI, 2004).

Os dilemas da sustentabilidade estão presentes há tempos na atividade de produção de cimento, mesmo que tenham sido percebidos apenas pelo seu viés econômico: o custo do suprimento de combustível. Essa indústria já experimentou uma enorme dependência de óleo combustível (derivado de petróleo, ou mais especificamente, de resíduos viscosos do refino) ou seja, dependência do petróleo cru, o qual, na época, anos 60, 70, ainda era majoritariamente importado (SANTI; FILHO, 1999).

Na Figura 4.6 podemos observar a taxa de substituição térmica por meio do coprocessamento de resíduos industriais no mundo.

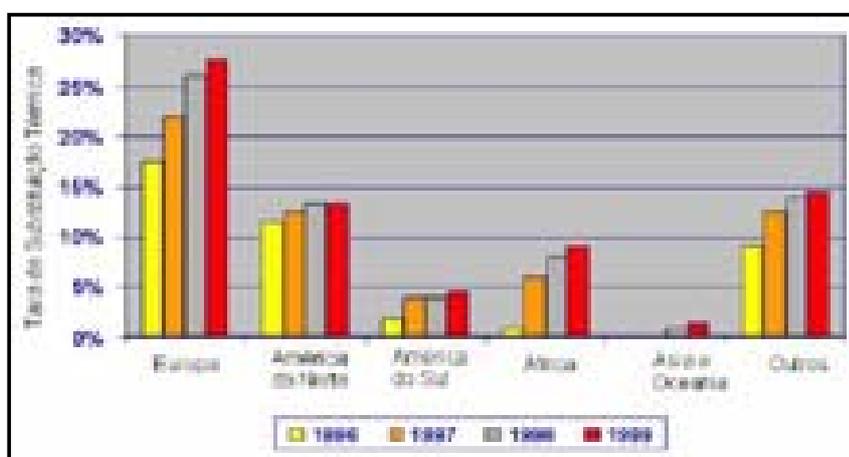


Figura 4.6 – Utilização de co-processamento no mundo (SNIC, 2004).

A realidade enfrentada por algumas empresas são as poucas alternativas de destinação possíveis: ou ficam no próprio terreno das empresas geradoras desses resíduos, ou são destinados a aterros e valas, alguns clandestinos, ou são destinados à queima. Entretanto, essa queima só pode ser realizada em condições especiais, nos incineradores licenciados, que são poucos no País sendo uma técnica bastante onerosa, variando na média de R\$ 1.000,00 (Um Mil Reais) por tonelada processada. Há, sim, precedentes para a absorção de resíduos pelas cimenteiras, mas para substituir ou complementar matérias-primas. Por exemplo, algumas cimenteiras próximas de usinas siderúrgicas, em Minas Gerais, no Rio de Janeiro e em São Paulo, podem compor sua carga com uma parte das escórias de base calcária, oriunda dos fundentes dos altos fornos; ou então, para aditivar a massa de clínquer com compostos inorgânicos e metálicos, no caso das cinzas de caldeiras de usinas termelétricas a carvão mineral, produzidas em grande quantidade no Rio Grande do Sul e em Santa Catarina (SANTI; CREMASCO, 2006).

A novidade mesmo é a utilização de resíduos industriais como combustíveis complementares aos convencionais, e tem se mostrado como uma das mais controvertidas opções de destinação dos resíduos, embora, do ponto de vista da indústria cimenteira, ela passe a usufruir de uma condição inédita: ao invés de pagar por seu suprimento de combustíveis, ela passa a faturar com a “recepção de resíduos para coprocessamento”. Embora esses fornos apresentem características operacionais desejáveis para o processamento de resíduos (temperaturas elevadas, da ordem de 1.500°C, disponibilidade de oxigênio e turbulência), o fato é que a concepção tecnológica inicial proposta pelos fabricantes da geração atual de fornos baseia-se na utilização de combustíveis convencionais, e muitos resíduos estão bem longe disso, principalmente por causa da presença de metais tóxicos, de compostos organoclorados, com cadeias vinílicas ou aromáticas, e de compostos que se formam em estágios específicos da combustão ou do resfriamento dos gases, como as dioxinas e os furanos, que estão cada vez mais em evidência no panorama internacional (SEVÁ; PALITOT, 1985).

Com o objetivo de reduzir os custos de produção relacionados à energia, a indústria cimenteira ampliou sua disposição para incinerar resíduos industriais nos fornos rotativos de clínquer de cimento, substituindo parte dos combustíveis convencionais por diversos tipos de resíduos gerados em outras unidades industriais. Essa possibilidade de substituição energética tem se desenvolvido nos últimos anos, tendo em vista, entre outros aspectos, a preparação de *blends* compostos por misturas de diferentes tipos de resíduos, visando a uma maior eficiência energética (SANTI; CREMASCO, 2006).



Figura 4.7: Instalações para armazenamento de resíduos líquidos como combustível alternativo em fábrica de cimento (SIMAI, 2004).

As características físicas, químicas e toxicológicas das emissões nas indústrias cimenteiras são determinadas pelas condições operacionais do processo e pela composição química e mineralógica das matérias-primas e dos combustíveis empregados na fabricação do cimento, de modo que o espectro das emissões se amplia na medida em que cresce a diversidade dos tipos de resíduos que são co-incinerados nos fornos de clínquer (SANTI; FILHO, 1999).

Na Figura 4.8, pode-se observar um exemplo de forno rotativo com 04 (quatro) metros de diâmetro e 60 (sessenta) metros de comprimento, utilizado para fabricação de cimento e co-processamento.



Figura 4.8: Forno rotativo utilizado na fabricação de cimento e co-processamento (HOLCIM).

Pode-se observar na Figura 4.9 o interior do forno, onde as temperaturas chegam a atingir até 2.000 °C, a técnica de coprocessamento incorpora os resíduos industriais juntamente com a matéria prima do cimento, onde se aproveita as altas temperaturas do processo para que sejam destruídos termicamente.



Figura 4.9 – Interior do forno de clinquerização também utilizado para a prática de co-processamento (ABRAFAT, 2007).

Podemos observar na Tabela 4.3 a evolução da participação do mercado dos principais grupos cimenteiros. Dentre os grupos estrangeiros, destacam-se o grupo Holcim (Suíça), Lafarge (França) e CIMPOR (Portugal).

Tabela 4.3: Principais grupos cimenteiros presentes no Brasil (SNIC, 2007).

Grupo	Produção (1994)	Grupo	Produção (2006)
Votorantim	40%	Votorantim	41%
Cimento Nassau	11%	Cimento Nassau	13%
Lafarge	10%	CIMPOR	10%
Brennand	5%	Holcim (ex holderbank)	8%
Camargo Corrêa	5%	Camargo Corrêa (cimento cauê)	8%
Champalimaud	4%	Lafarge	6%
Holderbank	4%	Ciplan	3%
Serrana	4%	Itambé	2%
Matsulfur	4%	Cia Ribeirão Grande	2%
Cauê	4%		
Tupi	3%		
Outros	6%	Outros	7%

Vários processos industriais de temperatura elevada são utilizados ou têm potencialidades para a destruição de resíduos. Quando os resíduos possuem um poder calorífico significativo, de pelo menos 5.000 kJ/kg, a sua destruição em processos industriais, substituindo combustíveis fósseis, pode justamente ser considerada como um processo de

valorização energética, em que algumas das propriedades úteis do material vão ser aproveitadas. Neste caso uma apreciação numa perspectiva ambiental do problema não diz respeito apenas aos aspectos de destruição dos resíduos. Trata-se agora de substituir combustíveis fósseis por resíduos ambientalmente perigosos, o que obriga a ponderar se efectivamente haverá acréscimos significativos de emissões em relação ao uso de combustível normal. Se essas emissões não forem significativamente diferentes, então, do ponto de vista da lógica ambiental, será defensável substituir combustíveis fósseis por matérias que chegaram ao fim da sua vida útil.

Esta análise pressupõe que os resíduos com poder calorífico não oferecem possibilidade de reutilização a custos aceitáveis, tratando-se portanto de produtos com reduzidas alternativas de valorização. Os líquidos orgânicos ou os sólidos podem constituir fontes alternativas de alimentação de processos industriais, mas geralmente implicarão sistemas de queima dedicados.

A mistura de outras substâncias orgânicas ao combustível, por exemplo, pode originar problemas de entupimento das canalizações, precipitação de sólidos em suspensão, incrustações nos queimadores e toda uma série de problemas que tornaria problemática a condução do processo, comprometendo a eficiência da combustão. Esses factos inviabilizavam a garantia de uma destruição completa dos produtos tóxicos e aconselham a existência em paralelo de um sistema de queima tradicional, capaz de garantir a estabilidade térmica e gasosa dos fornos, sendo os resíduos injectados em sistemas auxiliares. É fundamental poder garantir a monitorização em contínuo das condições de combustão com possibilidade de corte imediato do fornecimento do sistema de queima de resíduos, se as condições de combustão de segurança não estiverem a ser alcançadas. A medição do teor de CO e de O₂ nos gases de saída, bem como a temperatura dos mesmos, poderá garantir que as substâncias usadas como combustíveis alternativos estão sendo completamente queimadas, não sendo lançadas para a atmosfera.

A utilização de equipamentos industriais para destruir os resíduos industriais perigosos pode resultar da convergência de quatro fatores importantes:

- A possibilidade da valorização energética de muitas substâncias “irrecuperáveis” dada a sua constituição heterogênea, os “resíduos dos resíduos”, tais como as lamas de decantação e filtração;

- O investimento relativamente reduzido necessário à adaptação de equipamentos já existentes, cuja amortização e custos operacionais estão à partida garantidos pela sua finalidade econômica;
- A elevada "performance" térmica de alguns desses equipamentos;
- O acréscimo de competitividade resultante do uso de combustíveis mais baratos e a vantagem estratégica que tal uso promove, pela diversificação das fontes energéticas que possibilita.

Defini-se assim o conceito da coincineração ou coprocessamento que segundo a definição da EURITS (lobby do sector das incineradoras dedicadas), será o uso de processos térmicos tradicionais onde os resíduos perigosos serão tratados como matéria prima ou substituto do combustível (EURITS, 1997). Esta prática é bastante difundida na Europa, principalmente na Bélgica, França, Alemanha e Reino Unido, onde segundo a EURITS serão incinerados anualmente, só em fornos de cimento 800.000 toneladas de resíduos perigosos por ano.

4.5 PREPARAÇÃO DE RESÍDUOS PARA O COPROCESSAMENTO (PLANTAS DE BLENDAGEM)

Resíduos perigosos produzidos em pequenas quantidades tornam particularmente difícil um controle sobre o processo de destruição. Num sistema controlado de tratamento de resíduos é necessário não só identificar, classificar e selecionar o tipo de resíduo enviados para o tratamento, como é essencial poder exercer uma ação de controle de admissão na unidade de tratamento. Por este motivo as plantas de blendagem, ou seja, indústrias que fazem esta seleção, identificação e classificação dos resíduos, devem manter um rígido controle durante a formulação dos lotes de blending (lote de vários resíduos industriais devidamente selecionados para a destruição térmica nas fábricas de cimento, quimicamente e fisicamente formulados).

A formação de lotes relativamente homogêneos do ponto de vista físico e químico é fundamental para garantir um sistema de tratamento seguro. As melhores técnicas atuais consistem num processo de preparação de lotes de RIPs (Resíduos Industriais Perigosos), em que os resíduos líquidos com poder calorífico, são misturados com resíduos sólidos ou

pastosos e incorporados por meio de absorventes (serragens ou outro resíduo sólido que absorva esta carga líquida), desta forma consegue-se um produto homogêneo de elevado poder calorífico que permite um comportamento estável dos equipamentos, além de garantir um funcionamento regular dos queimadores. É ainda necessário garantir que os lotes preparados possuam boas condições de transporte e armazenamento, além de possuírem boas propriedades de combustão para que sejam utilizados como combustíveis alternativos na unidade.

Nestas condições obtém-se um combustível que pode ser utilizado em paralelo com um combustível normal. O poder calorífico tem de atingir um valor mínimo para permitir que a sua combustão seja passível de ser executada com eficiência e segurança, dentro dos limites de emissão previstos, usando a tecnologia disponível. Podemos observar na figura abaixo, um processo de formulação de um lote de blending (denominação usada durante a formulação química e física dos lotes que são compostos por vários tipos de resíduos industriais).



Figura 4.10: Peneira rotativa utilizada para formulação do lote de blending (combustível alternativo composto por vários tipos de resíduos industriais, (SIMAI, 2004).

Outros aspectos têm ainda de ser considerados: os riscos resultantes do manuseamento deste combustível, as consequências técnicas do seu uso num determinado equipamento, e o respeito pelas normas e disposições legais.

O uso de combustíveis alternativos obtidos a partir de resíduos permite diminuir o uso de combustíveis fósseis. Dentro de certos limites podem incluir-se misturas de produtos inorgânicos, constituintes habituais de muitos lodos oriundos de estações de tratamento de

efluente industrial. Podemos observar na figura abaixo um lote de blending devidamente formulado aguardando o momento para ser destruído térmicamente nos fornos de fabricação de cimento como combustível alternativo.



Figura 4.11: Lote de blending devidamente formulado quimicamente e fisicamente para alimentação dos fornos de fabricação de cimento como combustível alternativo (SIMAI, 2004).

Durante o processo de formulação dos lotes de blending, a equipe envolvida deve fazer uso constante de equipamentos de proteção individual, pois existe um contato direto dos trabalhadores com os resíduos industriais, podemos observar na figura abaixo os Epi's utilizados.



Figura 4.12: Funcionários de uma planta de blendagem fazendo o uso de equipamentos de proteção individual (ECOBLENDING, 2009).

4.6 CONTROLE TÉCNICO DURANTE O COPROCESSAMENTO

Uma das vantagens do coprocessamento em cimenteiras resulta do fato da unidade fabril poder ser utilizada na destruição de resíduos perigosos com um grau elevado

de eficiência, sem a necessidade de alterações significativas no processo industrial. Em consequência do aproveitamento energético ou como matéria prima alternativa, o coprocessamento é uma técnica normalmente mais barata que outros processos alternativos de destruição de resíduos.

Usualmente considera-se que as emissões gasosas de uma cimenteira que opera com a tecnologia de coprocessamento são as mesmas comparadas com uma indústria cimenteira que utiliza combustíveis tradicionais.

O controle das emissões de metais voláteis como o mercúrio, só se poderia efetuar pela filtração dos gases com carvão ativado. Normalmente as cimenteiras que praticam o coprocessamento não utilizam o sistema de remoção do mercúrio com carvão ativado por o considerarem demasiado dispendioso, preferindo diminuir as emissões do metal através da análise, controle e limitação das concentrações nos resíduos aceitos para o coprocessamento, onde as plantas de blendagem (plantas que preparam os resíduos antes de serem inseridos nos fornos das cimenteiras) devem manter rígido controle durante a composição dos lotes.

Embora o coprocessamento não contribua com grande representação nas emissões gasosas, comparadas com fábricas que utilizam combustíveis tradicionais (com ausência de resíduos) que não necessitam de métodos de controles específicos, o fato de operar com combustíveis alternativos mais baratos torna a unidade mais competitiva, em termos econômicos.

Devido à necessidade de calcinação e sinterização a matéria prima para a produção do clínquer (matéria prima do cimento) necessita de um tempo de residência elevado dentro do forno. Os gases no forno de clínquer atingem temperaturas máximas de 2.000 °C no queimador principal e permanecem a temperaturas acima dos 1200 °C por períodos de 4-6 segundos. Por sua vez o clínquer sai do forno a temperaturas a ordem dos 1450 °C. Estas temperaturas são das mais elevadas encontradas em qualquer processo industrial e o tempo de residência dos gases a alta temperatura é também bastante superior ao conseguido em outros processos de combustão alternativos, como a incineração dedicada. Assim um forno de clínquer é um local com condições ótimas para uma queima ou destruição eficaz de qualquer resíduo orgânico que se possa oxidar/decompor com a temperatura.

Devido à quantidade elevada de matéria prima existente no interior do forno este tem uma inércia térmica superior ao de muitas outras instalações industriais a alta temperatura. Nos fornos de cimento as variações de temperatura são lentas e mais facilmente controláveis. Esta característica é vantajosa quando se queimam substâncias com composição e poder calorífico variável como são os resíduos industriais.

Usualmente a utilização das cimenteiras para a destruição de resíduos perigosos é efetuada com um mínimo de adaptações na unidade fabril, as quais consistem usualmente na instalação de reservatórios e condutas apropriados para armazenar e transportar os resíduos, sistemas de injeção para queima do resíduo e unidades de medição e controle dos níveis de poluição nos gases liberados durante a queima. Os resíduos têm de chegar à unidade fabril com uma composição conhecida e com uma uniformidade em composição e granulometria especificada, processo executado pelas plantas de blendagem. Por conseguinte, às modificações efetuadas no interior da unidade fabril, deve ser acrescentada a necessidade de instalações, normalmente externas, de recepção, filtragem, análise e acondicionamento do resíduo. De qualquer modo o capital específico investido para a destruição de resíduos perigosos numa unidade cimenteira é aproximadamente um quarto do necessário para implementar o tratamento de resíduos perigosos numa incineradora dedicada (Degré, 1996).

Durante a queima de qualquer material orgânico há necessariamente a produção e emissão de dioxinas/furanos, desde que coexistam no processo de queima átomos de cloro e/ou flúor. Tem existido ao longo dos últimos 15 anos muita discussão sobre a importância relativa da produção de dioxinas por cimenteiras durante o coprocessamento de resíduos perigosos. Tem também havido um aumento rápido do conhecimento sobre este problema e atualmente há muito mais informações e certezas do que mesmo no passado recente.

A legislação Norte Americana e todos os documentos técnicos de apoio, sobre a queima de resíduos perigosos, conclui com base em dezenas de estudos efetuados ao longo dos anos anteriores que a emissão de dioxinas pelas cimenteiras é estatisticamente independente do coprocessamento de resíduos perigosos e que por conseguinte as emissões de dioxinas/furanos são as mesmas encontradas em fornos de cimento que coprocessam ou não resíduos industriais (DEGRÉ, 1996).

As medições efetuadas na indústria cimenteira européia apontam na mesma direção, mostrando ainda que as cimenteiras Europeias têm melhores *performances* que as norte americanas na emissão de dioxinas/furanos (SCHNEIDER, 1998).

Há muitos fatores potenciais que influenciam o nível de emissões de dioxinas/furanos durante o processo de coprocessamento de resíduos perigosos em fornos de cimento. Medições efetuadas sob controle da U. S. Environmental Protection Agency (USEPA) em cimenteiras que coprocessam resíduos perigosos mostraram que, do mesmo modo que para cimenteiras com combustível normal, os níveis de dioxinas/furanos nos gases de escape antes de se atingir o sistema de despoeiramento são muito baixas e que as dioxinas/furanos emitidas pela chaminé são produzidas principalmente no despoeirador (USEPA, 1998).

As emissões de NO_x (Óxidos de Nitrogênio) num forno de cimento são dependentes principalmente da temperatura da chama. Assim o coprocessamento de resíduos perigosos não introduz qualquer aumento das emissões deste poluente. Se o resíduo for aquoso haverá uma diminuição da temperatura máxima da chama, causando mesmo uma diminuição nas emissões dos óxidos de azoto.

Devido às características de temperatura e tempo de residência as concentrações de compostos orgânicos voláteis nos gases de escape são também bastante baixas, se houver o cuidado de se efetuar a queima no local apropriado e com as condições de combustão convenientes. Os níveis de carbono orgânico volátil (VOC), presentes nos gases da chaminé resultam muito mais da evaporação de contaminantes orgânicos da matéria prima do que da ineficácia de queima dos resíduos, ou combustível. Este fato põe alguns problemas na avaliação das condições de queima durante o processo de combustão, já que os níveis de VOC na chaminé não podem ser usados como referência total para se avaliar a eficiência da combustão. Assim se os níveis de VOC forem muito baixos a combustão deu-se de uma forma eficiente.

CAPITULO 5

METODOLOGIA

5.1 INTRODUÇÃO

Esta pesquisa busca propor uma alternativa de destinação de resíduos sólidos oriundos de curtume, mais especificadamente resíduos contaminados com cromo, utilizando a técnica de coprocessamento em fornos de fabricação de cimento.

Devido a particularidade envolvida neste resíduo, buscamos verificar a viabilidade de coprocessamento dos resíduos contaminados com cromo e seu comportamento durante a exposição a altas temperaturas, ou seja, a verificação da emissão de cromo hexavalente durante o possível tratamento, acusando desta forma a viabilidade ou não do coprocessamento como alternativa segura de destinação.

5.2 SELEÇÃO DE AMOSTRAS ORIUNDAS DO CURTUME

Para a realização de análises laboratoriais, buscou-se em um curtume com grande representação no cenário nacional, dois tipos de amostras sólidas (resíduo contaminado com cromo) que são apontados devido a grande geração durante o processo de beneficiamento do couro, que são:

- Tiras de Couro - Sobras geradas durante o acabamento do couro;
- Rebarbas dos fulões - Pequenos novelos de couro gerado durante o curtimento com cromo nos fulões;

Devido a uniformidade do processo de beneficiamento do couro, as amostras não foram colhidas em conformidade com a NBR 10.007, que rege condicionantes específicas para amostragem.

Podemos observar nas figuras abaixo as amostras analisadas durante o estudo.



Figura 5.1: Amostras de tira de couro, devidamente preparadas para análise laboratorial.



Figura 5.2: Amostras oriunda dos fulões, denominadas neste trabalho como “rebarba dos fulões”, devidamente preparadas para análises laboratoriais.

5.3 SELEÇÃO DA AMOSTRA EM ESCALA INDUSTRIAL APÓS FORMULAÇÃO DO LOTE DE BLENDING

Para realização do teste em larga escala, foi recebido em uma unidade de tratamento de resíduos, ou seja, uma planta de blendagem, uma quantidade de aproximadamente 20 (vinte) toneladas de resíduos de tiras de couro e rebarbas de fulões, para que fosse feita a composição química e física destes resíduos, com o intuito de utilizá-lo durante a formulação de um lote de blending (lote com vários tipos de resíduos industriais com o intuito de aproveitamento energético durante a fabricação de cimento). Sendo este quantitativo diluído em um lote de 200 toneladas de outros resíduos que não continham em sua composição cromo.

Podemos observar na figura abaixo o processo de descaracterização e trituração dos resíduos “tiras de couro” e “rebarbas de fulões”. Neste processo foi utilizado um

tritador TBS 500 x 850 com dois motores de 20 e 30 HP, com um conjunto de 19 facas e contra-facas, fabricante BRUNO EQUIPAMENTOS[®].



Figura 5.3: Processo de trituração dos resíduos utilizados durante o experimento, onde os resíduos tiveram sua granulometria reduzida para ser incorporado ao lote de blending.

Após a trituração das 20 toneladas dos resíduos de “tira de couro” e “rebarba dos fulões”, os mesmos foram incorporados em um lote de aproximadamente 200 toneladas de outros resíduos industriais, tais como: borra de petróleo, borra de tinta, epi's, solo contaminado, etc... com o intuito de formular um lote de blending (combustível alternativo utilizado durante a fabricação de cimento). Podemos observar na figura abaixo o lote formulado e pronto para a destruição térmica nos fornos de fabricação de cimento.



Figura 5.4: Lote de blending devidamente formulado, onde os resíduos de “tira de couro” e “rebarba de fulões” já se encontram devidamente incorporados.

5.4 SIMULADOR DE FORNO PARA COPROCESSAMENTO – DESTRUIÇÃO TÉRMICA

Durante o trabalho, foi necessário o desenvolvimento de um forno em escala piloto que pudesse simular o comportamento do resíduo durante a destruição térmica, principalmente a composição química dos gases gerados durante a combustão. O referido forno foi calibrado com uma temperatura constante a 1.000 °C, para o processo de captação dos gases emitidos durante a combustão, utilizou-se um compressor com vazão constante, com o intuito de arrastar as emissões gasosas durante a queima e conseqüentemente captada por soluções ácidas, básicas e neutras.

Podemos observar nas figuras abaixo o protótipo em escala piloto, para a queima do resíduo e captação dos gases.



Figura 5.5: Projeto piloto para a destruição térmica dos resíduos. **A)** Compressor para o arraste dos gases gerados durante a combustão no interior do forno; **B)** Forno adaptado para a combustão a 1.000 °C; **C)** Captação dos gases.

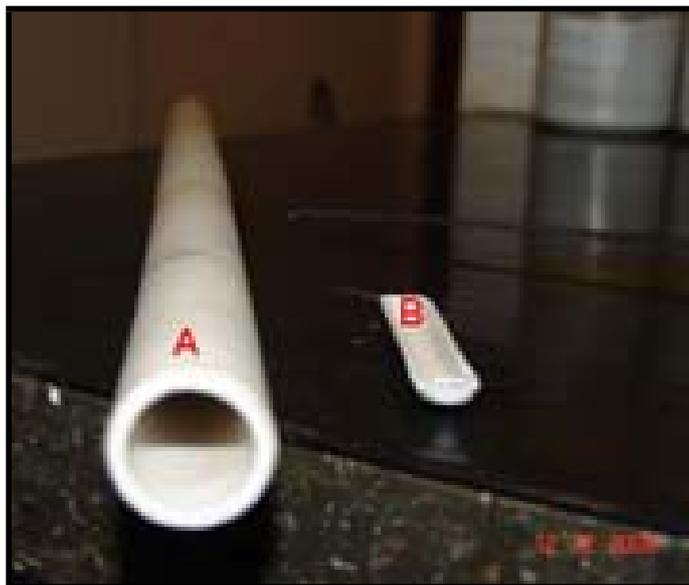


Figura 5.6: Câmara de combustão feita de porcelana (resistente a altas temperaturas). **A)** Câmara onde foram queimados os resíduos no seu interior; **B)** Barca de porcelana onde foram acondicionados os resíduos durante a queima no interior da câmara.



Figura 5.7: Demonstração da introdução da barca no interior da câmara. Lembrando que o conjunto sofria o aquecimento controlado graças ao forno.



Figura 5.8: Visualização da câmara aquecida pelo forno, onde as amostras de resíduos foram analisadas. **A)** Câmara de porcelana aquecida a 1.000 °C; **B)** Material emborrachado usado para evitar a saída de gases durante a combustão, podemos observar também uma tubulação em seu centro onde foi injetado ar graças ao compressor, onde os gases gerados durante a combustão do resíduo eram arrastados para o sentido oposto da tubulação, com o intuito de captação dos mesmos.



Figura 5.9: Visualização do conjunto em funcionamento, onde podemos observar: **A)** Câmara aquecida a 1.000 °C devidamente tampada com lacre emborrachado e injeção de ar para arraste dos gases gerados no interior onde os resíduos sofriam a combustão; **B)** Os gases arrastados do interior do forno são captados pela parte oposta a alimentação de ar, onde os gases eram recolhidos em soluções ácidas, básicas e neutras, onde podemos observar as bolhas na parte inferior do recipiente de captação.



Figura 5.10: Soluções para captação dos gases oriundos do processo de combustão dos resíduos, foram utilizadas três soluções, sendo: uma ácida (ácido clorídrico 0,1 Mol/L); básica (hidróxido de sódio 0,1 Mol/L) e neutra com água deionizada ajustando para o pH 7.

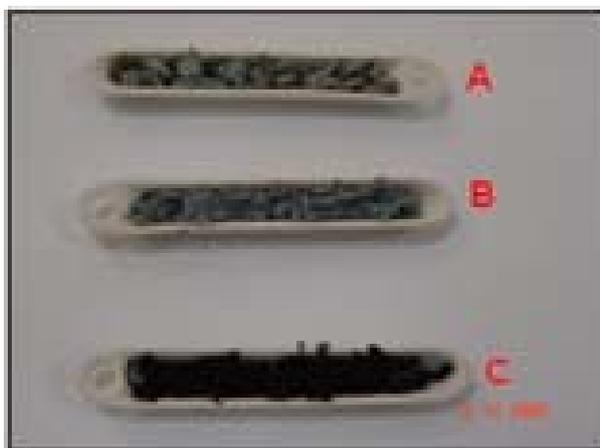


Figura 5.11: Amostras devidamente pesadas em barcas de porcelana antes de serem introduzidas na câmara de combustão: **A)** Amostra de tiras de couro; **B)** Amostras de rebarba de fulões; **C)** Amostra de lote de blending preparado com 20 toneladas dos dois resíduos mencionados anteriormente.

5.4.1 EXPERIMENTO REALIZADO COM O PROTÓTIPO DO FORNO (Escala Laboratorial)

O experimento proposto envolvendo o coprocessamento foi avaliado em um sistema piloto desenvolvido no Laboratório de Ciências Analíticas (LCA) do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás e Furnas Centrais Elétricas. O sistema consiste em uma forno com uma câmara de combustão devidamente lacrada, onde sofrerá arraste dos gases gerados durante a combustão dos resíduos de “Tiras de Couro”, “Rebarba de Fulões” e “Lote de Blending Formulado em Escala Industrial” resíduos estes contaminados com

cromo onde foram submetidos a destruição térmica (1.000 °C). Os gases foram recolhidos através de uma tubulação e levados a frascos coletores que irão reter o cromo volatilizado em soluções ácidas, básicas e neutras.

Nas figuras abaixo, podemos observar de forma mais clara o processo de combustão dos resíduos e a captação dos gases gerados durante sua queima.



Figura 5.12: Processo de pesagem das amostras durante o experimento laboratorial.



Figura 5.13: Podemos observar: **A)** Introdução de amostra na câmara de combustão devidamente aquecida a 1.000 °C, sendo introduzida as amostras de: “Tiras de Couro, Rebarba de Fulões e Lote de Blending; sendo desta forma introduzida uma amostra de cada vez sendo os gases captados por meio de soluções ácidas, básicas e neutras. **B)** Após a introdução da amostra o sistema era lacrado para evitar extravasamento dos gases produzidos durante a combustão, neste mesmo momento o ar de arraste era acionado com o intuito de captação dos gases da parte posterior do forno.



Figura 5.14: Nesta imagem podemos observar de maneira mais clara a parte posterior do forno, ou seja, as amostras eram alimentadas pela parte frontal onde existia a alimentação do ar de arraste dos gases oriundo do processo de combustão, nesta imagem podemos observar o local de saída dos gases, onde: **A)** Tubulação usada para saída dos gases durante a queima; **B)** Local onde a câmara de combustão atravessava o forno, em baixo (dois orifícios menores) localização das resistências que mantinham o sistema a 1.000 °C constantemente durante o experimento.



Figura 5.15: Processo de captação dos gases oriundos da combustão no interior do forno, lembrando que para cada tipo de amostra foram utilizadas soluções ácidas, básicas e neutras para a captação dos gases.

5.5 TECNICAS ANALITICAS UTILIZADAS PARA QUANTIFICAR O TEOR DE CROMO NAS AMOSTRAS SÓLIDAS E DAS SOLUÇÕES DE CAPTAÇÃO DOS GASES

5.5.1 PRINCIPIOS DA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A técnica de espectroscopia de absorção atômica, foi utilizada neste trabalho para quantificar o teor de cromo total nas amostras de resíduos: “Tiras de Couro”, “Rebarba de Fulões”; “Lote de Blending” e as soluções utilizadas para captação dos gases no processo de combustão. O método baseia-se na absorção da energia radiante pelas espécies atômicas

neutras, não-excitadas, em estado gasoso. Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado por uma série de estreitas raias características devidas a transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos (CRESSER, 1995).

A maioria dessas transições corresponde a comprimentos de ondas nas regiões ultravioleta e visível. Uma certa espécie atômica, neutra e no estado fundamental, é capaz de absorver radiações de comprimentos de onda iguais aos das radiações que ela, quando excitada, é capaz de emitir (EBDON *et al.*, 1998).

Na absorção atômica, o elemento a determinar é levado à condição de uma dispersão atômica gasosa através da qual se faz passar, então, o feixe de radiação de uma fonte apropriada. O processo usual consiste em introduzir a solução da amostra, na forma de um aerossol, em uma chama apropriada. A chama cumpre, assim, a função da célula na absorciometria convencional. A extensão da absorção, que se processa a custa de transições eletrônicas do estado fundamental a um estado energético mais alto, é uma medida da população de átomos do elemento responsável presente na chama e, portanto, da concentração do elemento na amostra (CRESSER, 1995).

A espectrofotometria de absorção atômica oferece uma série de vantagens sobre a espectroscopia de chama. Uma delas relaciona-se com o fato de o número de átomos no estado fundamental ser várias ordens de grandeza maior do que o número de átomos excitados; daí resulta uma sensibilidade muito maior para a técnica da absorção atômica (KIRKBRIGHT; SARGENT, 1997). Pode-se observar na Figura 5.16 os componentes fundamentais de um espectrofotômetro de absorção atômica.

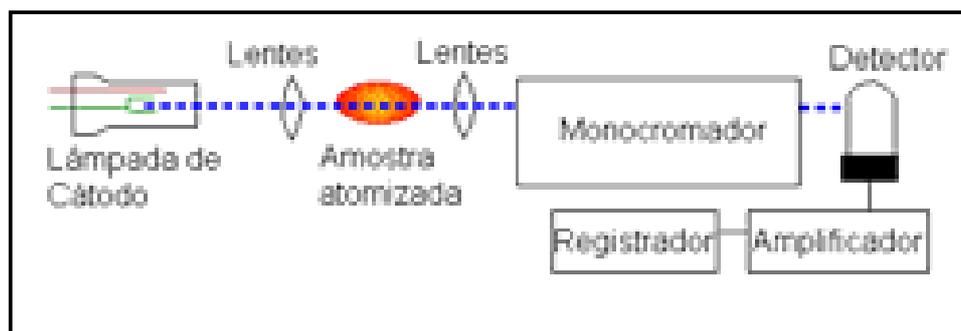


Figura 5.16: Componentes fundamentais de um espectrofotômetro de absorção atômica.

Para qualquer um dos métodos baseados em espectroscopia de chama, onde a amostra é uma solução líquida, deve-se encontrar um meio para introduzir o líquido em uma forma finamente dividida na chama. A obtenção de uma chama conveniente, tanto para absorção atômica quanto para emissão irá depender então de um bom maçarico (STANDARD METHODS, 1995).

O maçarico de queima total concentra a chama em uma pequena área, o que é vantagem na emissão, onde deve focalizar uma máxima quantidade de luz no detector ou no monocromatizador. Ele é um queimador seguro para se operar, não está sujeito a retrocesso explosivo (STANDARD METHODS, 1995).

5.5.2 DETERMINAÇÃO DE CROMO

Todas as determinações de cromo foram feitas no Laboratório de Ciências Analíticas do Instituto de Químico da Universidade Federal de Goiás e em alguns casos por laboratórios externos. Nas determinações quantitativas de cromo, foi utilizado o equipamento de absorção atômica Perkin-Elmer Analyst 400 com atomização por chama utilizando gases de ar/acetileno, sendo utilizada uma lâmpada de cátodo oco Hitachi específica para o elemento cromo comprimento de onda de 357,9 nm com corrente de 7 mA. A calibração externa para o monitoramento da sensibilidade do espectrofotômetro de absorção atômica de chama foram feitas constantemente, com soluções padronizadas nas concentrações específicas segundo recomendações do fabricante. Foram otimizadas periodicamente a altura do queimador, taxa de aspiração, com lavagens periódicas utilizando detergente neutro do sistema de nebulização.

Foram construídas curvas de calibração com concentração de cromo variando de 0,05 a 15,0 mgL⁻¹. A solução padrão estoque a 100 ppm de Cr(VI) a partir do dicromato de potássio, será preparada pesando 0,2830 g de K₂Cr₂O₇ e diluindo para 1.000 mL com água destilada, caso apresente concentrações representativas de cromo total para viabilidade da análise de cromo hexavalente.

CAPITULO 6

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

6.1 INTRODUÇÃO

Nesta etapa serão apresentados os resultados dos ensaios laboratoriais, ou seja, análise quantitativa e qualitativa dos resíduos contaminados com cromo oriundo de curtumes, bem como o processo de destruição térmica destes resíduos e do lote de blending produzido em escala industrial.

Estas análises têm o propósito de avaliar o comportamento dos resíduos a altas temperaturas podendo desta forma viabilizar mais uma alternativa de destinação deste tipo de resíduo por meio da técnica de coprocessamento.

6.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS RESÍDUOS DE CURTUME

Nas tabelas abaixo podemos observar os resultados laboratoriais dos resíduos de curtume e os parâmetros aceitáveis para coprocessamento, conforme resolução CONAMA 264 de 1999 (coprocessamento de resíduos em fornos de cimento).

Tabela 6.1: Caracterização química do resíduo “Tiras de Couro” comparado com os parâmetros limitantes para coprocessamento.

RESÍDUO “TIRAS DE COURO”		
Parâmetro Químico	Resultado Laboratorial	Limite p/ Coprocessamento
Poder Calorífico	4.137 Kcal/Kg	> 3.000 Kcal/Kg *
Cloreto	2,39 %	0,3 % *
Fluoreto	0,019 %	0,3 % *
Trióxido de Enxofre	6,20 %	3 % *
Umidade	35,1 %	20 % *
Teor de Cinzas	10,97 %	40 % *
Teor de Cromo	1,18 %	< 2 % *

* Limites adotados pela fábrica dos lotes recebidos, com o intuito de atender aos limites exigidos na CONAMA 264/99 em emissões atmosféricas.

Tabela 6.2: Caracterização química do resíduo “rebarba de fulões” comparado com os parâmetros limitantes para coprocessamento.

RESÍDUO “REBARBA DE FULÕES”		
Parâmetro Químico	Resultado Laboratorial	Limite p/ Coprocessamento
<i>Poder Calorífico</i>	1.965 Kcal/Kg	> 3.000 Kcal/Kg *
<i>Cloreto</i>	7,43 %	0,3 % *
<i>Fluoreto</i>	0,018 %	0,3 % *
<i>Trióxido de Enxofre</i>	5,08 %	3 % *
<i>Umidade</i>	37 %	20 % *
<i>Teor de Cinzas</i>	27,81 %	40 % *
<i>Teor de Cromo</i>	1,15 %	< 2 % *

* Limites adotados pela fábrica dos lotes recebidos, com o intuito de atender aos limites exigidos na CONAMA 264/99 em emissões atmosféricas.

Apesar de alguns parâmetros laboratoriais apresentar um quantitativo superior ao limite para coprocessamento, um dado que chama bastante atenção é o poder calorífico que estes resíduos possuem, ou seja, trata-se de um ótimo combustível para o processo produtivo do cimento como um possível combustível alternativo após preparação. Para os parâmetros que apresentaram um quantitativo superior aos limites pré-estabelecidos, operacionalmente é fácil contornar esta situação, sendo necessário apenas um controle mais rigoroso na formulação dos lotes de blendings para que o produto final não ultrapasse os parâmetros pré-estabelecidos, ou seja, misturando com outros resíduos que tenham a capacidade de diluir os referidos parâmetros.

6.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO LOTE DE BLENDING

Na tabela abaixo podemos observar os resultados laboratoriais do lote de blending formulado em escala industrial com 20 toneladas de resíduos de “tiras de couro” e “rebarba de fulões” em um lote de aproximadamente 200 toneladas de outros resíduos industriais isentos de cromo, tais como: borra de petróleo, borra de tinta, equipamento de proteção individual (EPI's) contaminados, solo contaminado, etc... Com o intuito de formular um lote de blending (combustível alternativo utilizado durante a fabricação de cimento).

Tabela 6.3: Caracterização química do resíduo “Lote de Blending” comparado com os parâmetros limitantes para coprocessamento.

RESÍDUO DE “LOTE DE BLENDING”		
Parâmetro Químico	Resultado Laboratorial	Limite p/ Coprocessamento
Poder Calorífico	4.090 Kcal/Kg	> 3.000 Kcal/Kg *
Cloreto	0,007 %	0,3 % *
Fluoreto	0,02 %	0,3 % *
Trióxido de Enxofre	1,14 %	3 % *
Umidade	20,07 %	20 % *
Teor de Cinzas	38,99 %	40 % *
Teor de Cromo	0,02 %	< 2 % *

* Limites adotados pela fábrica dos lotes recebidos, com o intuito de atender aos limites exigidos na CONAMA 264/99 em emissões atmosféricas.

Após a preparação do lote com as 20 toneladas de resíduos de “tiras de couro” e “rebarba de fulões” num lote de aproximadamente 200 toneladas de outros tipos de resíduos industriais, podemos observar que a formulação do lote preencheu todos os parâmetros pré-estabelecidos para recebimento do lote em conformidade com as exigências da fábrica de cimento, sendo desta forma um resíduo aprovado como combustível alternativo, desde que haja um controle de dosagem de maneira responsável e controlada. Um ponto a ser observado é a elevação do poder calorífico do lote, ou seja, contribuindo desta forma com a elevação energética do lote.

6.4 TEOR DE CROMO NAS SOLUÇÕES DE CAPTAÇÃO DE GASES ORIUNDOS DA COMBUSTÃO

Durante o processo de combustão em escala laboratorial, os gases foram captados em soluções, conforme descrito anteriormente, onde foram extraídos os seguintes resultados, conforme as tabelas abaixo:

Tabela 6.4: Dados obtidos do processo de captação dos gases oriundos da combustão dos resíduos na câmara de combustão do protótipo instalado em escala laboratorial, absorção dos gases em solução ácida.

	Solução Ácida (Acido Clorídrico 0,1 M)		
	Tira de Couro	Rebarba de Fulões	Lote de Blending
Identificação do Balão	Balão 01	Balão 02	Balão 03
Tara da Barca (gr)	8,2930	8,2673	8,0480
Peso da Amostra (gr)	1,0102	1,0670	1,0004
Peso do Conjunto após Calcinação (gr)	8,3566	8,4282	8,2191
Peso da Amostra após Calcinação (gr)	0,0636	0,1609	0,1711
TEOR DE CROMO TOTAL (%)	0,01	0,01	0,01

Tabela 6.5: Dados obtidos do processo de captação dos gases oriundos da combustão dos resíduos na câmara de combustão do protótipo instalado em escala laboratorial, absorção dos gases em solução básica.

	Solução Básica (Hidróxido de Sódio 0,1 M)		
	Tira de Couro	Rebarba de Fulões	Lote de Blending
Identificação do Balão	Balão 04	Balão 05	Balão 06
Tara da Barca (gr)	8,4432	8,7045	8,1644
Peso da Amostra (gr)	1,0015	1,0478	1,0334
Peso do Conjunto após Calcinação (gr)	8,5182	8,8929	8,362
Peso da Amostra após Calcinação (gr)	0,0750	0,1884	0,1976
TEOR DE CROMO TOTAL (%)	0,02	0,01	0,01

Tabela 6.6: Dados obtidos do processo de captação dos gases oriundos da combustão dos resíduos na câmara de combustão do protótipo instalado em escala laboratorial, absorção dos gases em solução neutra.

	Solução Neutra (Água Deionizada)		
	Tira de Couro	Rebarba de Fulões	Lote de Blending
Identificação do Balão	Balão 07	Balão 08	Balão 09
Tara da Barca (gr)	8,3365	8,3365	8,6075
Peso da Amostra (gr)	1,0052	1,0584	1,0193
Peso do Conjunto após Calcinação (gr)	8,4054	8,5160	8,8004
Peso da Amostra após Calcinação (gr)	0,0689	0,1795	0,1929
TEOR DE CROMO TOTAL (%)	0,01	0,01	0,01

Podemos observar nas tabelas acima, uma uniformidade durante a combustão dos resíduos, onde podemos observar que a média de cromo total arrastado durante a queima dos resíduos de “tiras de couro”, “rebarba de fulões” e “lote de blending” foram bem baixas mesmo com a alternância de soluções de captação. Podemos entender desta forma que o teor de cromo emitido na forma de gás é bem baixa, onde não foi necessário a análise de cromo hexavalente.

6.5 RESULTADO DA ANÁLISE ANUAL DAS EMISSÕES ATMOSFÉRICAS EMITIDAS PELA CHAMINÉ DA FÁBRICA DE CIMENTO

Na tabela abaixo podemos observar alguns dos resultados obtidos com a análise anual das emissões atmosféricas da chaminé do forno, onde são processados resíduos industriais por meio de coprocessamento em uma fábrica cimenteira que dispõe esta tecnologia no estado de Goiás. Estas análises foram feitas durante o período de 03 a 06 de novembro de 2008 onde foram processados os resíduos de curtume exatamente no mesmo período.

Tabela 6.7: Resultados obtidos com as análises das emissões atmosféricas da fábrica de cimento durante o período que queima do lote de blending que continha em sua composição os resíduos de tiras de couro e rebarba de fúlões. Obs.: As unidades adotadas são as utilizadas na Resolução Conama 264/99.

Parâmetros	Unidade	1º Coleta	2º Coleta	3º Coleta	Limite Máximo conforme CONAMA 264/99 e 316/02
Ácido Clorídrico	kg/h	0,18	0,191	0,125	1,8
Ácido Fluorídrico	mg/Nm ³	0,093	0,051	0,073	5 (*)
Material Particulado	mg/Nm ³	75	66,6	63,7	70 (**)
Mercúrio	mg/Nm ³	< 0,005	< 0,0049	< 0,0049	0,05 (*)
Chumbo	mg/Nm ³	< 0,0021	< 0,0021	< 0,002	0,35 (*)
Cádmio	mg/Nm ³	< 0,0021	< 0,0021	< 0,002	0,10 (*)
Tálio	mg/Nm ³	< 0,0021	< 0,0021	< 0,002	0,10 (*)
(As + Be + Co + Ni + Se + Te)	mg/Nm ³	< 0,013	< 0,013	< 0,012	1,4 (*)
(As + Be + Co + Ni + Se + Te + Cr + Cu + Mn + Pb + Sb + Sn + Zn)	mg/Nm ³	0,051	0,073	0,074	7 (*)
Dioxinas e Furanos	ng/Nm ³	< 0,0077	< 0,0078	< 0,0073	0,5 (*)

(*) = Concentração corrigida a 7% de O₂ (Base Seca).

(**) = Concentração corrigida a 11% de O₂ (Base Seca).

Obs₁.: Tabela comparativa baseada na resolução CONAMA n°. 264, de 26 de agosto de 1999.

Obs₂.: Limites de dioxinas e furanos foi baseado na resolução CONAMA n° 316, de 29 de outubro de 2002.

CAPITULO 7

CONCLUSÕES

Neste capítulo são apresentadas às conclusões obtidas nesta pesquisa com base nas análises dos resultados dos ensaios laboratoriais e de escala industrial, bem como a viabilidade operacional e técnica de destinação dos resíduos denominados “tiras de couro” e “rebarba de fulões” por meio da técnica de coprocessamento em fornos de fabricação de cimento, como combustíveis alternativos.

ANALISES LABORATORIAIS

Muito embora as experiências tenham mostrado que o uso de resíduos de curtume contaminados com cromo, mais especificamente resíduos denominados neste trabalho como “tiras de couro” e “rebarba de fulões”, tenham apresentado bons resultados para a destinação por meio de coprocessamento em fornos de fabricação de cimento, a classificação e dosagem destes resíduos nos lotes de blending (mistura de vários resíduos), devem ser de suma importância para a viabilidade do método. Neste contexto teremos mais uma alternativa de destinação de resíduos contaminados com cromo de forma segura e sustentável.

Podemos também concluir que o protótipo montado tem grande relevância para futuros experimentos, onde podemos prever o comportamento de vários outros resíduos durante a combustão e captar os gases gerados de forma constante e segura. Uma outra possibilidade que o protótipo nos traz, é a viabilidade de conectá-lo a outros equipamentos analíticos para monitoramento em fluxo contínuo aumentando desta forma o poder de controle e monitoramento durante a combustão.

A dosagem de 20 toneladas de resíduos contaminados com cromo com os teores dos resíduos estudados neste trabalho em um lote de 200 toneladas de outros tipos de resíduos isentos de cromo, demonstraram um bom fator de diluição não trazendo nenhum perigo para o processo de destruição térmica nos fornos da cimenteira, sendo desta forma uma incorporação

segura e conseqüentemente aumentando o poder calorífico do lote de blending, trazendo desta forma benefícios para o processo produtivo do cimento.

ESCALA INDUSTRIAL DE INCORPORAÇÃO DO RESÍDUO DE CURTUME

Durante o processo trituração dos resíduos de “tiras de couro” e “rebarba de fulões”, não foram apresentados nenhuma dificuldade operacional conforme os equipamentos utilizados na planta de beneficiamento do resíduo (blendeira).

A única ressalva feita pela equipe operacional é o elevado odor característico deste resíduo, podendo o mesmo ser minimizado com cal, sem prejudicar nenhuma outra fase operacional.

Após a incorporação do resíduo no lote de blending, o poder calorífico teve um salto bastante significativo, sendo desta forma comprovada seu caráter combustível para o processo produtivo do cimento.

SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Realização continuada de novos ensaios para comparação. Desta forma, poderá haver acompanhamento das condições químicas através da conseqüente aferição, ou não, dos resultados apresentados neste trabalho;
- Realização de experimentos pilotos para outros resíduos industriais, com o uso do protótipo desenvolvido neste trabalho, sendo uma ótima ferramenta para outros estudos de viabilidade técnica de coprocessamento de resíduos;
- Acoplar outros equipamentos analíticos na saída da câmara de combustão para monitoramento de outros componentes químicos pertinentes durante a combustão dos resíduos industriais;
- Desenvolvimento de estudos com atmosferas específicas durante a queima dos resíduos industriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 9895. **Solo – Índice de superfície Califórnia**. Rio de Janeiro, 1987.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10004. **Resíduos Sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, 2004.

ABRAFATI. Disponível em: <<http://www.abrafati.com.br>> Acessado em: 5 de novembro de 2007.

AJMAL, M.; RAO, R.A.K.; SIDDIQUI, B.A.. **Studies on removal and recovery of Cr(VI) from electroplating wastes, wat. Res.** Elsevier science Ltd., Vol. 30, nº6, Grã Bretanha, 1996.

AQUIM, P.M.; GUTERRES, M.S.; TESSARRO, I. **Industria de couro – Relação pele, produtos químicos e água nos processos de ribeira e curtimento**. XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Curitiba, 2004.

AWAZU, L. **Resíduos industriais - as soluções existem. Por que o problema persiste?** In. ALVES, F. **O preço dos resíduos - estocagem**. *Revista de Saneamento Ambiental*. São Paulo, Ano VII, n. 46, p.20, jul/ago. 1997.

ALVES, Francisco. **O preço dos resíduos**. *Saneamento Ambiental*. São Paulo: n. 46, p.5, jul/ago, 1997.

BRITO, A.L.F.; MUNIZ, A.C.S.; LOPES, W.S.; LEITE, V.D.. **Processo de co-disposição de resíduos sólidos industriais de curtume**. Artigo técnico. Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, 2002.

BRAILE, Pedro Marcio. **Manual de tratamento de águas residuária industriais**. CETESB - São Paulo, 1979.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A.. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo. CETESB, 1993.

BORGES, J.D.. **Efeitos do lodo de curtume nas culturas de milho e do capim braquiário. Cultivo de marandu em latossolo vermelho amarelo. Tese de doutorado em agronomia**. Universidade Federal de Goiás. Escola de Agronomia e engenharia de alimentos. Goiânia, Goiás, 2003.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Balanco Energético Nacional – BEN 1996** [Ano base 1995]. Brasília: Departamento Nacional de Desenvolvimento Energético. 1996.

CANALI, S.; TITTARELLI, F.; SEQUI, P.. **Chomium Environmental Issues**. Milano, 1996.

CLÁUDIO, Jair Rosa . **Resíduos sólidos industriais**. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE GERENCIAMENTO AMBIENTAL NA INDÚSTRIA. 1993, São Paulo. *Anais*. São Paulo: Signus, 1993, p.217-229.

CLASS, I.C.; MAIA, R.A.M..**Manual prático de resíduos industriais de curtumes**. Porto Alegre: SENAI, 1994.

CRESSER, M.S.. **Flame spectrometry in environment chemical analisys: a pratical guide**, Royal society of chemistry. Cambridg, 1995.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMNETO AMBIENTAL. **Resíduos de curtumes**. São Paulo: CETESB, 1980. 86p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMNETO AMBIENTAL. **Encapsulamento de resíduos industriais perigosos**. São Paulo : CETESB,1985.16p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMNETO AMBIENTAL. **Tratamento e disposição de resíduos perigosos de origem industrial**. São Paulo: CETESB, 1986. 42p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Brasília. 2002. **Resolução CONAMA 313**, de 29 de outubro de 2002, Dispõe sobre o inventário Nacional de Resíduos Sólidos industriais. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res02/res3132002.html>>. Acesso em: 26 fev. 2008.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Brasília. 1996. **Resolução CONAMA nº 23**, de 12 de dezembro de 1996, Dispõe sobre as definições e o tratamento a ser dado aos resíduos perigosos, conforme as normas adotadas pela Convenção da Basileia sobre o controle de Movimentos Transfronteiriços de Resíduos perigosos e seu Depósito. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res02/res0231996.html>>. Acesso em: 26 fev. 2008.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Brasília. 2002. **RESOLUÇÃO CONAMA nº 316**, de 29 de outubro de 2002. Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res02/res3162002.html>>. Acesso em: 26 fev. 2008.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Brasília. 1999. **RESOLUÇÃO CONAMA nº 264**, de 26 de agosto de 1999. dispõe sobre o Licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividades de coprocessamento de resíduos. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res02/res2641999.html>>. Acesso em: 20 jan. 2008.

CURTMASSA – Curtumes Machado SA.. **Projeto para obtenção de licença prévia da estação de tratamentos de efluentes do curtume Machado SA.** Sobral, 1987.

CASTILHO, D.D.. **Alterações químicas e biológicas devidas a adição de resíduos de curtume e de cromo hexavalente ao solo. Tese de doutorado em ciências do solo**. Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1998.

DEGRÉ J. P. **Waste Co-processing in Industry. Criteria's for an optimal waste management in the Cement Industry.** Holderbank, Corporate Industrial Ecology, Documento Interno, 1996.

DEMAJOROVIC, J. **A evolução dos modelos de gestão de resíduos sólidos e seus instrumentos.** Cadernos FUNDAP – Faculdade de Educação da Universidade de São Paulo, 2003.

EMPREGABRASIL. Disponível em: <<http://empregabrasil.org.br>>, **Projeto emprega Brasil.** Acessado em: 09/04/2008.

ECOBLENDING AMBIENTAL. Empresa de tratamento de resíduos industriais no estado de Goiás, onde adota a técnica de coprocessamento em fornos de cimenteira, 2009.

EURITS, **The incineration of hazardous waste. How to achieve high environmental protection in a free market contents;** European Union for Responsible Incineration and Treatment of Special Waste; Disponível em: <<http://www.eurits.org/reports/9702.htm>>. Acessado em: 02/04/2008.

EBDON, L.; EVANS, E.H.; FISHER, A.; HILL, S.J.. **An introduction to analytical atomic spectroscopy.** CHICHESTER, 1998.

ENCONTROS SOBRE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS, I., Porto Alegre, 1985. *Anais.* Porto Alegre, 1985.

FEIKES, L.. **Curtume e meio ambiente.** Revista do couro. Nº 67, 1989.

GAZETA MERCANTIL. 20/03/1993. **Meio Ambiente.** São Paulo, 1993.

GERMANN, H.P.. **Chrome tannage from the viewpoint of ecology.** JSLTC. United Kingdom, 1985.

HOLCIM. **Waste co-processing in Latin America.** Erika Guerra. November 2005.

HADJILIADIS, N.D.. **Cytotoxy, mutagenic and carcinogenic potential of heavy metals related to human environment.** Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands, 1996.

HAANDEL, A.C.V.. **Águas residuárias de curtume: Recuperação de materias primas e tratamento complementar.** AESA/DEC/CCT/PRAI/UFPB. Campina Grande, 1987.

HOINACKI, E.. **Peles e couros: Origem, Defeitos, Industrialização.** 2º Edição, SENAI. Porto Alegre-RS, 1989.

INETI – INSTITUTO NACIONAL DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA INDUSTRIAL. Departamento de materiais e tecnologia de produção. Guia Técnico. **Setor dos curtumes.** Lisboa, 2000.

IBAM – Instituto Brasileiro de Administração Municipal. Disponível em:
< <http://www.ibam.org.br/publicue/media/Boletim1a.pdf>>. Acessado em 25/07/2009.

JARDIM, W.F.. **Metais pesados, um dano irreparável**. Revista Brasileira de Tecnologia. Brasília, 1983.

KOTAS, J.; STASICKA, Z.. **Department of chemistry Inorganic**. Jagiellonian University. Ingardena, Poland, 1999.

KIRKBRIGHT, G.F.; SARGENT, M.. **Atomic absorption and fluorescence spectroscopy**. 2º Edition. Academic press. London, 1997.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, C.R.. **Fundamentos de química analítica** – Tradução da 8º Edição Norte Americana. Editora Thomson, São Paulo, 2006

LEÃO, M.M.D.; VIEIRA, M.R.. **Redução da carga poluidora gerada em curtumes através de melhorias no processo industrial**. Anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES. Foz do Iguaçu, 1997.

LEME, F.D.. **Engenharia de Saneamento Ambiental**. 2º Edição, livros técnicos e científicos. Editora SA. Rio de Janeiro, 1984.

LIMA, Luiz M. Queiroz. **Tratamento de resíduos sólidos industriais**. In: MANDELLI, Suzana Maria de C. *Tratamento de resíduos*. Caxias do Sul: Ed. do Autor, 1991, 291p.

LIMA, Luiz M. Queiroz. *Lixo : Tratamento e biorremediação*. 3ª ed. São Paulo: Hemus, 1995, 263p.

MAIOLI, P.; SILVA, A.. **Reaproveitamento dos banhos residuais do curtimento em sistema de circuito fechado**. Revista do couro ABQTIC, janeiro, 2000.

MCLAUGHLIN & THEIS. **The chemistry of leather manufacture**. Reinhold, 1945.

MOURA, Maria Carlenise Paiva de Alencar. **Otimização do processo de recuperação do cromo de efluentes de curtumes por micromulsões no extrator Morris**. Dissertação de mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de concentração: Pesquisa e desenvolvimento de tecnologias regionais. Brasil, Natal-RN, 1997.

MÁFIA DO LIXO. Disponível em: <<http://www.mafiadolixo.com>>, **Máfia do Lixo**. Acessado em: 09/10/2008.

MARK, H.F.; KIRK, R.E.; OTHMER, D.F.; OVERBEGER, C.G; SEABORG, G.T.. **Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology**. John Wiley & Sons, USA, 1985

MOMENTOAMBIENTAL. Disponível em: <<http://www.momentoambiental.com.br>>, **Momento Engenharia Ambiental**. Acessado em: 09/08/2008.

NIEBOER, E.; JUSYS, A.A.. **Biologic chemistry of chromium**. New York, 1988.

NBR ISO 14.001:2004 – Sistema de Gestão Ambiental.

O'DWYER, T.F.; HODNETT, B.K.. **Recovery of chromium from tannery effluents using a redox** – adsorption approach, J. Chem. Tech. Biotechnol, 1995.

PAULING, L.. **Química Geral**. Volume 02. 1ª Edição, Rio de Janeiro, 1972.

POHLAND, F. G.; GOULD, J. P. **Codisposal of Municipal Refuse and Industrial Waste Sludge in Landfills**. *Waster Science and Technology*, New York, v.18, n.12, p. 177-192, 1986.

PIMENTA, H. C.; MACEDO, S. L.; JUNIOR, S. M.. **Gestão de resíduos sólidos industriais: um estudo sobre a caracterização dos resíduos gerados em uma indústria de couros em Natal-RN**, XXIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Ouro Preto-MG, 2003.

QUINTANILHA, F. S. **Avaliação de utilização e desempenho de resíduos de construção e demolição em bases e sub-bases de pavimentos flexíveis**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Meio Ambiente, Universidade Federal de Goiás.

QUIMICAEDERIVADOS. Disponível em: <<http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd420/couro2.htm>>, Acessado em: 02/04/2008.

RAO, J.R.. **Recouping the wastewater: away forward for cleaner leather processing**. Journal of cleaner production, 2003.

RODRIGO, A.L.M.; ANGHINONI, M.J.. **Critérios técnicos para disposição no solo de resíduos sólidos de curtume**. Congresso da União Internacional dos químicos e técnicos da industria de couro. Porto Alegre, 1993.

ROMANO, J. **Resíduos Industriais - As Soluções Existem. Por que o Problema Persiste?** In. ALVES, F. **O preço dos resíduos - estocagem**. *Revista de Saneamento Ambiental*. São Paulo, Ano VII, n. 46, p.16-18, jul./ ago. 1997.

RAJAMANI, S.; SUTHATHRARAJAM, E.R.; RAGHAVAN, D.V.. **Common effluent treatment system form a cluster of tanneries in bangalore – An appropriate integrated approach**. 3º Conferencia Internacional Appropriate Waste Mgmt. Technologies for Developing Countries. Neeri, 1995.

SANTI, A.M.M.; FILHO, A.O.S.. **Resíduos renováveis e perigosos como combustíveis industriais. Estudo sobre a difícil sustentação ambiental na fabricação de cimento no Brasil, anos 1990**. VIII Congresso Brasileiro de energia. Rio de Janeiro, 1999.

SANTI, A.M.M; NEBRA, S.A.. **Fornos de cimento: Incineração de resíduos ou queima de combustíveis alternativos?**. VII Congresso Brasileiro de Energia. Anais, 1996.

SEVÁ, A.O.; PALITOT, S.P.. **Processo de Trabalho, risco industrial e crise. Os trabalhadores e a sustentabilidade da produção cimenteira**. V ENEGEP – Congresso Nacional de Engenharia da Produção. Florianópolis, 1985.

SIMAI – VI Feira e Seminário Internacional de Meio Ambiente Industrial. Coprocessamento – Sustentabilidade e Competitividade na Indústria de Cimento, 2004.

SIMAI – VII Feira e Seminário Internacional de Meio Ambiente Industrial. Coprocessamento – Sistema de Comando de Incidentes, 2005.

SNIC – Sindicato Nacional da Indústria de Cimento. Relatório Anual, 2004. Disponível em: <<http://www.snic.org.br>>. Acesso em: 07 de novembro de 2007.

SNIC – Sindicato Nacional da Indústria de Cimento. Revista do SNIC. Relatórios Anuais. Rio de Janeiro: SNIC. 1993.

SANTI, A.M.M. **Co-Incineração e co-processamento de resíduos industriais perigosos em fornos de clínquer: Investigação no maior pólo produtor de cimento do País, região metropolitana de Belo Horizonte-MG, sobre o risco ambiental e propostas para a segurança química**. Tese (doutorado). Universidade estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas, 2003.

SANTI, A. M. M.. **O Emprego de Resíduos como Combustíveis Complementares na Produção de Cimento na Perspectiva da Energia, da Sociedade e do Meio Ambiente. Estudo de caso: Minas Gerais no período 1980 – 1997**. Campinas-SP:. Tese (mestrado). Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. 1997.

SANTI, A.M.M.; CREMASCO, M.S.. **Combustíveis e riscos tecnológicos ambientais na fabricação de cimento: Avaliação contextualizada no município de Barroso, Minas Gerais**. III Encontro da ANPPAS. Brasília, 2006.

SANTI, A. M. M. ; SEVÁ F. A. O.. **Análise do emprego de resíduos como combustíveis complementares em indústrias de cimento no Sudeste do Brasil: Anos 1980-1990**. Congresso Brasileiro de Planejamento Energético, 1998. Anais. São Paulo – Brasil.

SHREVE, R.N; BRINK, J.A.. **Indústria de processos químicos**. 4º Edição. Tradução: Horácio Macedo, UFRJ, 1977.

Standard Methods for the Examination of water and wastewater, 19 th Edition. **Atomic Absorption Spectrometric Method**, 1995.

SOUZA, Eli Regina Barbosa; BORGES, J.D.; LEANDRO, W.M; JUNIOR, J.P.P.; OLIVEIRA, I.P.; XIMENES, P.A.; CARNEIRO, M.F.; BARROS, R.G. **Teores de metais**

tóxicos nas folas de plantas de milho fertilizadas com lodo de curtume. Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Goiás. Agência Goiana de desenvolvimento agrário e fundiário (Agência Rural). Goiânia, Goiás, 2005.

SNIC – **Sindicato Nacional da Indústria de Cimento.** Produção por grupos – ano 2006. Disponível em: <<http://www.snic.org.br>> Acessado em: 10/02/2007.

SCHALCH, V.; ALMEIDA, W. C de; GOMES, L.P. **Resíduos sólidos industriais.** In: **CURSO DE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS**, 1, São Paulo, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental: 1989. 227p.

SCHNEIDER M. **The Environmental Impact of Co-combustion in Cement Kilns.** Em **Proceedings of the Workshop on Co-incineration.** Editado por Langenkamp H., pag 186-203. Joint Research Centre, European Commission, 1998.

STOLLENWERK, K.G.; GROVE, D.B.. **Adsorption and desorption of hexavalente chromium in an alluvial aquifer near telluride.** Colorado, 1985.

THOMAS, L.C.; CHAMBERLIN, G.J.. **Colorimetric chemical analytical methods.** 9^o Edition. Salisbury, 1970.

TEIXEIRA, Cláudia Echevengua; LIMA , Luiz Mário Queiroz. **Ensaio de tratabilidade de resíduos sólidos industriais- areia fenólica via bio-degradação dos fenóis por fungos.** In: MANDELLI, Suzana Maria de C. *Tratamento de resíduos.* Ed. do Autor, 1991. 291p, cap.7. p.123-138.

UBIRAJARA A.O.MATTOS; FÁTIMA SUELI NETO RIBEIRO. **Co-processamento de resíduos químicos e o impacto na saúde do trabalhador e no meio ambiente: O caso da indústria de cimento de Cantagalo/RJ.** Universidade Estadual do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2003.

USEPA, “**Protocol for Conducting Environmental Compliance Audits of Hazardous Waste Generators under the Resource Conservation and Recovery Act**”, U. S. Environmental Protection Agency, Office of Enforcement and Compliance Assurance. 1998. Disponível em: <http://es.epa.gov/oeca/ccsmd/gen_pt11.html>.

ENEZIA, M.. Dipartimento di **Ingegneria e Tecnologie Agro Forestali.** Università Degli Studi di Palermo, Vialle Scienze, 2007.

WALSH, A.R.; O'HALLORAM, J.. **Chromium Specification in tannery Effluent.** II Specification in the effluent and in a receiving estuary. Elsevier Science Ltd., Vol. 30, nº 10. Grã Bretanha, 1996.

VISTO DO ORIENTADOR

Prof. Dr. Amarildo Otávio Martins
(Orientador)
PPGEMA - UFG