



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DAS CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA E AMBIENTE
MESTRADO PROFISSIONAL EM ENERGIA E AMBIENTE

WELKISON CHAVES CARVALHO

**GERENCIAMENTO SUSTENTÁVEL DAS CINZAS DA COMBUSTÃO DE
CARVÃO MINERAL: UM ESTUDO DE CASO DE UMA TERMOELÉTRICA EM
SÃO LUÍS-MA**

**São Luís/MA
2017**

WELKISON CHAVES CARVALHO

**GERENCIAMENTO SUSTENTÁVEL DAS CINZAS DA COMBUSTÃO DE
CARVÃO MINERAL: UM ESTUDO DE CASO DE UMA TERMOELÉTRICA EM
SÃO LUÍS-MA**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em
Energia e Ambiente da Universidade Federal do
Maranhão (UFMA) para obtenção do título de
Mestre.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Gilvanda Silva Nunes.
Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Nazaré do Socorro Lemos
Silva Vasconcelos.

**São Luís/ MA
2017**

WELKISON CHAVES CARVALHO

**GERENCIAMENTO SUSTENTÁVEL DAS CINZAS DA COMBUSTÃO DE
CARVÃO MINERAL: UM ESTUDO DE CASO DE UMA TERMOELÉTRICA EM
SÃO LUÍS-MA**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em
Energia e Ambiente da Universidade Federal do
Maranhão (UFMA) para obtenção do título de
Mestre.

Aprovada em: / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Gilvanda Silva Nunes (Orientadora)
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

Prof. Dr^a. Kiany Sirley Brandão Calvacante
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA)

Prof. Dr^a. Caritas de Jesus Silva Mendonça
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

Carvalho, Welkison Chaves.

Gerenciamento sustentável das cinzas da combustão de carvão mineral um estudo de caso de uma termoelétrica em São Luís-MA / Welkison Chaves Carvalho. - 2017.

81 f.

Coorientador(a): Nazaré do Socorro Lemos Silva Vasconcelos.

Orientador(a): Gilvanda Silva Nunes.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Energia e Ambiente/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2017.

1. Caracterização química. 2. Cinzas. 3. Dessulfurização. 4. Reaproveitamento. I. Nunes, Gilvanda Silva. II. Vasconcelos, Nazaré do Socorro Lemos Silva. III. Título.

A Deus, que me deu forças durante esta jornada.

Aos meus pais, protagonistas desta realização.

Aos meus amados filhos e esposa, Pedro Henrique, Pâmella e Samara.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade de estar vivo e com força para terminar essa jornada.

Ao PPGEA, em especial a Mônica da Universidade Federal do Maranhão, pela oportunidade de crescimento profissional e pessoal proferido pela Pós-graduação em Energia e Ambiente.

Agradeço a minha amada esposa e amados filhos que fazem parte de minha vida e que me viram viver intensamente a realização dessa Dissertação: Samara de Jesus, minha esposa; Pedro Henrique, meu filho e Pâmella, minha filha.

Aos meus pais, Raimundo Carmo Morais Carvalho (pedreiro) e Angela Maria Chaves Carvalho (costureira), por se doarem ao máximo nas suas profissões e nunca deixarem faltar as condições que nos possibilitaram a busca pelo conhecimento.

Às minhas irmãs, a doutoranda Wyllyane Rayana e Doutora a (Advogada) Rayze Carvalho, pela força moral e incentivo.

À Profa. Dra. Gilvanda Silva Nunes, pela competente orientação, atenção e disposição em compartilhar seus conhecimentos.

À Profa. Dra. Nazaré do Socorro Lemos Silva Vasconcelos, pela importante colaboração com suas ideias e sugestões.

Aos meus colegas de turma, especialmente Ribamar Santos, Saulo Agostini e Bruno Gerude, por compartilharem seus conhecimentos durante as diversas atividades desenvolvidas em sala, ao longo desses dois anos.

À Termelétrica de São Luís do Maranhão, em particular aos meus gestores Júlio Marcante (ex Diretor), Lino Valter (Gerente de Operação) e Jackson Gama (Coordenador de Operação), pela disponibilização das informações que proporcionaram a elaboração deste trabalho, e por garantirem minha presença neste curso de mestrado.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram na produção deste trabalho.

**“Tudo o que um sonho precisa para ser realizado é
alguém que acredite que ele possa ser realizado”.**

Roberto Shinyashiki

RESUMO

A cinza leve é um subproduto proveniente da combustão do carvão mineral que quando se tem um controle adequado de algumas variáveis no processo de dessulfurização, pode resultar em menores impactos e o reaproveitamento das cinzas. Este trabalho tem como objetivo promover o beneficiamento das cinzas leves geradas da queima de carvão mineral de uma termoeletrica de São Luís do Maranhão e estudar uma proposta de gerenciar, de forma sustentável esse resíduo, sustentada no tripé dos aspectos econômicos, ambientais e sociais. Assim, fez-se a otimização do processo de dessulfurização e posteriormente analisou-se qualitativa e quantitativamente os teores de perda ao fogo (incombustos), sulfito. Realizou-se também a análise mineralógica e classificação do resíduo gerados a partir da combustão e dessulfurização de carvões minerais de diferentes teores de enxofre e realizou-se ainda os estudos de cunho econômico e ambiental. Os resultados evidenciaram que após a otimização de algumas variáveis no processo de dessulfurização dos gases de combustão, tais como: concentração da solução de hidróxido de cálcio em 10%, vazão de dosagem de solução de hidróxido de cálcio em 3,0 m³/h, dosagem de cal virgem no sistema de dessulfurização em 0,3 ton/h e temperatura dos gases de exaustão na torre absorvedora na faixa entre 80°C a 110°C, a formação de cinzas leves apresentaram parâmetros aceitáveis quanto aos teores de sulfito (<5%) e perda ao fogo (<6%), além disso a análise mineralógica confirmou que as cinzas leves apresentam composições majoritariamente de óxidos de silício, alumínio e ferro, o que as caracteriza como materiais pozolânicos qualificados para utilização na indústria cimenteira. Os resultados dos estudos de ganho econômico mostraram reduções de custos de disposição desse resíduo na faixa de 18,5 maior que a própria receita proveniente da venda desse mesmo resíduo Os resultados de ganho ambiental mostraram também uma redução anual de 24.740,30 ton de CO₂ e uma redução anual do consumo de água bruta na faixa de 59.376,72 m³, em virtude do reaproveitamento das cinzas leves na incorporação do cimento no ano de 2016. Além de convergir para às diretrizes de atendimento à Política Nacional de Resíduos Sólidos.

Palavras-chave: Caracterização química. Reproveitamento. Cinzas. Dessulfurização.

ABSTRACT

The fly ash is a by-product from the combustion of coal which when it is an adequate control of some non-desulphurization process variables, can result in minor impacts and reuse of ash. The objective of this work is to promote the treatment of the fly ash generated by the burning of coal from a thermoelectric plant and to study a proposal to manage this residue in a sustainable way, based on the economic, environmental and social aspects. Thus, the optimization of the desulphurization process was carried out, and afterwards the qualitative and quantitative analysis of the losses of the fire (unbaked), sulfite, mineralogical analysis and classification of the residue generated by the combustion and desulphurization of Mineral coals of different sulfur contents and studies of economic and environmental gain were also carried out. The results showed that after the optimization of some variables in the process of flue gas desulphurization, such as: concentration of calcium hydroxide solution in 10%, flow rate of calcium hydroxide solution in 3.0 m³/h, of virgin lime in the desulfurization system at 0.3 ton/h and the temperature of the exhaust gases in the absorber tower in the range of 80 °C to 110 °C, fly ash formation showed acceptable parameters for sulfite content (<5 %) and loss in ignition (<6%); in addition, mineralogical analysis confirmed that light ash presents compositions mainly of silicon, aluminum and iron oxides, which characterizes them as pozzolanic materials qualified for use in the cement industry. The results of the economic gain studies showed reductions in disposal costs of this residue in the range of 18.5 higher than the revenue from the sale of this same residue, the results of environmental gain also showed a reduction of 24,740.30 tons of CO₂ and a reduction in the consumption of raw water in the range of 59,376.72 m³, due to the reuse of the light ashes in the incorporation of the cement in the year of 2016. In addition to converging to the guidelines for compliance with the National Policy on Solid Waste.

Keywords: Chemical characterization. Reuse. Ashes. Desulfurization.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Processo de formação das cinzas durante a combustão do carvão mineral	20
FIGURA 2 – Pátio de estocagem de cinzas de carvão de uma termoelétrica.....	21
FIGURA 3 – Formato das partículas de cinzas leves obtida mediante microscopia eletrônica de varredura – MEV.....	24
FIGURA 4 – Processo de queima do carvão mineral em usinas termoelétricas	26
FIGURA 5 – Processo de dessulfurização de gases e formação de cinzas leves	28
FIGURA 6 – Cinzas leves de usinas térmicas dos EUA	34
FIGURA 7 – Cinzas leves do processo de dessulfurização.....	39
FIGURA 8 – Esquema do processo de dessulfurização, retenção e estocagem das cinzas	42
FIGURA 9 – Pontos de coleta das amostras de cinzas leves	44
FIGURA 10 – Resultados do teor de sulfito nas cinzas leves dos testes	54
FIGURA 11 – Resultados do teor de perda ao fogo nas cinzas leves nos testes	57
FIGURA 12 – Cinzas leves produzidas x cinzas leves destinadas à cimenteira	62
FIGURA 13 – Carregamento de cinzas leves da usina termoelétrica para a cimenteira	63
FIGURA 14 – Receita da destinação das cinzas leves à cimenteira (Ano 2016)	65
FIGURA 15 – Redução de custos com a destinação das cinzas leves à cimenteira (Ano 2016)	66
FIGURA 16 – Emissões de CO ₂ que deixaram de ir para a atmosfera, em virtude da destinação das cinzas leves para a cimenteira (Ano 2016)	69
FIGURA 17 – Consumo reduzido de água bruta na umectação das cinzas leves em metros cúbicos na usina termoelétrica de São Luís, MA, devido ao reaproveitamento das cinzas (Ano 2016)	72
FIGURA 18 – Consumo de água bruta na umectação das cinzas leves	73

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Composição dos cimentos Portland que utilizam material pozolânico.....	32
TABELA 2 – Características padrão dos materiais pozolânicos Cimento Portland CP IV.....	32
TABELA 3 – Representação esquemática dos testes de caracterização das cinzas leves	46
TABELA 4 – Análise química por fluorescência de raios x das cinzas leves dos testes.....	58
TABELA 5 – Comparação da composição das cinzas da usina termoeletrica de São Luís, MA e do Complexo Termoeletrico de Jorge Lacerda, SC	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACAA – *American Coal Ash Association*

ACI - *American Concrete Institute*

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

CFA – *Coal Fly Ash*

CIENTEC – Fundação de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul

CP IV - Cimento Portland Pozolânico

CP II Z – Cimento Portland Composto

EPA – *Environment Protection Agency*

FGD – *Flue Gas Dessulfurization*

LOI – *Loss on Ignition*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NBR - Norma Brasileira Regulamentadora

PCC – Produtos da Combustão de Carvão

PPGEA – Programa de Pós-graduação em Energia e Ambiente

PNA – Programa Nacional da Água

PNRS – Política Nacional dos Resíduos Sólidos

S.A – Sociedade Anônima

S.D.A – *Spray Dryer Absorber*

SNIC – Sindicato Nacional da Indústria do Cimento

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

WBCSD – *World Business Council for Sustainable Development*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo Geral	18
2.2 Objetivos Específicos	18
3 REVISÃO DE LITERATURA	19
3.1 Cinzas	19
3.2 Composição Química e Características do Processo Formador das Cinzas	22
3.3 Cimento	31
3.4 Reciclagem das Cinzas Leves	33
3.5 Gerenciamento Sustentável mediante Uso das Cinzas na Produção de Cimento	36
4 MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 Materiais Utilizados	38
4.1.1 Cal virgem.....	38
4.1.2 Cinzas leves	39
4.1.3 Água bruta.....	39
4.2 Otimização do Processo de Dessulfurização	40
4.2.1 Fonte geradora das cinzas	40
4.2.2 Estudo das variáveis do sistema de dessulfurização	41
4.3 Caracterização das Cinzas Leves	47
4.3.1 Classificação do resíduo	47
4.3.2 Caracterização química.....	47
4.3.3 Caracterização mineralógica.....	48
4.4 Reaproveitamento das Cinzas	48
4.4.1 Estudo do ganho ambiental e econômico mediante o reaproveitamento das cinzas.....	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Dados sobre a Fonte Geradora das Cinzas	50
5.2 Otimização do Processo do Sistema de Dessulfurização	51
5.3 Caracterização das Cinzas	52
5.3.1 Classificação do resíduo	52
5.3.2 Teor de sulfito.....	53
5.233 Teor de incombustos.....	56

5.2.4 Composição química.....	58
5.4 Benefícios Relativos ao Reaproveitamento das Cinzas.....	59
5.4.1 Ganhos econômicos	61
5.4.2 Ganhos ambientais	67
6 CONCLUSÕES	73
7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
REFERÊNCIAS	76

1 INTRODUÇÃO

A combustão do carvão mineral em usinas termelétricas gera energia, mas há também a produção de resíduos sólidos durante o processo. Atualmente, a cinza volante é o principal resíduo industrial no mundo, gerando por ano cerca de 500 milhões de toneladas, sua geração é impulsionada por países como China, Índia, Estados Unidos, Rússia, Alemanha, África do Sul e Reino Unido. E sua adição é adequada para a matriz do cimento Portland (Metha e Monteiro, 2008). Butalia e Wolfe (2000) afirmam que a queima do carvão mineral nas usinas termoelétricas geram alguns resíduos, os produtos da combustão do carvão mineral (PCC). Tais produtos incluem as cinzas volantes (leves ou *fly ash*), as cinzas de fundo (pesada ou *botton ash*), as escórias, além de resíduo do FGD (sistema de dessulfurização de gases de combustão). A intensificação do uso da matéria-prima energética tende a aumentar o problema de gestão destes resíduos gerados em várias partes do mundo e que constituem problemas ambientais.

Em uma termoelétrica, a formação das cinzas provém da combustão do carvão mineral, possui componentes orgânicos e minerais. A matéria orgânica está diretamente ligada à parte do material volátil e carbono fixo, enquanto que a matéria mineral representa a parte de material argiloso, quartzo, piritas, carbonatos, entre outros (Rohde *et. al*, 2006). Os mesmos autores afirmam ainda que a combustão de carvão mineral em usinas térmicas originam três tipos de resíduos sólidos: escória, cinza pesada (*botton ash*) e cinza leve (*fly ash*). A escória e cinza pesada com dimensões variadas ($> 0,15$ mm) que se acumulam em silos e posteriormente são direcionados para depósitos temporários (pátios próprios) nas empresas que queimam o carvão. A cinza leve é arrastada pelos gases da combustão e acumulada para posterior comercialização.

O presente trabalho é justificado pelo tripé da sustentabilidade: ambiental, social e econômica. Enquadrada na economia de recursos (matéria-prima), minimização de desperdícios, redução da geração de resíduos e reaproveitamento, redução de consumo de energia, minimização da disposição de resíduos em grandes áreas (aterros sanitários), redução do consumo de água para umectação do aterro interno e melhoria da qualidade do ar na região. O reaproveitamento desse resíduo tem importância fundamental para a redução dos impactos ambientais e pode ser uma das mais viáveis alternativas para destinação pelas indústrias envolvidas na simbiose industrial.

Os ganhos sociais são provenientes do possível aumento de relações comerciais entre as empresas (térmica a carvão e indústria cimenteira), sendo transformadas aqui em geração de impostos para governos locais, assim como a criação de serviços de transporte, consultoria e outros, estimulando uma demanda geral de mão de obra. O aspecto econômico passa pelo reaproveitamento das cinzas como matéria-prima para a indústria do cimento. A reutilização pode ajudar na redução do custo de destinação do resíduo antes da sua disposição e, conseqüentemente, na conservação e preservação dos recursos bem como de energia (Scandolara, 2010). Os custos com disposição, movimentação e umectação do pátio de cinzas serão minimizados consideravelmente. Outro relevante aspecto econômico é a geração de receita com a venda dessa matéria-prima (cinzas) para ser incorporado como insumo nas empresas cimenteiras.

Em particular, a usina termoeétrica de São Luís do Maranhão tem uma produção média de 75.212 mil toneladas de cinzas por ano (média dos anos de 2014 e 2015), sendo produzidas de 90% a 95% de cinzas leves e 5% a 10% de cinzas pesadas. As cinzas acumulam-se no pátio da usina térmica a carvão, potencializando impactos ambientais que preocupam os setores públicos e privados, no que tange à gestão ambiental em suas áreas. A cinza de carvão, longe de se constituir apenas simples resíduo da geração termelétrica, corresponde a uma categoria de minério não-metálico que, como subproduto da combustão de carvão, pode resultar em numerosos benefícios (Rohde e Chies, 2006). A cinza pesada caso possua parâmetros físicos, químicos e mineralógicos adequados, também podem ser incorporadas como aditivo às misturas da indústria cimenteira (*American Coal Ash Association, 2009*).

Na indústria de geração térmica a carvão, grandes quantidades de cinzas são geradas durante o processo de combustão do carvão mineral, sendo que a maior parte desse resíduo é depositada no pátio de cinzas da própria usina ou é remanejada a um custo muito alto para um aterro controlado. Essa movimentação interna e externa das cinzas requer grandes investimentos com logística de transporte utilizado caminhões basculantes, máquinas (escavadeiras, trator de esteira e pá carregadeira), pessoas (técnicos de segurança, sinaleiros, operadores das máquinas, motoristas dos caminhões entre outros) e conformação das pilhas de cinzas formadas no pátio (compactação das cinzas no pátio de cinzas da usina). Além disso, as correntes de ar podem levar parte dessas cinzas para os tanques de estação de tratamento de água, dentro da própria usina, tornando o processo de purificação da água mais oneroso, afetar comunidades vizinhas e o meio ambiente. Sabendo que a usina termoeétrica de São Luís do Maranhão gera grandes quantidades de cinzas (cinza pesada e cinza leve), que não são

aproveitadas, demonstrando com isso, um mercado muito grande para a comercialização e que pode ser explorado. Essas cinzas podem ser destinadas às indústrias cimenteiras, de argamassa, de pavimentação entre outros. Assim, o presente trabalho objetiva estudar e caracterizar as cinzas leves geradas em uma termoelétrica de São Luís do Maranhão, com foco no seu aproveitamento na indústria cimenteira, reduzindo, assim os impactos provenientes dessa atividade industrial, notadamente a poluição atmosférica e a poluição do solo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo geral avaliar e promover o beneficiamento das cinzas leves geradas da queima de carvão mineral de uma termoelétrica de São Luís do Maranhão e estudar uma proposta de gerenciar, de forma sustentável esse resíduo, sustentada no tripé dos aspectos econômicos, ambientais e sociais.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Atuar junto à equipe de processos na otimização dos parâmetros operacionais para obtenção de cinzas comercializáveis;
- ✓ Realizar testes para otimização do processo de dessulfurização;
- ✓ Avaliar as características químicas das cinzas leves visando ao reaproveitamento nas indústrias cimenteiras;
- ✓ Reaproveitar as cinzas leves na indústria cimenteira;
- ✓ Comprovar, com dados mensuráveis, a redução dos impactos ambientais obtido mediante o reaproveitamento das cinzas leves;
- ✓ Evidenciar o ganho econômico com o reaproveitamento desse resíduo industrial.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Cinzas

As cinzas são formadas a partir da combustão do carvão mineral que funciona como combustível dentro da fornalha, as temperaturas de combustão dentro das fornalhas variam entre 1200 e 1600°C. Nesse contexto, as cinzas são resíduos que precisam de destinação ambientalmente correta pela seu grande potencial poluidor.

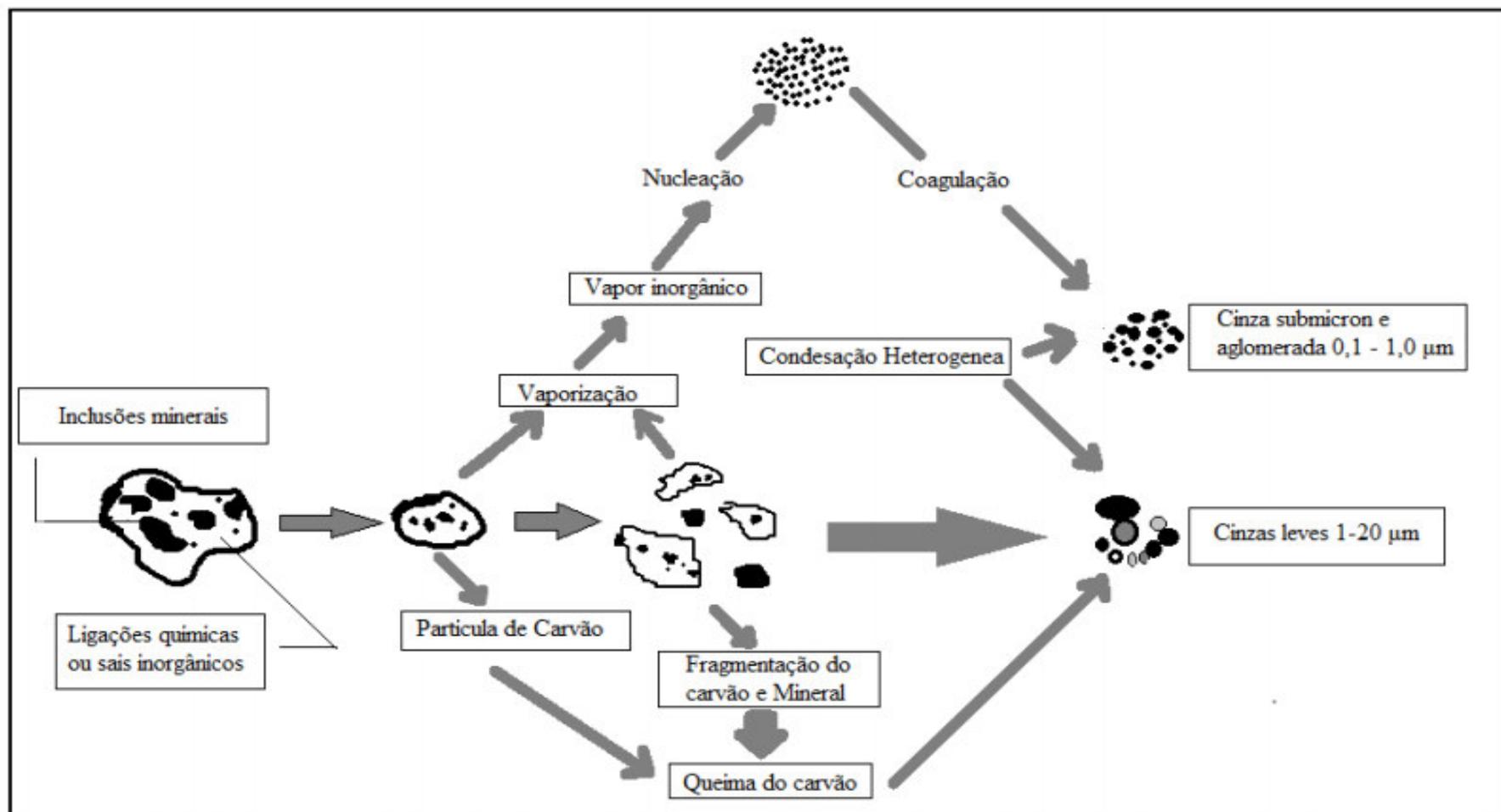
Malhotra e Mehta (1996) afirmam que o combustível constituinte do carvão é composto principalmente de carbono, hidrogênio e oxigênio, com elementos em menor quantidade como nitrogênio e sulfatos. A qualidade do carvão depende da quantidade de cinza como impureza não combustível, de 10% a 40%, presente na forma de argila, xisto, quartzo, feldspato, e calcário. Pozzobon (1999) afirma que, as cinzas de carvão mineral são resíduos que devem ser observados com maior atenção, por elas aparecerem em muitos processos industriais e principalmente de geração de energia.

A quantidade de cinzas geradas é dependente da qualidade do carvão mineral a ser queimado, ou seja, depende do teor de cinzas na composição do carvão. O carvão mineral nacional apresenta grandes quantidades de cinzas em sua composição, chegando a ter até 50% de teor de cinzas em massa. Contudo, existem outros carvões minerais importados que são de melhor qualidade quanto ao teor de cinzas, como por exemplo o carvão mineral colombiano, que apresenta teores variando de 6 a 10% de cinzas em sua composição

A maior parte do carvão consumido atualmente em usinas termoeletricas é queimada em caldeiras de carvão pulverizado. Neste tipo de caldeira, a maior parte das cinzas leves produzidas, são leves o bastante para ser arrastada com os gases de combustão, sendo coletadas por equipamentos de retenção, como precipitadores eletrostáticos ou filtro de mangas. As cinzas remanescentes são densas o suficiente e por efeito da gravidade caem, no fundo da caldeira, fundidas em partículas maiores (cinza pesada ou residuária) (Fungaro e Silva, 2002).

A formação das cinzas está relacionada com uma sequência complexa de mecanismos desencadeados pela combustão do carvão, conforme Figura 1.

Figura 1: Processo de formação das cinzas durante a combustão do carvão mineral



Fonte: KNUDSEN, 2001

Figura 2: Pátio de estocagem de cinzas de carvão de uma usina termoeétrica



Fonte: FUNGARO *et al.* (2002).

Segundo Andrade (1991), as cinzas que são geradas durante o processo de combustão do carvão mineral são resíduos originados da queima do carvão pulverizado na câmara de combustão sendo formada a partir dos componentes não combustíveis do carvão e também de partículas não queimadas devida combustão incompleta.

As normas brasileiras também definem as cinzas com base na NBR-5736 (ABNT, 1991), as cinzas leves são materiais finamente divididos oriundos da combustão de carvão pulverizado ou granulado, são materiais sílicoaluminosos, sílicocálcicos ou sulfocálcicos.

3.2 Composição Química e Características do Processo Formador das Cinzas

A caracterização química da cinza volante é bastante importante, pois estes influenciam fortemente no seu potencial de aplicação, bem como determinam seu impacto no meio ambiente (Rocha *et. al*, 2012). De acordo com Brown (2011), as características da cinza volante variam de acordo com as propriedades do carvão utilizado para a queima.

As propriedades físicas e químicas das cinzas podem variar consideravelmente em função da sua proveniência e até entre diferentes pilhas da mesma termoeletrica. Estas diferenças devem-se, fundamentalmente, aos diferentes tipos de carvão utilizados na combustão, aos diferentes tipos de tecnologia de queima nas fornalhas, à presença de óleo-combustível nas câmaras de combustão e ao modo como as cinzas são recolhidas e armazenadas (Estévez e Gutiérrez, 1990; Jalali, 1991; Cánovas e Gutiérrez, 1992; Joshi e Lohtia, 1997; Rocha, 1999; apud Azevedo, 2002).

As cinzas surgem da combustão do carvão mineral dentro das caldeiras ou fornalhas, e é exatamente no interior delas que ocorrem as reações de combustão e liberação dos gases de exaustão e formação das cinzas. Dois tipos de cinzas são formados nesse processo: cinza pesada e cinza volante (Silva *et al.*, 1999).

A existência de diferentes zonas de temperaturas faz com que as partículas do carvão pulverizado apresentem, após a queima, características diferentes, resultando em frações de cinzas com características físicas, químicas, mineralógicas e microestruturais distintas. Assim, é possível classificar as cinzas em dois tipos distintos: leves e pesadas. Devido às altas temperaturas, as partículas tendem a tomar a forma arredondada, enquanto exposições limitadas à baixa temperatura provocam um menor grau de arredondamento, sendo que as frações mais finas são ricas em partículas esféricas (Nardi, 1988).

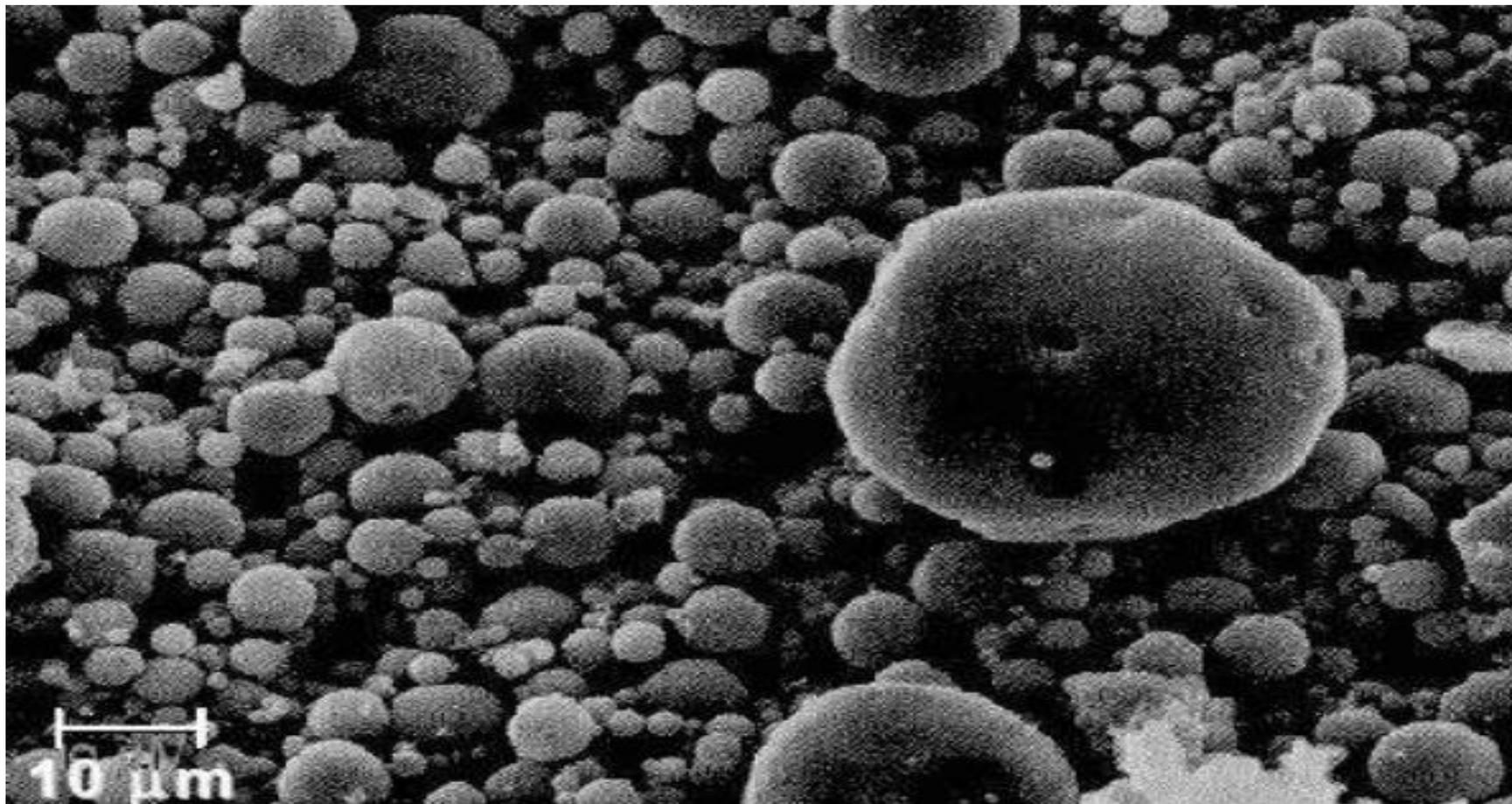
As cinzas leves são arrastadas pelos gases de exaustão até os equipamentos de retenção de material particulados, atualmente os mais utilizados são os filtros de manga e os precipitadores eletrostáticos. Esses dois equipamentos têm eficiência de aproximadamente chegar a 99,99% de retenção de material (Sutherland, 2008).

Em relação à composição química das cinzas, vários estudos mostram que o principal componente da cinza leve é a sílica (SiO_2). Entretanto, a cinza leve também contém outros óxidos, tais como de alumínio (Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), além de carbono não queimado. As concentrações dos diferentes óxidos na cinza leve são dependentes do tipo de carvão, enquanto que a quantidade de carbono depende das condições de operação da fornalha (Schneider e Aumüller, 1998). Desse modo dependendo da fonte e composição do carvão a ser queimado, os componentes das cinzas leves variam consideravelmente, mas todas as cinzas leves incluem quantidades substanciais de SiO_2 (amorfo e cristalino) e CaO . Os já mencionados quatro componentes principais das cinzas registram variações apreciáveis, podendo apresentar valores compreendidos, de acordo com o *American Concrete Institute - ACI Committee 232* (1996) *apud* Azevedo (2002), entre os seguintes: SiO_2 – 35% a 60%; Al_2O_3 – 10% a 30%; Fe_2O_3 – 4% a 20%; CaO – 1% a 35%.

Leandro (2005) confirma a heterogeneidade das cinzas produzidas em uma mesma caldeira, mencionando que no interior das caldeiras, ocorrem diferentes zonas de temperaturas, promovendo diferentes características físico-químicas, mineralógicas e microestruturais para as cinzas produzidas após a combustão das partículas do carvão pulverizado. Exposições do carvão a baixas temperaturas estimulam a formação de partículas de cinzas com menor grau de arredondamento, enquanto que em elevadas temperaturas as partículas tendem a tomar a forma arredondada, ocorrendo ainda a predominância de partículas esféricas nas parcelas mais finas das cinzas. Isso pode ser observado com maior clareza observando-se os formatos das partículas apresentadas na Figura 3.

A parcela inorgânica do carvão fóssil não eliminada com a combustão dentro da caldeira é composta de minerais formados por argilas, quartzos, piritas, carbonatos, e outros (Lopes, 2011). A Figura 3 mostra a forma esférica das partículas.

Figura 3: Formato das partículas de cinzas leves obtida mediante microscopia eletrônica de varredura – MEV



Fonte: AZEVEDO, 2002

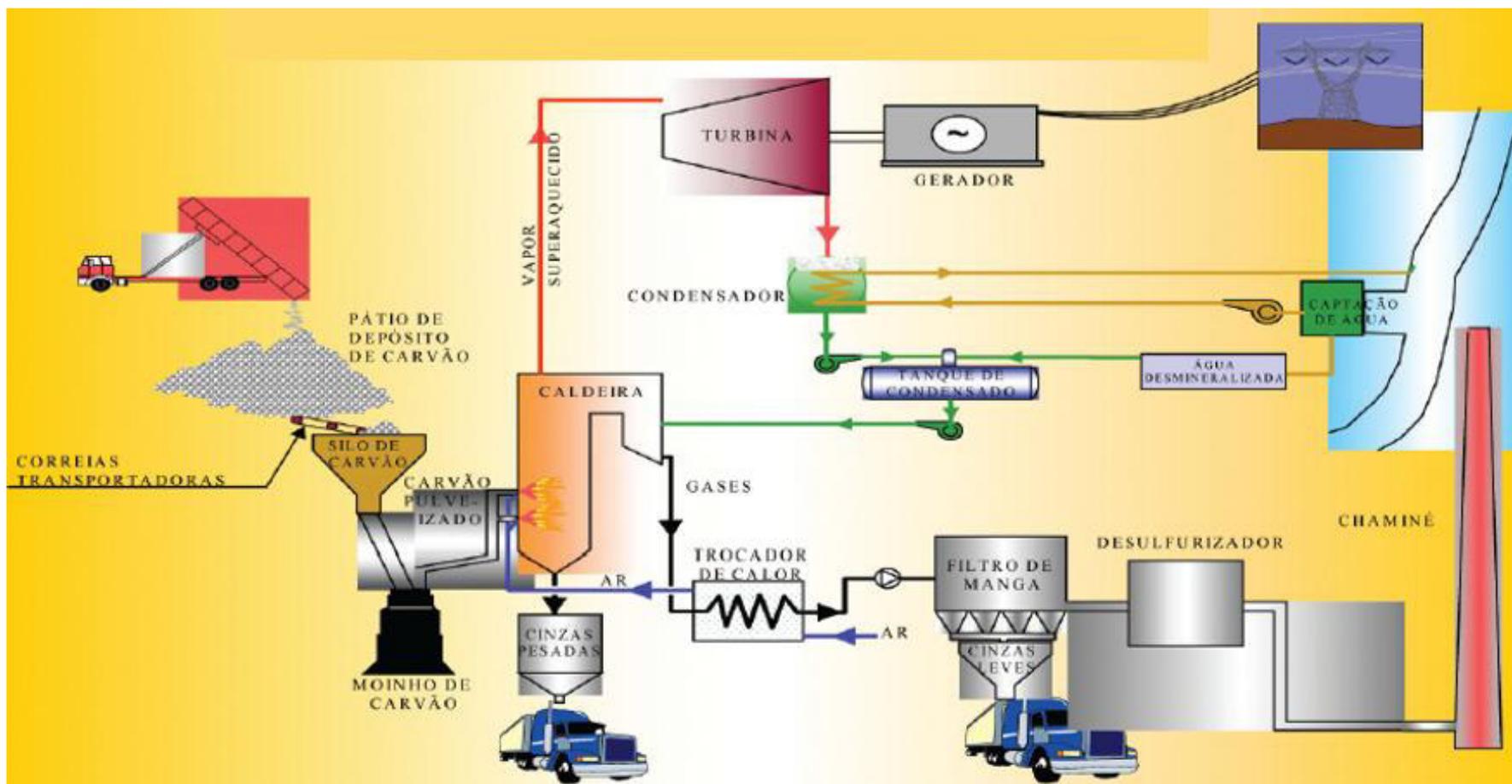
Evidenciando o elevado grau de heterogeneidade das cinzas, Camara (2011) menciona que as propriedades físico-químicas destas, quando obtidas em usinas termelétricas, são influenciadas por diversos fatores, tais como: características do carvão mineral (poder calorífico e teor de enxofre); granulometria do carvão pulverizado para combustão, tecnologia de queima da usina termoelétrica, sistemas de tratamento de gases, sistemas de extração e manuseio das cinzas leves.

Segundo Aonso e Wesche (1991), *apud* Azevedo (2002), cinzas com conteúdo de SiO_2 inferiores a 35% são praticamente inativas como pozolanas e não devem ser incorporadas no concreto ou cimento. As cinzas “*fly ash*” são formadas por uma fase vítrea de natureza sílico-aluminosa, constituindo a maioria dos grãos da cinza, e, por mulita, quartzo, hematita e magnetita. A mineralogia das cinzas é diversificada, pois varia de acordo com a composição do carvão, ambiente de armazenamento e condições de calcinação (Mehta e Monteiro, 2008).

Trichês *et al.* (2006) destacam que, no primeiro momento, o carvão mineral é pulverizado para ampliar a eficiência durante a sua combustão. No processo de formação das cinzas (a combustão do carvão), as cinzas leves, que representam a maior parte do material inorgânico não eliminado pelo processo, são direcionadas através do fluxo dos gases de combustão do carvão, resultando num resíduo sólido industrial, que pode ter elevado valor comercial. Uma menor parte do material inorgânico não eliminado são denominadas de cinzas pesadas, estas caem por gravidade em uma esteira posicionada sob a caldeira de combustão. A esteira direciona as cinzas pesadas para um pré-triturador e logo em seguida para um moedor, depois para um silo de armazenamento. As cinzas leves aderidas aos equipamentos de retenção de particulados são transferidas pneumáticamente para os silos de estocagem, onde posteriormente será comercializada e empregada na fabricação de cimentos pozolânicos.

Na Figura 4 está esquematizado o processo de queima do carvão mineral praticado atualmente nas termelétricas.

Figura 4: Processo de queima do carvão mineral em usinas termoeletricas



Fonte: Carvalho, 2005.

A presença de anidrita na cinza volante está diretamente relacionada ao processo de dessulfuração usado durante a combustão do carvão mineral, onde há a inserção de calcário (CaCO_3) ou cal virgem no sistema de dessulfurização ao longo desta queima ou posterior a queima, a fim de minimizar as emissões de gases SO_x para a atmosfera (Rocha Junior *et al* 2012). O processo de dessulfurização é indispensável, devido aos efluentes gasosos que são liberados durante a combustão do carvão mineral.

O SO_2 emitido durante um processo de combustão tem como origem o enxofre presente nas estruturas orgânicas e inorgânicas dos combustíveis utilizados. Durante a fase de desvolatilização o enxofre é predominantemente libertado sob a forma de H_2S , embora possa ocorrer sob a forma de COS e CS_2 , sendo posteriormente oxidado em SO_2 e SO_3 na presença do ar de combustão (Tarelho *et al.*, 2005a). Os óxidos de enxofre precisam necessariamente passar por um tratamento, nesse caso a dessulfurização, pois estes implicam diretamente na qualidade química das cinzas geradas.

Um aspecto importante a ser considerado são os trióxidos de enxofre, SO_3 , que podem afetar a qualidade das cinzas leves em relação ao desenvolvimento das características mecânicas e do tempo de pega do cimento, ou seja, aumento ou diminuição do tempo de secagem do cimento.

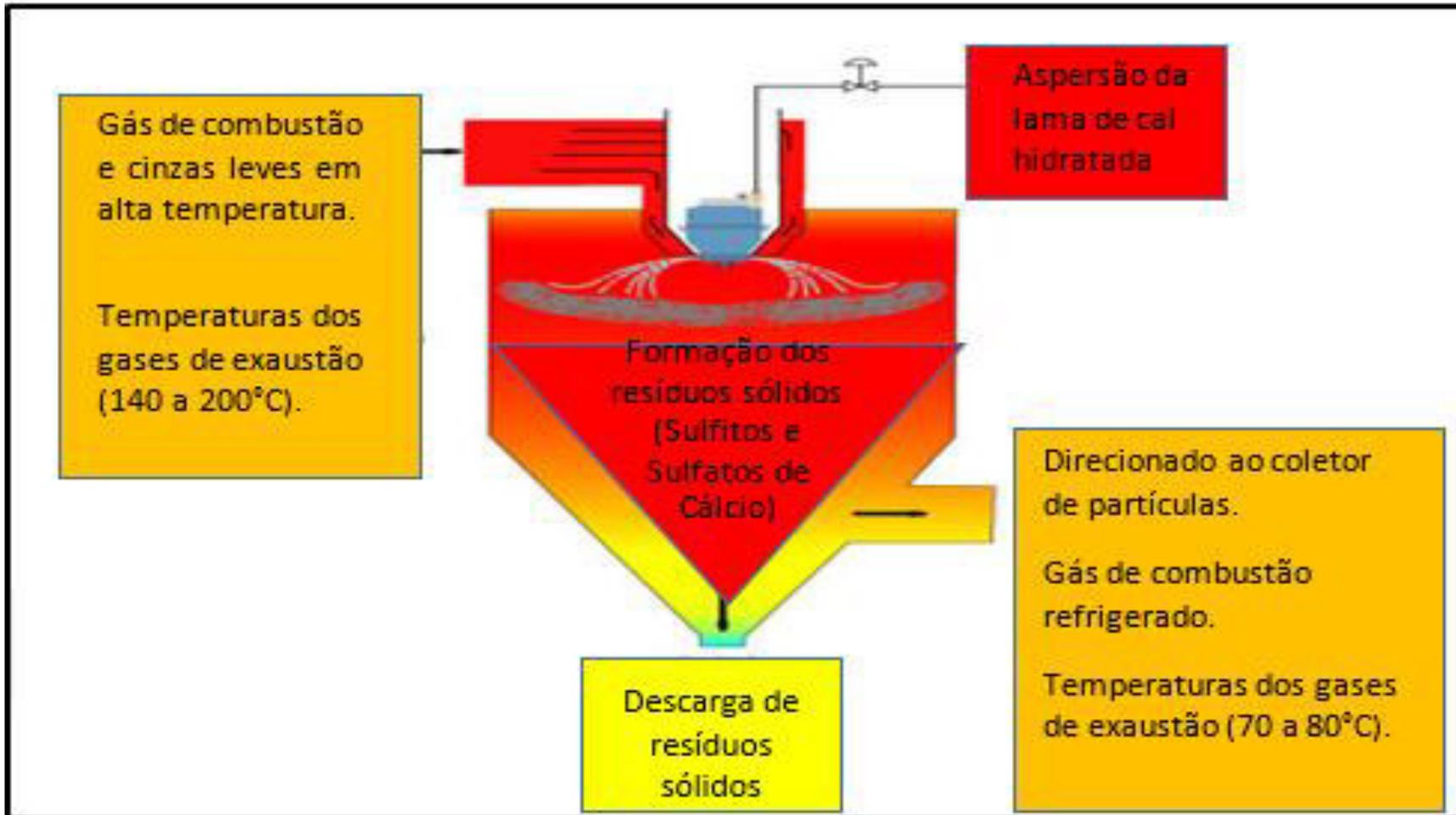
Alguns elementos em menores quantidades são também encontrados na composição química das cinzas, tais como Ca, Fe, Mg, K, Na, Ti, S, P, Mn e C. Quando são utilizados nos processos de dessulfurização, outras espécies químicas podem ser encontradas nas cinzas, tais como óxido de cálcio (CaO), sulfato de cálcio (CaSO_4) e sulfeto de cálcio (CaS).

Ferrand (1998) estudou a composição das cinzas sulfatadas, obtidas a $850\text{ }^\circ\text{C}$, e constatou a presença dos seguintes minerais:

- **Hematita** (Fe_2O_3): resultante da decomposição da pirita (FeS_2) que também libera os óxidos de enxofre (SO_x);
- **Sulfocálcicos** (CaSO_4): produto neoformado da reação entre a cal (CaO), formada pela decomposição térmica da calcita (CaCO_3), e os SO_x ;
- **Quartzo** (SiO_2): produto não neoformado e herdado do carvão.

A Figura 5 demonstra como ocorre a formação das cinzas sulfatadas dentro das torres absorvedoras e a incorporação do sulfito nas cinzas leves.

Figura 5: Processo de dessulfurização de gases e formação de cinzas leves



Fonte: Adaptada da Enfil S.A, 2009

O Sistema de dessulfurização de gases, do inglês, *Flue Gas Dessulfurization*, FGD, faz a limpeza dos gases originados da combustão na caldeira, através da adição de solução de hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 . Este composto é adicionado juntamente com uma solução de cinzas recicladas, denominada lama combinada em fluxo concorrente, permitindo a absorção do dióxido de enxofre. A cinza tem um papel muito importante nessa mistura, pois serve para quebrar a liga formada pela cal hidratada, e também serve para separar as partículas de cal uma das outras aumentando a superfície de contato e com isso dando um ganho enorme no poder de adsorção das moléculas SO_2 , aumentando assim o rendimento dentro das torres absorvedoras (Enfil,2009).

Nas torres absorvedoras, a lama combinada rica em hidróxido de cálcio é aspergida por atomizadores rotativos de alta velocidade e entra em contato com os gases provenientes da combustão, reagindo com os óxidos de enxofre, produzindo sulfito/sulfato de cálcio (sais de cálcio) e água (umidade). Esse tratamento de gases é conhecido como FGD semi-seco, por apresentar um processo onde os subprodutos gerados são capturados secos. As reações que ocorrem no interior das torres absorvedoras são de neutralização ácido-base, as torres absorvedoras são dimensionada para que o tempo de residência do gás seja suficiente para evaporar a água da lama combinada e diminuir a umidade dos sais gerados nas reações, conforme mostradas a seguir (Enfil, 2009):



O sulfito de cálcio (CaSO_3) em fase sólida, formado dentro das torres absorvedoras, é capturado pelos filtros de mangas, juntamente com os incombustos formados na combustão dentro da caldeira. Desse modo, dois parâmetros químicos são fundamentais e por isso são estudados mais especificamente para que as cinzas possam ser reutilizadas na indústria do cimento. São eles: teor de perda ao fogo, que está diretamente relacionado com a qualidade da combustão é o total de incombustos. No processo de combustão do carvão mineral dentro da fornalha existem variações do teor de oxigênio (O_2), às vezes existe oxigênio em excesso e no início do processo existe deficiência de O_2 na queima; nesse último caso, ocorre a queima incompleta do carvão mineral e a formação de incombustos. O sulfito e incombustos são capturados juntamente com as cinzas leves no filtro de mangas, por isso

esses dois parâmetros são requisitos balizadores do estudo de caracterização e destinação das cinzas sulfatadas.

Outro aspecto importante que deve ser levado em consideração durante a formação das cinzas desse estudo específico é a quantidade de carbono presente nestas. O teor de carbono não deve exceder 8%, sendo preferíveis níveis muito inferiores (Day, 1995, *apud* Azevedo, 2002). O teor de carbono nas cinzas está relacionado às condições inadequadas de combustão dentro das caldeiras, granulometria e teor de umidade do carvão mineral, sendo também evidenciado e corroborado pelo índice de perda ao fogo, *Loss on Ignition* - LOI (Andrade, 2004).

Dias (2004) observou que o carbono encontrado nas cinzas leves é proveniente da combustão incompleta do carvão e se manifesta pela coloração escura das cinzas, além da formação de partículas ocas (cenosferas) que apresentam natureza esponjosa e absorvem muita água. A Perda ao Fogo também é um parâmetro limitado pelas normas, para garantir que não seja utilizado cimento envelhecido (com reações de hidratação incipientes) e também para se determinar a adição de substâncias estranhas, inertes, em quantidade superior à permitida. No caso das cinzas leves, a perda ao fogo é geralmente atribuída ao material carbonático não queimado que, devido à elevada área superficial, aumenta a demanda por água para obtenção da consistência padrão e aumenta a dosagem necessária de aditivos redutores de água e incorporadores de ar.

Elevadas concentrações de materiais incombustos presentes nas cinzas pesadas são possivelmente causadas pela ineficiente cominuição do carvão nos moinhos e por consequência, uma granulometria fora dos parâmetros de processo, antes da injeção na zona de queima. A concentração de material incombusto é, pois a ferramenta mais importante para controlar a eficiência dos processos de queima do carvão (Sundstron,2015).

A percentagem de incombustos pode indicar a qualidade das cinzas e ainda serve como parâmetro de processo na combustão do carvão dentro das fornalhas. Deste modo, esse é um dos parâmetros operacionais que deve ser rigorosamente controlados em uma usina termoelétrica, caso se deseje obter uma cinza de elevado valor agregado adequada ao reuso em cimentos.

3.3 Cimento

O cimento Portland[®] é um aglomerante hidráulico. A ASTM 150 define cimento Portland[®] como um aglomerante hidráulico produzido pela moagem do clínquer, que consiste essencialmente de silicatos de cálcio hidráulicos, usualmente com uma ou mais formas de sulfato de cálcio como um produto de adição (Metha e Monteiro, 1994.p 188). Esse material é também definido pela NBR-5732 (ABNT, 1991) como um aglomerante hidráulico obtido pela moagem do clínquer Portland o qual durante a operação é incorporado sulfato de cálcio. Por sua vez Kihara e Centurione (2005) afirmam que o cimento Portland[®] fabricado hoje é constituído de clínquer, um material sinterizado e peletizado, resultante da calcinação, a uma temperatura aproximada de 1450°C, de uma mistura de calcário, argila e eventuais corretivos químicos de natureza silicosa, aluminosa ou ferrífera, empregados para garantir o quimismo da mistura dentro de limites específicos.

Neville (1982) afirma que o grande vilão na produção do cimento é justamente a produção do clínquer, pois é para produzi-lo que acontece a extração exacerbada das matérias-primas e grande emissão de CO₂. Essa emissão acontece quando da transformação da pasta de calcário e argila, no forno, onde a pasta, no seu movimento forno abaixo, encontra temperaturas progressivamente mais elevadas. Primeiro a água é eliminada e o CO₂ liberado; depois, o material seco sofre uma série de reações químicas que até, finalmente, na parte mais quente do forno, 20% a 30% do material se liquefaz e o calcário, a sílica e a alumina se recombinaem, então a massa se funde formando bolas. Os componentes principais do cimento Portland[®], determinados por análises químicas, são: cal (CaO), sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃), óxido de ferro (Fe₂O₃), óxido de magnésio (MgO), álcalis (Na₂O e K₂O) e óxido de enxofre (SO₃).

Atualmente a fabricação do cimento no Brasil seguem os critérios estabelecidos pelas normas técnicas brasileiras (ABNT/NBR), e a conformidade da fabricação é avaliada pela Associação Brasileira de Cimento Portland[®] (ABCP, 2002).

Os tipos de cimento Portland[®] são definidos com base na sua composição e resistência, veem com o prefixo CP, acrescido dos algarismos Romanos I, II, III, IV e V, e com classes definidas pelos números 28, 32 e 40 estipulados de acordo com a resistência a compressão definidas pelos fabricantes ao atingir a idade de cura de 28 dias (ABCP, 2002).

Na Tabela 1 é descrita os tipos básicos de cimento Portland[®] fabricados no Brasil.

Tabela 1: Composição dos cimentos Portland[®] que utilizam material pozolânico

Sigla	Material Pozolânico
	Composição (% em massa)
CPI-S	1-5
CPII-Z	6-14
CPIV	15-50

Fonte: Adaptada da ABCP (2002)

Outro fato importante é a característica química exigida para a fabricação do cimento. De acordo com a NBR 5736/1991, o Cimento Portland CP IV deve atender a certas exigências químicas (Tabela 2).

Tabela 2: Características padrão dos materiais pozolânicos Cimento Portland CP IV

Parâmetro químico	CP IV
Perda ao fogo (PF %)	≤ 4,5
Trióxido de enxofre (SO ₃ %)	≤ 4,0

Fonte: Adaptada da NBR5736 (1991)

Embora a norma brasileira exija valores menores ou iguais a 4,5% para perda ao fogo e valores menores ou iguais a 4,0% para SO₃, a empresa cimenteira de destino das cinzas em estudo concordou em receber cinzas com teores de até 5% de SO₃ e teores de até 6,0% de perda ao fogo, pois existe a garantia segura e correta da mistura (ou *blend*) com outras cinzas com teores menores dentro dos silos de estocagem, ocasionando uma homogeneização do material e garantindo o limite da exigência química (ABNT NBR11.578/91 e ABNT NBR5736/91). Cada tipo de cimento tem os teores de adições de materiais pozolânicos na sua composição, equivalente às cinzas da combustão do carvão mineral. Esses teores também são determinados pelas ABNT NBR11.578/91 e ABNT NBR5736/91, para o cimento tipo CP II-Z que devem ser de 6 a 14%, enquanto o cimento tipo CP IV, de 15 a 50%, para teor de sulfito e perda ao fogo, respectivamente.

As cinzas leves provenientes da combustão do carvão são alguns exemplos de pozolanas utilizadas como aditivos (US EPA, 2010). Soares (1999) afirma que os cimentos com adições produzidos no Brasil não exploram em sua potencialidade total de uso, e que essa alternativa representa uma alternativa viável para a redução dos passivos ambientais.

A utilização da cinza como insumo na fabricação cimento é de elevada importância e tem-se mostrado bastante viável, devido às constantes demandas da área da construção civil no Brasil e no mundo. Outro aspecto bastante significativo é o benefício ambiental de tal reuso, pois essa estratégia acaba por reduzir a quantidade de emissões de gases do efeito estufa como por exemplo o dióxido de carbono (CO₂).

Muitos estudos relativamente atuais estão sendo notadamente conduzidas no Brasil, nas regiões Sul e Sudeste; em especial pela Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC, Rio Grande do Sul, onde existem nossos parques termoeletrônicos a carvão mineral. Esses outros estudos estão sendo realizados por centros específicos em conjunto com as universidades, visando ao aproveitamento dos materiais pozolânicos, que são justamente as cinzas volantes produzida pela queima de carvão mineral.

Conforme Jahren (2003), *apud* Cordeiro (2009), estima-se que em 2020 a produção de cimento mundial chegue a 2,5 bilhões de toneladas, o que alavancaria as emissões de CO₂ e os demais gases poluentes. Como uma opção econômica e também visando à redução do impacto ambiental de outras plantas industriais gerado durante o processo produtivo do cimento, muitos países utilizam subprodutos como adições minerais. Neste particular, as usinas térmicas a carvão da região Nordeste, especificamente a do Maranhão, podem contribuir nesse processo de melhoria da qualidade ambiental através de estudos e aplicações das cinzas, resíduos das operações industriais, para substituição como adições na composição dos cimentos CPII-Z (6 a 14%) e o CPIV (15 a 50%).

3.4 Reciclagem das Cinzas Leves

Sem qualquer sombra de dúvida, a maior experiência brasileira na área de reciclagem de produtos gerados por outras indústrias na produção de materiais de construção civil é a conduzida pela indústria cimenteira que recicla principalmente escórias de alto forno básica e cinzas volantes. Nos mercados inglês e norte-americano existem inclusive

associações setoriais voltadas à promoção e aperfeiçoamento do mercado de produto, tendo sido criada recentemente a *Worldwide Coal Ash Council*.

As cinzas leves são definidas como resíduos finamente divididos que resultem da combustão do carvão mineral pulverizado ou granulada com atividade pozolânica (ABNT, 1992). A Figura 6 ilustra o exemplo de cinzas leves Norte Americana.

Figura 6: Cinzas leves de usinas térmicas dos EUA



Fonte: *American Coal Ash Association*

Estudiosos dizem que um dos principais problemas ambientais causados por usinas termoeletricas a carvão mineral é a produção de toneladas de resíduos sólidos, entre eles as cinzas provenientes do processo de combustão dentro das fornalhas para geração de energia elétrica. A necessidade de destinação com baixo custo das cinzas das usinas fez com que se adotassem práticas de disposição em áreas inadequadas e sem as medidas de proteção necessárias.

Todo resíduo, e não somente as cinzas, pode ser reaproveitado, mas primeiramente precisa passar por uma etapa de caracterização. Segundo Glasser (1996), as chaves do sucesso para o reaproveitamento de cinzas são principalmente sua caracterização e a otimização do processo. A caracterização é uma etapa prévia necessária antes da utilização de um resíduo. A performance ou otimização, implica no estudo da viabilidade do material

para uma dada aplicação. A educação é necessária para criar oportunidade de utilização do resíduo em questão.

O desenvolvimento de uma aplicação que adiciona maior valor agregado ao resíduo também é importante, pois aumenta o apelo financeiro para a reciclagem (John e Zordan, 2001). Outro aspecto importante é que o emprego de subprodutos como matéria-prima, ao invés de resíduos. A barreira mais dominante na utilização das cinzas parece ser a falta de conhecimento geral sobre cinzas leves, suas propriedades e potenciais aplicações. Esta limitação pode ser superada através da educação do público, legisladores, reguladores, empresas privadas, etc. Essa educação deve convencer os potenciais usuários e as outras partes associadas, que as cinzas de carvão são matéria-prima benéfica, e não um resíduo a ser desperdiçado. Isso pode levar ao desenvolvimento de regulamentos pelas agências reguladoras ambientais e especificações padrão por parte das agências contratantes associados à utilização de cinzas leves em materiais de construção (Kyper *et al.*, 1993).

No Brasil, o emprego de cinza leve como pozolana iniciou em meados da década de sessenta, com a construção das estruturas de concreto do aproveitamento hidrelétrico de Jupia (Abreu, 1993). O uso de cinzas leves como substituto parcial do cimento diminui a exsudação, facilita o bombeamento, retarda o início de pega e faz aumentar a trabalhabilidade do concreto fresco. Além disso, contribuem para o aumento da resistência à compressão simples, incremento do volume na pasta de mistura e o aumento da atividade pozolânica (Canon, 1968).

Com a criação da Política Nacional de Resíduos Sólidos, PNRS em 2010, a partir a Lei nº 12.305, que regulamenta os princípios, objetivos, instrumentos e diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos (Brasil, 2010). Vieram também as exigências importantes quanto ao tratamento e recuperação dos resíduos, através do coprocessamento, reutilização ou reaproveitamento como uma das alternativas para a destinação final dos resíduos sólidos através da sua recuperação energética. Com sua criação, esperava-se na época que as termoelétricas a carvão apresentassem um aumento na taxa de reutilização e/ou reaproveitamento das cinzas. Contudo, após quase sete anos, verifica-se que essa iniciativa é ainda muito tímida no setor.

A reutilização das cinzas de carvão mineral está totalmente de acordo com aquilo que preconiza a PNRS. As cinzas podem ser usadas como substituto parcial do cimento originando os cimentos do tipo CP IV e CP II Z.

3.5 Gerenciamento Sustentável mediante Uso das Cinzas na Produção de Cimento

A maior parte dos estudos sobre reaproveitamento de resíduos de combustão de carvão mineral realizados são sobre a cinza volante devido às suas características físicas mais favoráveis, necessitando o mínimo beneficiamento para a sua utilização na produção do cimento. Além disso, tem-se a facilidade de estocagem dessas cinzas em silos (Kreuz, 2002).

Sundstron (2015), através de ensaios laboratoriais de três amostras de cinzas leves e pesadas de três termelétricas distintas, verificou que as cinzas leves apresentaram composições mais estáveis e reprodutíveis. O autor concluiu que este seria o principal fator que estimula a preferência da indústria cimenteira pelo uso da cinza leve, em detrimento à cinza pesada. Um cimento Portland[®] pozolânico pode apresentar em sua composição até 50% em cinzas (Bhattacharjee e Kandpal, 2002).

No acordo formalizado na Agenda 21, resultante do encontro realizado no Rio de Janeiro em 1992, denominado de Eco/92, foi estabelecida a necessidade da gestão dos resíduos à proteção ambiental. Definiu-se a iniciativa urgente de minimizar os resíduos sólidos, por meio de uma gestão preventiva, através da redução na sua geração, e da ampliação do reuso e da reciclagem (Moreira, 2006).

Segundo a Agência de Proteção Ambiental Americana, do inglês, *Environment Protection Agency* (US-EPA), antes de se pensar em solução de disposição, os resíduos devem ser geridos seguindo os três conceitos da gestão preventiva, os quais são: a redução, que produz o mínimo possível de resíduo; o reuso, que reutiliza o resíduo no próprio processo que o gerou ou em outro processo, mas sem alterar suas propriedades físico-químicas; e a reciclagem que transforma o resíduo para servir de insumo para outro processo diferente daquele que o produziu (Silva, 2011).

Piazza e Rui (1999) obtiveram e avaliaram as argamassas contendo cinzas pesadas e leves provenientes da Termelétrica de Charqueadas, no Estado do Rio Grande do Sul, em substituição total da areia por cinza pesada, e substituição parcial (15% e 30% em peso) da cinza pesada por cinza leve e concluíram que é viável. Já Lenzi (2001) utilizou cinzas provenientes do Complexo Termelétrico de Jorge Lacerda, em substituição do cimento por cinzas leves e da areia por cinzas pesadas, na dosagem de argamassas de revestimento. Nesses estudos, fica evidente que a redução de poluição gerada na produção de cimentos com adição de escórias e pozolanas é muito significativa, em função da redução das emissões de gás

carbônico, considerando que, para cada tonelada de clínquer produzido, uma tonelada de CO₂ é lançada no meio ambiente (Dal Molin, 2005).

Deve-se salientar que, para cada tonelada de cimento produzido, gera-se uma tonelada de CO₂, contribuindo, assim, com 7% de todo CO₂ que é lançado na atmosfera anualmente (Mehta, 1999). Além da poluição, a produção de cimento consome 884 Kcal para cada tonelada produzida (Lohtia e Ramachandran, 1995).

O destino mais comum dos resíduos no Brasil é a sua deposição em aterros sanitários. Isso gera muitos riscos de contaminação do solo e de mananciais de água, pois as possíveis medidas de proteção ambiental nesses casos têm durabilidade limitada, além de resultar em custos de manutenção de aterros relativamente elevados (Nefussi, 1985).

Muitos dos materiais empregados na construção possuem composições e processos de produção relativamente simples, toleram certo grau de variabilidade e exigem resistências mecânicas relativamente baixas (Seminário Cidades, Ciência e Tecnologia, 2003).

Segundo a Associação Americana de Cinzas de Carvão, do inglês, *American Coal Ash Association* (ACAA), o uso de subprodutos do carvão como substituto de outros materiais reduz os custos de construção, diminui o uso de água e energia e resulta em reduções substanciais de emissões de carbono. Para cada tonelada de cinzas leves de carvão usadas como substituto para o cimento Portland[®] no concreto, evita-se aproximadamente uma tonelada de emissões de carbono. O objetivo do Departamento de Energia dos Estados Unidos tem sido de aumentar o uso dos subprodutos, e iniciar com a meta de redução de 30% para 50% em 2010, prosseguindo nos anos seguintes, com o objetivo de assegurar que a indústria geradora de energia elétrica continue a adotar tecnologias mais avançadas e limpas para o uso do carvão (*U.S Department of Energy*, 2004).

Portanto, a utilização de cinzas, ou de outras pozolanas artificiais, permite resolver o problema de sua disposição final e são várias as aplicações estudadas para as cinzas como a produção de cimento (Santana *et.al.*, 2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo da combustão de carvão mineral de uma usina termoeletrica de São Luís, MA foi realizado conforme o estudo metodológico abaixo que se desenvolveu em cinco Etapas:

- 1) Coleta e preparação dos materiais;
- 2) Otimização das variáveis do sistema de dessulfurização;
- 3) Classificação do resíduo;
- 4) Caracterização química (composição química – fluorescência de raios x;
- 5) Estudo de ganho econômico e ambiental.

4.1 Materiais Utilizados

Foram utilizados 3 produtos, descritos a seguir.

4.1.1 Cal virgem

A cal virgem micropulverizada, fabricada pela Cal Norte Nordeste S.A, foi utilizada na usina termoeletrica, para a produção da solução de hidróxido de cálcio no sistema de dessulfurização. Essa cal é enviada em caminhões graneleiros denominados de “caminhões silos”. No processo, a cal virgem micropulverizada é armazenada em silos para iniciar a produção da solução de hidróxido de cálcio e posteriormente aspergir nas torres absorvedoras durante o tratamento de gases. Dentro do sistema de manipulação e preparação de lama de cal, a cal virgem (CaO) e água são alimentadas continuamente até a formação da lama de cal hidratada $[Ca(OH)_2]$, que é descarregada posteriormente por gravidade através para tanques apropriados providos de agitadores.

4.1.2 Cinzas leves

As cinzas leves utilizadas nesse trabalho foram cedidas pela usina termoelétrica em estudo. Esse material tem aspecto pulverulento e cor acinzentado claro, e é proveniente da combustão do carvão mineral utilizado dentro da caldeira para geração de energia elétrica.

As cinzas (Figura 7) são formadas dentro da caldeira durante a combustão do carvão mineral e em seguida são levadas junto dos gases de exaustão até os sistemas de dessulfurização (remoção dos óxidos de enxofre) e sistema de retenção de material particulado (retenção das cinzas), denominado filtro de mangas.

Figura 7: Cinza leve obtida do processo de dessulfurização



Fonte: Elaborado pelo autor

4.1.3 Água bruta

Em relação à água utilizada, tanto para a produção de vapor dentro da caldeira como nos outros sistemas da usina, tem-se um sistema de captação de água do mar localizada no cais do Porto do Itaqui. O sistema de captação de água do mar é composto de tomada de

água convencional, estação elevatória e adutora, as bombas de captação de água do mar transferem água até os limites do terreno da Usina. O sistema de pré-tratamento da água do mar localizado dentro da usina tem a função principal de efetuar a remoção dos sólidos de suspensão da água, matéria orgânica e afins fornecendo água clarificada para seus consumidores. Essa água é destinada à reposição de perdas da torre de resfriamento e ao sistema de dessalinização e desmineralização para suprir as demandas de água bruta da usina e de água desmineralizada do ciclo de geração térmica a vapor.

A água bruta, utilizada tanto no processo de produção da solução de hidróxido de cálcio quanto na formação da lama combinada, é proveniente desse sistema de tratamento de água do mar, localizada na própria usina termoelétrica. A lama de cal é uma mistura de leite de cal (água bruta + hidróxido de cálcio). A água já dessalinizada é utilizada na produção da lama de cinzas recicladas, que posteriormente é misturada à lama de cal, formando a lama combinada (água bruta + hidróxido de cálcio + cinzas leves recicladas). Outra utilização da água dentro desse contexto é na diluição das soluções de lama de cal quando se tem uma concentração acima da especificada para os testes (10% m/v).

4.2 Otimização do Processo do Sistema de Dessulfurização

A primeira etapa da estrutura metodológica compreende a realização de testes das variáveis de processo de dessulfurização (processo da captura dos óxidos de enxofre através da reação com a lama de cal). Esses testes tiveram como objetivo controlar algumas variáveis do processo do sistema de dessulfurização para que as cinzas adquirissem características químicas e mineralógicas aceitáveis para serem reaproveitadas na produção de cimento. Para isso, se faz necessário conhecer a fonte geradora.

4.2.1 Fonte geradora das cinzas

Para obter dados sobre a fonte geradora, foram feitas visitas técnicas e acompanhamentos diários dos testes *in loco* na área industrial da empresa geradora do resíduo. O objetivo das visitas e acompanhamentos foi participar, junto à equipe operacional e equipe da engenharia de processos da indústria, para garantir uma produção de cinzas leves

com os resultados de boa qualidade dentro das torres absorvedoras, responsável pela produção das cinzas leves. Informações sobre o funcionamento das torres absorvedoras, matéria-prima consumida, quantidade de resíduo gerado e outros dados foram de suma importância e entender o processo que gera o resíduo.

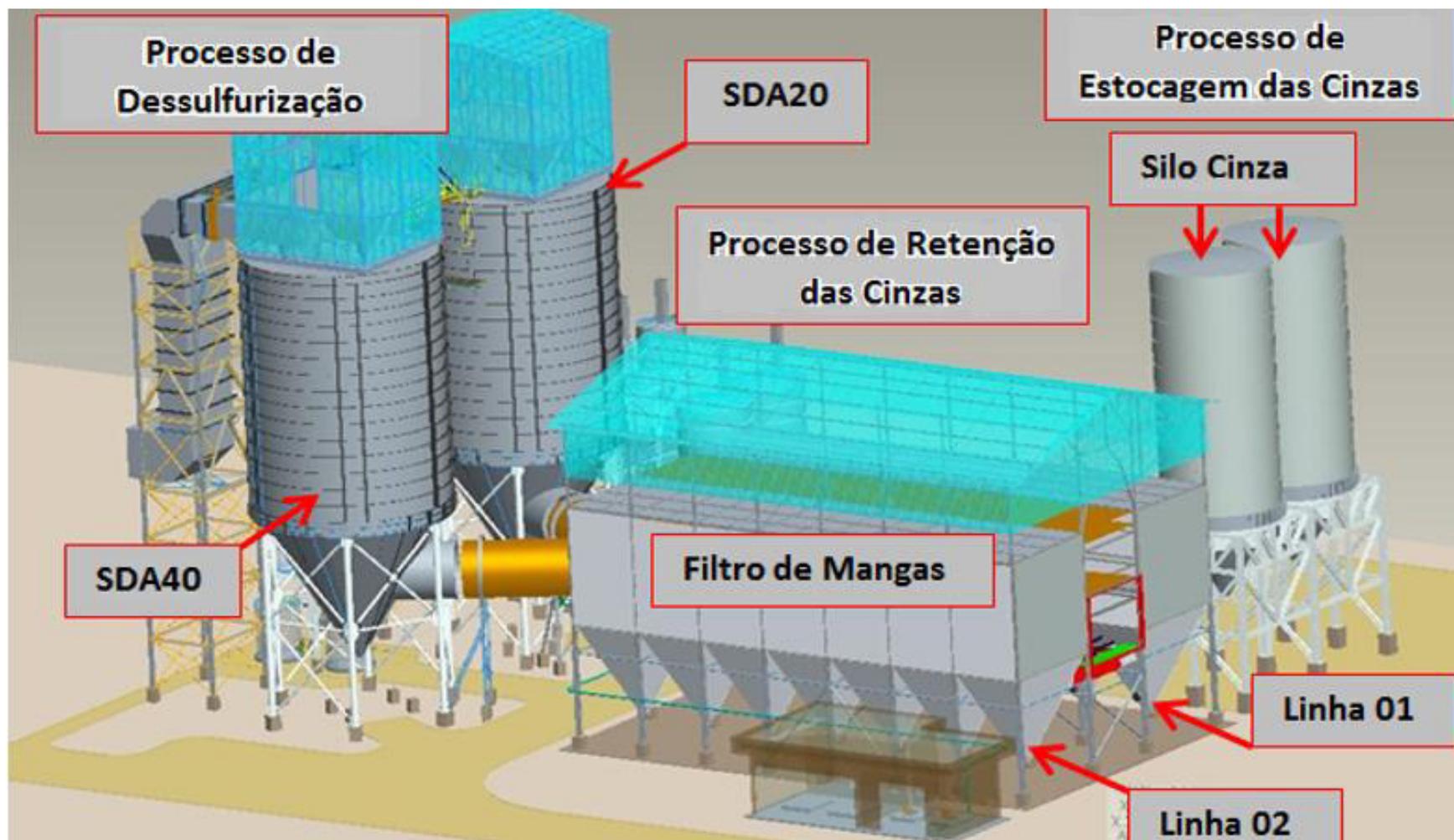
Localizada no estado do Maranhão e dentro da área do município de São Luís, a Usina Termelétrica utiliza a tecnologia da queima limpa do carvão mineral pulverizado incorporada com sistemas de proteção a impactos ambientais que visam atender as normas ambientais federais, regionais e do Banco Mundial. A usina termoelétrica é composta de uma unidade de 360 MW/h bruto (produção total, sem contar com o consumo próprio), queimando carvão mineral pulverizado. A usina é composta basicamente de uma caldeira, uma turbina a vapor e gerador, um transformador elevador/rebaixador, um condensador e uma torre de resfriamento. Vale destacar os sistemas auxiliares, incluindo sistemas de manuseio, transporte e estocagem de carvão e subestação elétrica de alta tensão. A inserção da usina termoelétrica no Sistema Interligado Nacional é feita através da conexão dos transformadores elevadores/rebaixadores aos barramentos da subestação da Eletronorte, em 230kV. Os combustíveis usados para geração de energia são óleo diesel e carvão mineral e a fonte de água de reposição da usina termoelétrica é do mar.

4.2.2 Estudo das variáveis do sistema de dessulfurização

Depois de entrar em combustão, o carvão mineral libera os gases e as cinzas leves, sendo estas arrastadas juntamente com os gases de exaustão e direcionadas às torres absorvedoras, onde é realizada a adição de adsorventes para tratamento dos gases de enxofre, isto é, dessulfuração dos gases. É nessa etapa do processo que acontece a incorporação do sulfito nas cinzas. Após essa etapa, as cinzas são recolhidas em um filtro de mangas e direcionadas aos silos de armazenamento.

As cinzas geradas foram analisadas para conhecimento dos parâmetros químicos de aceitabilidade como aditivo da fabricação do cimento e carregadas em caminhões silos para a fábrica de cimento da cidade local. A Figura 8 ilustra esquematicamente o processo de formação das cinzas leves, o sistema de retenção das cinzas leves, os silos de estocagem das cinzas leves e as linhas 01 e 02, de onde são coletadas as amostras.

Figura 8: Esquema do processo de dessulfurização, retenção e estocagem das cinzas



Fonte: (Enfil, 2009)

Os testes foram realizados no período 07/12/2015 a 16/04/2016, e o estudo se constituiu de etapas sucessivas de testes operacionais envolvendo o controle e otimização das variáveis do sistema de dessulfurização. As variáveis otimizadas foram: taxas de dosagem de cal virgem utilizada no sistema de dessulfurização (definida em 3,0 ton/h); taxas de dosagens de solução de hidróxido de cálcio (definida em 10%, m/v); ajustes de temperatura de reação nas torres absorvedoras (definidas entre 80°C e 110°C); ajustes na vazão de dosagem da solução de hidróxido de cálcio (definida em 3,0 m³/h).

Os parâmetros químicos avaliados foram os teores de: sulfito (SO₃) e perda ao fogo (incombustos). Os valores de referência para a cimenteira foram: teor de SO₃ ≤ 5% e teor de perda ao fogo ≤ 6%. Esses valores foram determinados pela empresa cimenteira em contrato formal assinado entre as partes. Para a realização dos testes, foram utilizados diferentes tipos de carvões minerais, porém com características parecidas, denominados como: Carvão “A”, “B”, “C”, “D”, “E” e “F”. O estudo teve o suporte técnico e operacional da usina térmica e empresa cimenteira envolvida.

A coleta das cinzas ocorreu sempre após a queima do carvão na caldeira da usina e passagem pelos sistemas de dessulfurização e retenção de particulados nesse caso específico, o filtro de mangas. O filtro de mangas é um equipamento puramente mecânico, os gases, sais e material particulado (pó) são forçados a passar pelas mangas. Grande parte do material sólido é retido no tecido filtrante e uma pequena parcela consegue passar o tecido e sai com os gases. O teor de pó que deve sair é < 50 mg/Nm³ conforme as normas ambientais vigentes. As cinzas foram coletadas em dispositivo de coleta na tubulação que conduz a cinza leve aos silos de armazenamento, denominados de linhas 01 e 02. As amostras foram identificadas como cinzas leves da linha 01 e cinzas leves da linha 02. As cinzas desse estudo foram provenientes do filtro de mangas, mas antes passaram por um sistema de dessulfurização de gases, constituído de duas grandes torres absorvedoras denominadas S.D.A 20 e S.D.A 40, do inglês, *Spray Dryer Absorber*, o qual utiliza uma solução de cal hidratada ou hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂, para reação de captura dos óxidos de enxofre.

A Figura 9 mostra a ampliação detalhada dos pontos de coleta das amostras de cinzas leves utilizadas no estudo anteriormente mostrada na Figura 8.

Figura 9: Pontos de coleta das amostras de cinzas leves



Fonte: Elaborado pelo autor

A adição do hidróxido de cálcio nos gases de exaustão que acontece nas torres absorvedoras, caso não seja acompanhada de ajuste na concentração e vazão, pode resultar em características químicas nas cinzas que inviabilizam sua utilização na incorporação da composição parcial ou total do cimento.

Durante os testes das variáveis de processo do estudo foram estipulados valores de dosagem, vazão de hidróxido de cálcio e toneladas por hora de cal (CaO) consumidas no processo de dessulfurização de gases, do inglês, *Flue Gas Dessulfurization*, FGD. Desse modo foram definidos uma concentração de 10% na solução de hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂, vazão de 3,0 m³/h de hidróxido de cálcio – Ca(OH)₂ o que corresponde a 0,3 ton/h de CaO no sistema de dessulfurização. O cálculo para definição da dosagem de 0,3 ton/h de CaO no sistema de dessulfurização é realizado conforme a Equação 1:

$$\text{Dosagem CaO (ton/h)} = 3,0 \text{ m}^3/\text{h} (\text{vazão de Ca(OH)}_2) \times 10\% \quad \textit{Equação 1}$$

Esses valores foram estabelecidos depois da realização de vários testes iniciais e verificações de outras experiências vivenciadas por outras unidades térmicas a carvão similares. Os testes e análises foram realizados no período de seis meses contínuos de pesquisa, iniciando em dezembro de 2015 e finalizado em abril de 2016, mas as amostras para validação da pesquisa correspondeu a um período total de 03 meses diferentes, conforme mostrado na Tabela 3. A amostragem representou 30 dias, tendo sido geradas 22 amostras de cinzas leves. Cada amostra coletada foi preparada dentro do laboratório químico da usina termoeétrica para pesagem de 10 g e secagem na estufa conforme norma ASTM C311-00, que dá diretriz sobre os métodos de teste padrão para amostragem e teste de cinzas leves ou pozolanas naturais para uso como uma adição mineral em cimento Portland.

Neste estudo, as cinzas leves foram identificadas, respectivamente, como cinzas leves da linha 01 e cinzas leves da linha 02. O pó retido no filtro de mangas cai por gravidade para as tremonhas de coleta. Das tremonhas, o pó é transportado via transporte pneumático fase densa até área de reciclagem (parte do pó) e grande parte para os silos de armazenagem. As amostras das cinzas da usina térmica foram coletadas em três períodos distintos e esquematizadas, conforme Tabela 3.

Tabela 3: Representação esquemática dos testes de caracterização das cinzas leves

1º Teste						
Tipo do Carvão	Período	Características do carvão utilizado - Enxofre Poder calorífico	Dias efetivos do teste	Quantidade de Amostras de cinzas	Índices aceitáveis para qualificação das cinzas	
Carvão A	07 a 09/12/15	0,57% / 6.148 kcal/kg	10	07	[SO ₃] ≤ 5%	Perda ao Fogo ≤ 6%
Carvão B	10 a 15/12/15	0,53% / 6.148 kcal/kg				
Carvão C	16 e 17/12/15	0,55% de 6.148 kcal/kg				
2º Teste						
Carvão D	14/03/16 a 22/03/16	0,53% 6.026 kcal/kg	09	07	[SO ₃] ≤ 5%	Perda ao Fogo ≤ 6%
3º Teste						
Carvão E	06 a 13/04/16	0,49% 5.999 kcal/kg	11	08	[SO ₃] ≤ 5%	Perda ao Fogo ≤ 6%
Carvão F	13 a 16/04/16	0,49 % 6.006 kcal/kg				

Fonte: Elaborado pelo autor

A denominação “linha 01” refere-se ao lado do filtro de mangas no qual foram coletas as cinzas leves; a linha 01 é composta de 7 câmaras de filtração com suas 7 respectivas tremonhas que recebem as cinzas da torre absorvedora S.D.A20. A denominação “linha 02” refere-se ao lado do filtro de mangas no qual também foram coletas as cinzas leves; a linha 02 também é composta de 7 câmaras de filtração e com suas 7 respectivas tremonhas que recebem as cinzas da torre absorvedora S.D.A40. As cinzas são transportadas pelas linhas 01 e 02 pneumaticamente até os silos de estocagem das cinzas leves para serem descarregadas em caminhões.

4.3 Caracterização das Cinzas Leves

As amostras de cinzas foram submetidas às análises mineralógica, teor de sulfito e teor de perda ao fogo (incombustos) e a classificação do resíduo.

4.3.1 Classificação do resíduo

Para a classificação do resíduo, foram utilizadas as metodologias baseadas “SW 846 (USEPA 1986, Método de Ensaio para a Avaliação do Relatório de Resíduos Sólidos de número 846, Washington, DC” e as referências: NBR 10004/2004, NBR 10006/2004 e NBR 10005/2004 da ABNT. A classificação do resíduo foi realizada por uma empresa externa especializada “X”, a pedido da usina termelétrica no ano de 2014.

4.3.2 Caracterização química

Para as análises de perda ao fogo (incombustos) das cinzas, pesou-se 1,00g de cada amostra de cinza leve dentro de um cadinho previamente tarado, e depois aqueceu-se a 950°C em forno mufla durante 25 minutos. Depois de resfriado, a amostra foi pesada e determinado o teor de perda ao fogo, conforme a NBR NM 18:2004. O valor de perda ao fogo nas cinzas foi calculado pela Equação 2.

$$\% \text{ P.F} = \frac{(\text{massa amostra inic.} + \text{cadinho}) - (\text{massa amostra fin.} + \text{cadinho})}{\text{massa amostra inic.}} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Para as análises de sulfito, pesou-se 0,20 g da amostra no cadinho e, em seguida, analisou-se empregando-se o equipamento de análise elementar TruSpec módulo S (LECO corporation, EUA) para determinação do teor de enxofre (%). Após essa análise, fez-se uma conversão para sulfito (anidrido sulfúrico), conforme método ASTM D0516 (Teste Padrão para Enxofre Total em Carvão e Coque de Combustão e Resíduos) e ASMT 4239:97 (Teste Padrão para Enxofre em Carvão e Coque). O valor de sulfito nas cinzas foi calculado pelo valor obtido da análise do enxofre elementar e multiplicado pelo fator 2,5 (Equação 3).

$$\text{Anidrido Sulfúrico (\%)} = \text{Teor de enxofre (\%)} \times 2,5 \quad \text{Equação 3}$$

4.3.3 Caracterização mineralógica

As cinzas leves também passaram por análise mineralógicas no laboratório de Química da Central de Energia da Universidade Federal do Maranhão (UFMA). As análises foram realizadas pelo equipamento de fluorescência de raio-x do modelo S8 Tiger (Bruker, EUA) método do pó. O objetivo da análise mineralógica foi identificar, de forma minuciosa, quais os compostos mais abundantes nas cinzas leves. Isso foi observado através do percentual dos óxidos e compostos químicos presentes nas cinzas que as caracterizem como material pozolânico útil para utilização na incorporação parcial ou total na fabricação de cimento.

4.4 Reaproveitamento das Cinzas

4.4.1 Estudo do ganho ambiental e econômico mediante reaproveitamento das cinzas

Este estudo esteve voltado para dois principais aspectos: a redução das emissões de CO₂ e a redução do consumo de água bruta para umectação das cinzas nos pátios internos

da usina. Com relação ao primeiro aspecto, foi avaliada a redução das emissões de CO₂, com base no cálculo realizado pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos onde diz que para cada tonelada de resíduos das cinzas usada na fabricação do cimento, aproximadamente 1,0 ton de dióxido de carbono (CO₂) é impedida de ser liberada para a atmosfera (*U.S Department of Energy*, 2004). Desse modo, foram contabilizados os volumes de cinzas (ton/mês) da usina termoeletrica destinadas a indústria cimenteira no ano de 2016 e posteriormente realizado o cálculo da redução das emissões de dióxido de carbono referente a utilização do volume de cinzas leves empregadas na fabricação do cimento (Equação 4).

$$\text{Redução de CO}_2 = \text{Volume de cinzas enviadas a cimenteira (ton/mês)} \quad \text{Equação 4}$$

No tocante ao segundo aspecto, foi avaliada a redução do consumo de água bruta da usina termoeletrica, devido à utilização da água para umectação das cinzas nos pátios internos da usina durante o descarregamento.

Esse estudo foi realizado tendo-se como referência a premissa de que, para cada três caçambas (capacidade de 12 m³ para cada caçamba) de cinzas leves descarregadas no pátio interno da usina termoeletrica, utiliza-se um caminhão pipa (capacidade de 15 m³) para umectar as cinzas leves e conseqüentemente diminuir as emissões de material particulado. Sendo assim, temos que para cada 36 m³ de cinzas descarregadas no pátio da usina, gasta-se 15 m³ de água bruta. Desse modo, foi calculado o volume total de cinzas (ton/mês) destinadas para a fabricação do cimento pelo resultado da razão entre os valores de 36 m³ e 15 m³, resultando no fator 2,4 (Equação 5).

$$\text{Economia de água} = \text{Volume de cinzas enviadas a cimenteira (ton/mês)} \times 2,4 \quad \text{Equação 5}$$

O estudo de ganho econômico contempla dois aspectos: receita com relação a destinação das cinzas leves à cimenteira e economia dos custos referentes a destinação ao aterro sanitário externo. No primeiro aspecto, foi realizado um cálculo tomando como base os volumes de cinzas (ton/mês) da usina termoeletrica destinadas à indústria cimenteira no ano de 2016 e multiplicados pelo valor de venda estipulado em R\$ 7,00 para cada tonelada de cinzas leves (Equação 6).

$$\text{Receita} = \text{Volume de cinzas vendidas a cimenteira (ton/mês)} \times \text{R\$ 7,00} \quad \text{Equação 6}$$

Em relação ao segundo aspecto, foi realizado um cálculo tomando como base os volumes de cinzas (tonelada/mês) da usina termoelétrica destinadas à indústria cimenteira no ano de 2016 que seriam destinadas ao aterro sanitário externo e que compreende os seguintes custos: custo de movimentação das cinzas leves dos silos de estocagem para o pátio interno da usina termoelétrica, custo de frete das cinzas leves do pátio interno da usina termoelétrica para o aterro sanitário externo e custo de destinação das cinzas leves do pátio interno da usina termoelétrica para o aterro sanitário externo (Equação 7).

Economia = Volume cinzas enviadas a cimenteira (ton/mês) x Valor dos custos *Equação 7*

Resumidamente, as Equações 6 e 7 foram utilizadas para quantificar o ganho econômico, ou seja, mensurar as ações de aspecto financeiro e lucrativo referente ao reaproveitamento das cinzas leves da usina termoelétrica em questão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 A Fonte Geradora das Cinzas

As cinzas leves geradas na usina térmica de São Luís do Maranhão, com uma potência instalada da térmica é de 360 MW, são provenientes da queima de carvão mineral importado, majoritariamente da Colômbia, com cerca de 8-10% de cinzas e poder calorífico de 6100 kcal/kg (Boletim Cientec, 2016). O carvão mineral (minas da Colômbia) vem através do modal aquaviário (navios) até o Porto do Itaqui, onde é descarregado e transportado por caminhões ou esteiras até os pátios da usina. Em seguida, o carvão é enviado aos silos de armazenamento, através de correias transportadoras, sendo então conduzido para uma esteira mecânica ao sistema de moagem para passarem por um processo de uniformização (moagem do carvão mineral), com o objetivo de diminuir a granulometria (tamanho). O carvão pulverizado é injetado dentro da caldeira e queimado para gerar vapor; ao entrar em combustão, o carvão libera os gases voláteis, os outros gases na forma de óxidos e as cinzas, que nesse caso são os materiais particulados em sua grande maioria.

Os gases de exaustão, antes de serem expelidos pela chaminé para a atmosfera, passam por um Sistema de dessulfurização e retenção das cinzas e particulados, evitando danos ao ambiente. Tal sistema objetiva a limpeza dos gases de combustão da caldeira,

através da retirada dos óxidos de enxofre (SO_x), bem como do material particulado (cinzas volantes). O sistema FGD consiste em: sistema de manipulação de cal; sistema de hidratação da cal; sistema de armazenamento de material particulado; sistema de ar comprimido, SDA's (*Spray Dry Absorber*), e filtros de mangas.

Existe também o sistema de manipulação e preparação de cal, a cal virgem (CaO) e água são alimentadas continuamente à extremidade de entrada da seção de. A lama de cal hidratada $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ é descarregada por gravidade para tanques apropriados providos de agitadores. No sistema dos SDA (*Spray Dry Absorber*), os gases de combustão são resfriados pela evaporação de uma suspensão pulverizada de lama combinada (cal hidratada + lama de cinzas), injetada através de três atomizadores rotativos na parte superior das torres de absorção. Esta suspensão fornece o reagente necessário para capturar os óxidos de enxofre nos gases em uma reação ácido-base que produz sais à base de cálcio (por exemplo, sulfeto de cálcio e sulfato. Após a passagem pelo SDA, os gases com material particulado entram no filtro de mangas para o controle final.

Em regime de operação plena, a termoelétrica produz 519 t/dia de resíduos, sendo composto de 25 t/dia de cinza de fundo, 230 t/dia de cinzas leves e 144 t/dia de FGD - resíduos de dessulfuração. Há também a produção de 120 t/dia de lodo de clarificação de água do mar. A produção anual de resíduos estimada é de 153.300 m^3 e existe uma bacia *on site* com um volume de $4 \times 13.440 \text{ m}^3$ ($= 53.760 \text{ m}^3$), o que permite um armazenamento correspondente a apenas 4 meses (Boletim Cientec, 2016).

5.2 Otimização do Processo do Sistema de Dessulfuração

O estudo de otimização das variáveis do sistema de dessulfuração das cinzas foi fundamental para garantir qualidade e aplicabilidade desse resíduo na indústria cimenteira local. As variáveis de controle para garantir essa qualificação estão diretamente ligadas à operação sinérgica do processo de dessulfuração de gases da usina.

A principal característica das cinzas leves é o fato de as mesmas passarem por um sistema de dessulfuração de gases, constituído de grandes torres absorvedoras denominadas *Spray Dryer Absorber*, SDA, os quais utilizam solução de cal hidratada (hidróxido de cálcio) para reação de captura dos óxidos de enxofre. Essa dessulfuração dos gases cria uma

característica de “contaminação” das cinzas, ou seja, as cinzas são capturadas nos sistemas de retenção de material particulado com um teor de sulfito ou anidrido mais elevado.

Tal controle inclui o monitoramento das temperaturas das reações dentro das torres absorvedoras, que não podem ficar abaixo de 80°C e nem acima de 110°C, pois as reações de capturas dos óxidos de enxofre não são efetivas. As definições da dosagem de cal virgem ficaram estipuladas em 0,3 ton/h de CaO; tal valor foi definido com base em vários testes anteriores, que evidenciaram que essa quantidade de dosagem de cal virgem no sistema de dessulfurização seria o ponto de equilíbrio que garante a qualidade das cinzas com relação ao teor de sulfito, ou seja, se esse valor ficar maior do que o especificado, os teores de sulfito nas cinzas ficarão fora do valor ideal para o reaproveitamento, nesse caso menores que 5%. O valor de dosagem de cal virgem é definido pelas variáveis de concentração e vazão da solução de Ca(OH)_2 .

Com relação à concentração, definiu-se um valor de concentração de 10% na solução de Ca(OH)_2 e o valor de vazão da solução foi definida em 3,0 m³/h da solução de Ca(OH)_2 . O valor dessas duas variáveis compõem o valor de dosagem da cal virgem no sistema de dessulfurização, ou seja, tem-se a multiplicação de 3,0 m³/h por concentração de 10% da solução de Ca(OH)_2 para chegar ao valor de 0,30 ton/h de CaO.

Desse modo, fez-se toda otimização do processo do sistema de dessulfurização com base no controle dessas variáveis acima mencionadas e que são mostradas a seguir: concentração de Ca(OH)_2 na faixa de 10%, vazão de Ca(OH)_2 na faixa de 3,0 m³/h, temperatura de reação nas torres absorvedoras entre 80°C a 110°C e conseqüentemente uma dosagem de cal virgem na faixa de 0,3 ton/h.

O perfeito controle e otimização dessas variáveis possibilitou a formação de cinzas leves com características ideais para o reaproveitamento dentro da indústria do cimento.

5.3 Caracterização das Cinzas

5.3.1 Classificação do resíduo

As análises e ensaios referentes à classificação do resíduo (cinzas leves) de lixiviação e solubilização resultaram em valores condizentes com os limites permitidos pela

NBR 10004:2004. Desta forma, pode-se afirmar que os parâmetros satisfazem os limites permitidos. Em função dos resultados obtidos, a amostra de resíduo (cinzas leves) foi classificada como Classe II A - Resíduo Não Inerte, ou seja, um material não perigoso, porém não inerte.

Esse resíduo por ser considerado Classe II-A, precisa ser manuseado com alguns critérios de segurança que passam pela utilização de equipamentos de proteção individual obrigatórios, tais como: luvas; macacão de proteção contra materiais corrosivos e perigosos; óculos de segurança; botinas; máscaras contra poeiras entre outros. Além do cuidado no manuseio, outro ponto de atenção é o armazenamento desse resíduo, no caso em estudo, o resíduo é armazenado em um pátio interno controlado com toda tecnologia de proteção contra vazamentos e contaminação dos solos e recursos hídricos.

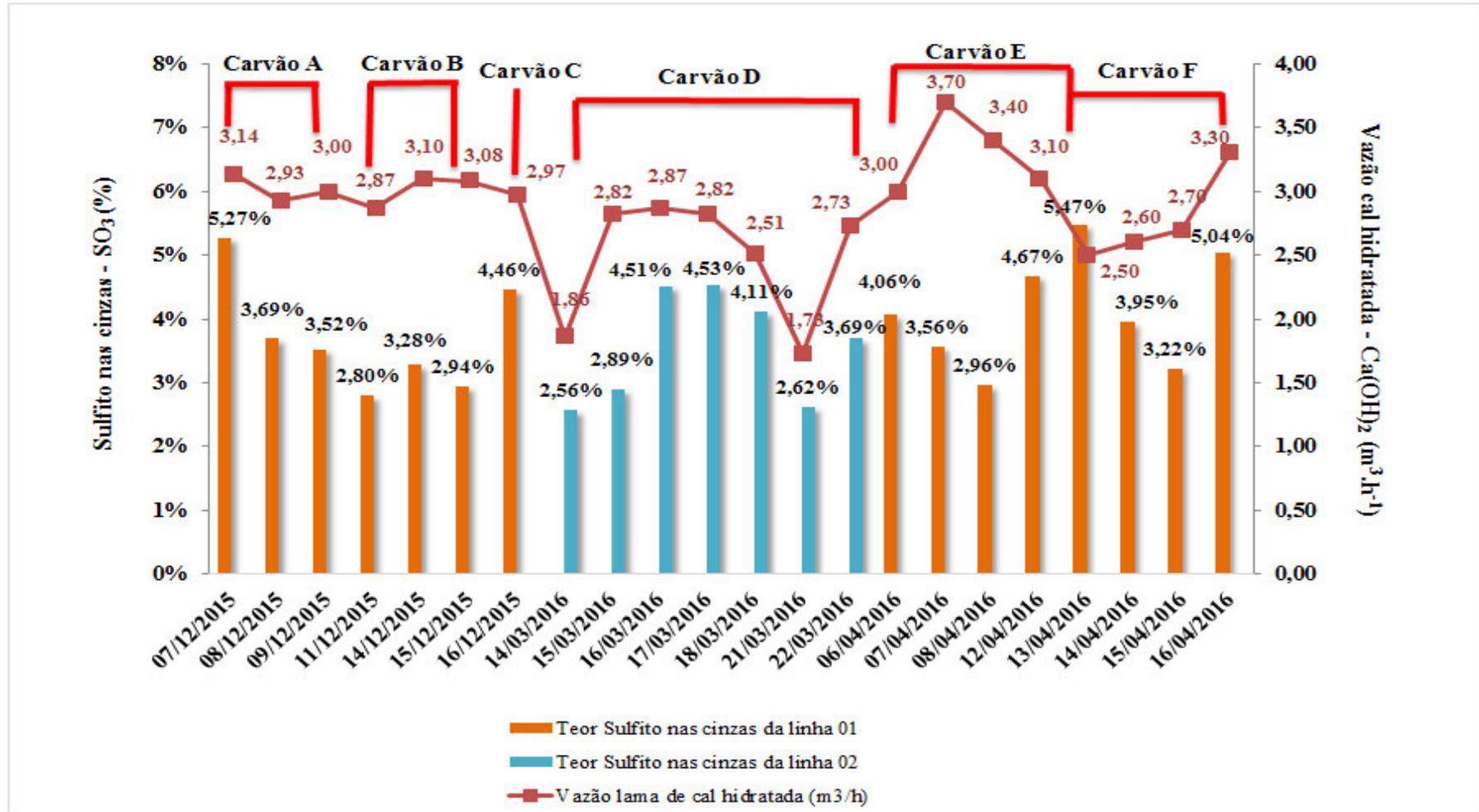
E por último, o transporte também exige segurança e cuidados, tais como: motoristas habilitados para transporte de resíduos perigosos; caminhões com seus basculantes devidamente fechados e cobertos evitando ao derramamento ou dispersão de material particulado ao longo da rota e plano de contenção em caso de derramamento desse resíduo em outras áreas que não sejam os aterros e silos de estocagem.

5.3.2 Teor de sulfito

A Figura 10 mostra os resultados dos três períodos de testes da caracterização química referente ao teor de sulfito nas cinzas leves. Os resultados da Figura 10 evidenciou de que forma a dosagem de reagente (CaO) interferiu diretamente na qualidade das cinzas, e por isso deve-se ter um adequado controle das variáveis de processo durante a formação das cinzas leves.

Os resultados demonstraram ainda que no período do 1º teste (07/12/15 a 16/12/15), as caracterizações químicas das cinzas referentes ao teor de sulfito ficaram abaixo de 5%, exceto no dia 07/12/15, onde houve uma adição de 5,1 ton/h de cal muito acima do limite de 3,0 ton/h de cal estabelecido como parâmetro dos testes no sistema do FGD, o que resultou no teor de sulfito na faixa de 5,27%, resultado acima do limite para sulfito estabelecido para o reaproveitamento do resíduo. Essa adição extra se deu pelo motivo de ajuste de processo para início do teste; nesse dia em específico a adição de cal foi sendo ajustada até o parâmetro especificado no teste.

Figura 10: Teores de sulfito nas cinzas leves observados durante os testes



Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados do período do 2º teste (14/03/16 a 22/03/16) para o teor de sulfito evidenciam que todos os valores se mantiveram abaixo do limite de 5%, entretanto observou-se um aumento nos teores ocasionado por maiores vazões de solução de hidróxido de cálcio e conseqüentemente maiores dosagens de cal injetadas no sistema de dessulfurização durante o teste o que afeta diretamente no aumento do teor de sulfito nas cinzas leves.

Os resultados do 3º teste (06/04/16 a 16/04/16), em comparação com os do 1º e 2º testes tiveram valores maiores devido à constância da adição de dosagem de cal virgem no sistema durante o teste que ficou dentro do valor limite de 0,3 ton/h, em contrapartida durante os 1º e 2º testes a média de dosagem de cal virgem no sistema de dessulfurização durante os testes foi de 0,26 ton/h e 0,28 ton/h de cal (essa média exclui o valor de 0,51 do dia 07/12/15, pois foi um ponto de desvio atípico do processo). Observou-se que a adição de cal esteve diretamente relacionada ao teor de enxofre do carvão a ser queimado na caldeira, pois quanto maior este teor, maior a quantidade de cal virgem necessária ao processo de dessulfurização, o que faz aumentar os teores de sulfito nas cinzas. Essa relação se dá porque, quanto mais reagente adiciona-se ao processo de dessulfurização, maior é a quantidade de reagente que não reagirá para formar os produtos nas reações de neutralização ácido-base que ocorre dentro das torres absorvedoras, dessa forma, sobra reagente e as cinzas saem “contaminadas”, ou seja, com elevados teores de sulfito e não são reaproveitadas.

Os resultados apresentados também mostraram que no período do 3º teste, as caracterizações químicas das cinzas referentes ao teor de sulfito ficaram com valores mais altos, porém abaixo de 5%, exceto nos dias 13 e 16/04/16. No dia 16/04/16, houve uma adição de 0,33 ton/h de cal acima do limite de 0,30 ton/h de cal estabelecido como parâmetro dos testes no sistema do FGD, o que resultou no teor de 5,04%, resultado acima do limite para sulfito estabelecido para o reaproveitamento do resíduo. Quanto ao resultado do dia 13/04/16, observou-se que não houve mudanças de parâmetros de processo que justificassem o teor de sulfito de 5,47%, acima do limite desejado, uma possível justificativa para essa discordância pode estar relacionada à amostra ter sido contaminada durante a coleta ou armazenagem.

Observou-se, durante os estudos, que existe uma relação direta entre os valores de sulfito e a dosagem de cal virgem no sistema de dessulfurização, ou seja, quando os valores para o sulfito ficam acima dos limites estabelecidos como parâmetros das cimenteiras, isso se deve exclusivamente ao incremento adicional do reagente o óxido de cálcio no processo caracterizando valores acima do especificado (0,3 ton/h de CaO) para os testes.

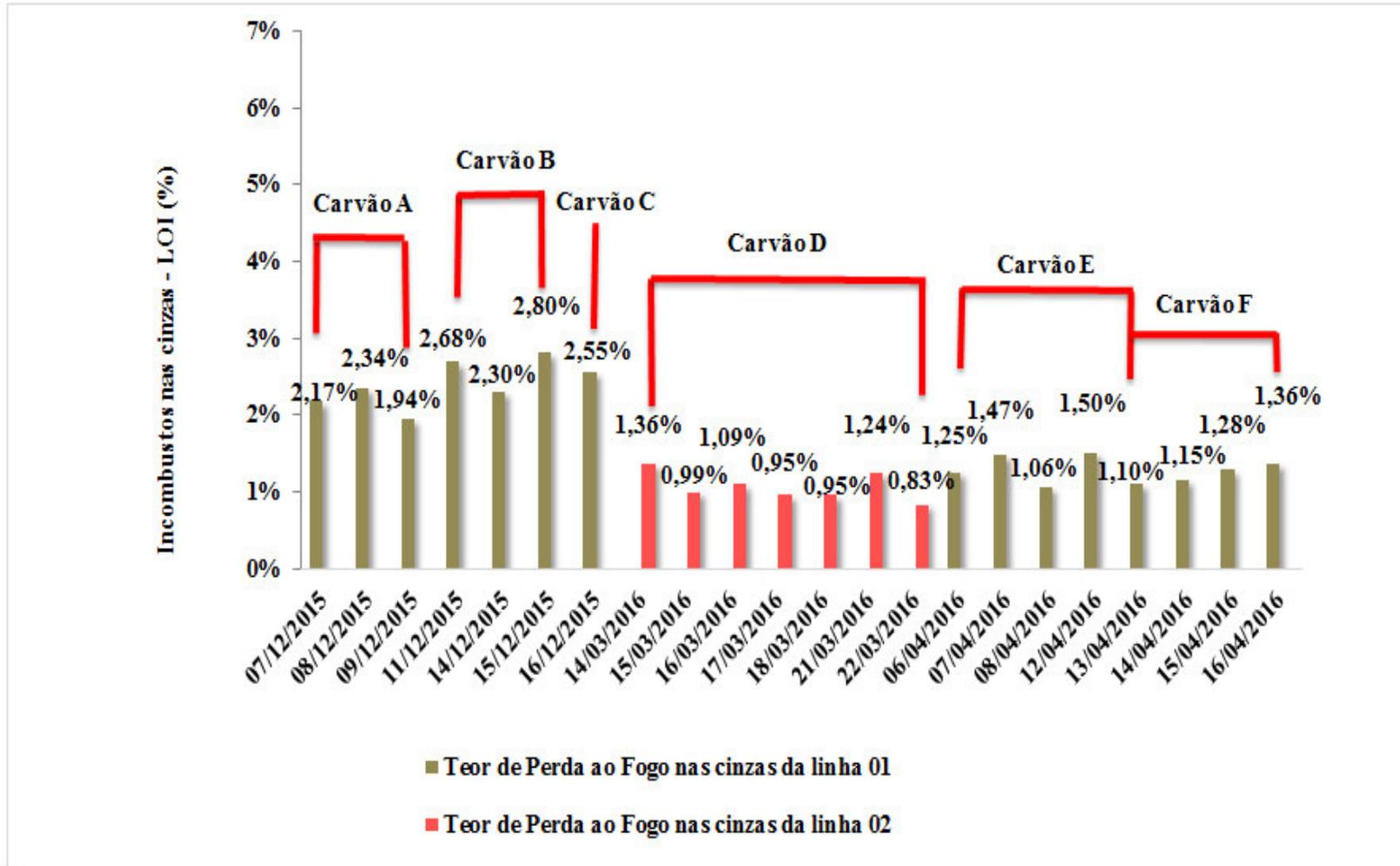
5.3.3 Teor de incombustos

Todos os valores de perda ao fogo do 1º teste (07/12/15 a 16/12/15), apresentaram-se abaixo do limite de 6%, (Figura 11), mantendo-se abaixo de 3% devido a uma boa estequiometria de combustão do carvão dentro da caldeira, proporcionada pelo rígido controle das condições operacionais.

No 2º teste (14/03/16 a 22/03/16), os valores de perda ao fogo mantiveram-se abaixo do valor de referência (Figura 15), indicando mais uma vez que a combustão do carvão foi bem regular durante o teste, isentando as cinzas de partículas de incombustos. No 3º teste (06/04/16 a 16/04/16), os valores caíram para abaixo de 2%, o que se deve mais uma vez à combustão do carvão regular dentro da caldeira durante o teste, resultando na formação de cinzas de excelente qualidade para o fim cimenteiro.

O teor de incombustos é um parâmetro importante não somente porque evidencia a qualidade das cinzas, mas também porque mostra que o processo de combustão dentro da fornalha está deficiente. Deste modo, pode-se ajustar o processo em tempo hábil, de forma que se tenha melhor qualidade e se minimize as perdas com o combustível (carvão mineral) e eventuais desqualificações das cinzas leves para um possível reaproveitamento.

Figura 11: Teor de perda ao fogo nas cinzas leves observados durante os testes



Fonte: Elaborado pelo autor

5.3.4 Composição química

Foram realizadas análises químicas por fluorescência de raio-x das cinzas leves, tendo sido tomadas duas amostras. A análise química das cinzas consistiu em apenas duas amostras, pois como não existiu variações significativas em relação as composições dos carvões utilizados durante os testes e do tipo da caldeira, não foi necessário analisar todas as cinzas leves geradas. Essa única análise evidenciou perfeitamente a caracterização dos óxidos presentes nas cinzas em estudo (Tabela 4).

Tabela 4: Análise química por fluorescência de raios x das cinzas leves dos testes

Carvão “E”		Carvão “F”	
Composição Química	Valor percentual (%) Amostra 01	Composição Química	Valor percentual (%) Amostra 02
SiO ₂	41,1	SiO ₂	37,9
Al ₂ O ₃	15,8	Al ₂ O ₃	15,6
Fe ₂ O ₃	6,08	Fe ₂ O ₃	8,1
CaO	5,3	CaO	5,7
SO ₃	3,6	SO ₃	5,3
Na ₂ O	2,5	Na ₂ O	2,1
K ₂ O	1,6	K ₂ O	1,6
MgO	1,3	MgO	1,4
TiO ₂	0,8	TiO ₂	0,8
BaO	0,5	BaO	0,4
P ₂ O ₅	0,4	P ₂ O ₅	0,5
SrO	0,1	SrO	0,1
V ₂ O ₅	0,05	V ₂ O ₅	0,05
MnO	0,02	MnO	0,04
ZrO ₂	0,01	ZrO ₂	0,01
ZnO	0,01	ZnO	0,02
SeO ₂	0,01	SeO ₂	0,01

Fonte: Elaborado pelo autor

Pelos dados constantes na Tabela 4, foi possível constatar que cerca de 60% das cinzas leves geradas foram compostas pelos óxidos de silício (sílica), alumínio (bauxita) e ferro (hematita), o que corresponde, respectivamente, às concentrações médias de 39,5%, 15,7% e 7,1%. O restante dos constituintes químicos das cinzas leves foi formado por outros óxidos (de cálcio, de enxofre, de sódio, de potássio e de magnésio), além de traços de outros metais na forma de dióxido de titânio, óxido de bário, pentóxido de fósforo, óxido de estrôncio, entre outros. Bauer (2008) afirma que o cimento Portland[®] possui como constituintes fundamentais, a cal (CaO), a sílica (SiO₂), a alumina (Al₂O₃), o óxido de ferro (Fe₂O₃), o óxido de magnésio (MgO), a água e o anidro sulfúrico (SO₃). E como constituintes menores, impurezas, tais como óxido de sódio, potássio, titânio, e substâncias de menor importância. Tais dados corroboram com os resultados obtidos no presente estudo. Portanto, a análise química por fluorescência de raio-x ratifica a composição química das cinzas leves do estudo como materiais pozolânicos que podem ser utilizados na constituição química do cimento Portland[®].

5.4 Benefícios Relativos ao Reaproveitamento das Cinzas

Os resultados das análises químicas das cinzas leves da usina de São Luís, MA, são semelhantes a composição química das cinzas leves da maior usina brasileira de geração à carvão mineral, ou seja, os principais constituintes também foram a alumina, óxido de ferro.

Um estudo realizado na maior usina termoelétrica a carvão do Brasil evidenciou que embora haja certo grau de variação na petrologia dos componentes orgânicos, os carvões fornecidos para as diferentes unidades têm características da matéria mineral semelhantes (Fernando *et. al*, 2001). Pelos dados da Tabela 5, são comparados os resultados das maiores composições químicas existentes nas cinzas leves da usina termoelétrica de São Luís, MA e das cinzas do Complexo Termoelétrico de Jorge Lacerda, SC.

Essa comparação das composições químicas foi importante para ressaltar a diferença existente entre os tipos de carvões minerais utilizados no processo de geração de energia. No Complexo Termoelétrico de Jorge Lacerda, SC, o carvão mineral utilizado é o carvão nacional, ou seja, são carvões com maiores teores de cinzas e enxofre na sua composição; em contrapartida, os carvões minerais utilizados na usina termoelétrica de São Luís, MA, são carvões importados da Colômbia, ou seja, possuem teores menores de cinzas e enxofre. Tal diferença foi fundamental durante os procedimentos para a otimização do processo do sistema de dessulfurização, pois com os carvões com baixos teores de enxofre, a necessidade de

injeção da lama de cal foi bem pequena e a produção de cinzas foi bem inferior em comparação às usinas da região Sul do país.

Tabela 5: Comparação da composição das cinzas leves da usina termoeletrica de São Luís, MA e do Complexo Termoeletrico de Jorge Lacerda, SC.

Usina Termoeletrica de São Luís, MA		Complexo Termoeletrico de Jorge Lacerda, SC	
Composição Química	Valor percentual (%) Amostra 01	Composição Química	Valor percentual (%) Amostra 02
SiO ₂	41,1	SiO ₂	60,14
Al ₂ O ₃	15,8	Al ₂ O ₃	25,71
Fe ₂ O ₃	6,08	Fe ₂ O ₃	5,48
CaO	5,36	CaO	1,42
SO ₃	3,63	SO ₃	1,39

Elaborado pelo autor

Depois da etapa de otimização do processo do sistema de dessulfurização e realização das análises químicas das cinzas leves, a empresa cimenteira testou efetivamente a utilização das cinzas leves provenientes do estudo na fabricação de cimento. Os resultados dos testes iniciais da fabricação do cimento a partir destas cinzas da combustão de carvão, foram positivos, ao ponto de serem fabricados dois tipos de cimento, do tipo CP IV e CP II Z. Atualmente, esses dois tipos de cimentos já são produzidos a partir de cinzas leves da combustão de carvão mineral e desde 2016 já são comercializados em toda cidade de São Luís, MA.

5.4.1 Ganhos econômicos

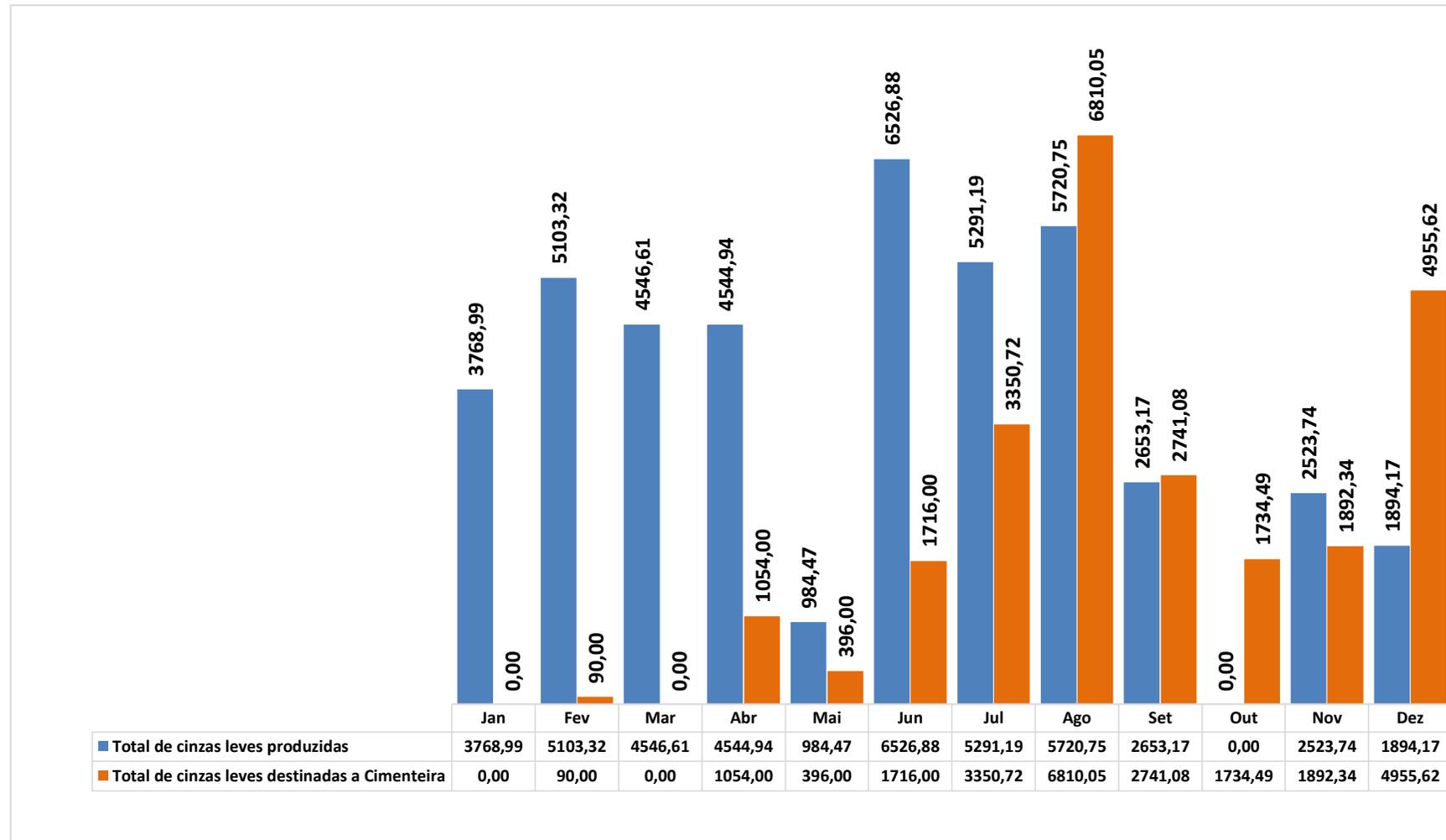
Como já mencionado, o processo de geração de energia através de térmicas a carvão apresenta um elevado potencial poluidor, devido à geração de resíduos. Uma alternativa tecnológica viável para reduzir esse efeito seria a incorporação das cinzas leves em produtos da indústria do cimento (Borlini *et al.*, 2005). Ora, a produção do cimento consome significativa quantidade de energia, usa elevadas quantidades de matérias-primas não renováveis, gera extração de grande volume de minerais e causa significativo impacto ambiental. Se pelo menos uma parte dos insumos puder ser substituída por subproduto de outros processos, é indiscutível que haverá consideráveis impactos positivos, tanto econômicos quanto ambientais.

Particularmente, a usina termoeétrica de São Luís, MA tem uma produção média de 75.212 mil ton de cinzas (cinzas leves e cinzas pesadas) por ano (média dos anos de 2014 e 2015), sendo produzidas de 90% a 95% de cinzas leves e 5% a 10% de cinzas pesadas.

O total de cinzas leves geradas no ano de 2016 foi de 43.558,23 ton e o quantitativo destinada à cimenteira foi de 24.740,30 ton, o que corresponde a 56,80 % de destinação e reutilização das cinzas leves como insumo para o cimento CP IV e CPIIZ. Esse percentual pode melhorar ainda mais, porém isso depende de fatores externos, principalmente o despacho de geração da usina nos próximos anos e a tendência da economia da construção civil. Toda essa produção de cinzas leves foi transportada para os silos de estocagem dentro da usina e depois foram descarregadas diretamente nos caminhões silo. A Figura 13 mostra o carregamento dos caminhões graneleiros ou “caminhões silo” que recebem as cinzas leves dos silos de estocagem da usina e transportam até a cimenteira.

A Figura 12 mostra a relação entre a quantidade de cinzas leves produzidas e a quantidade de cinzas leves reaproveitadas para fabricação do cimento CPIV, em 2016 e a Figura 13 mostra como foi realizado o carregamento de cinzas leves da usina termoeétrica para a cimenteira.

Figura 12: Cinzas leves produzidas x cinzas leves destinadas à cimenteira



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 13: Carregamento de cinzas leves da usina termoeletrica para a cimenteira



Fonte: Elaborado pelo autor

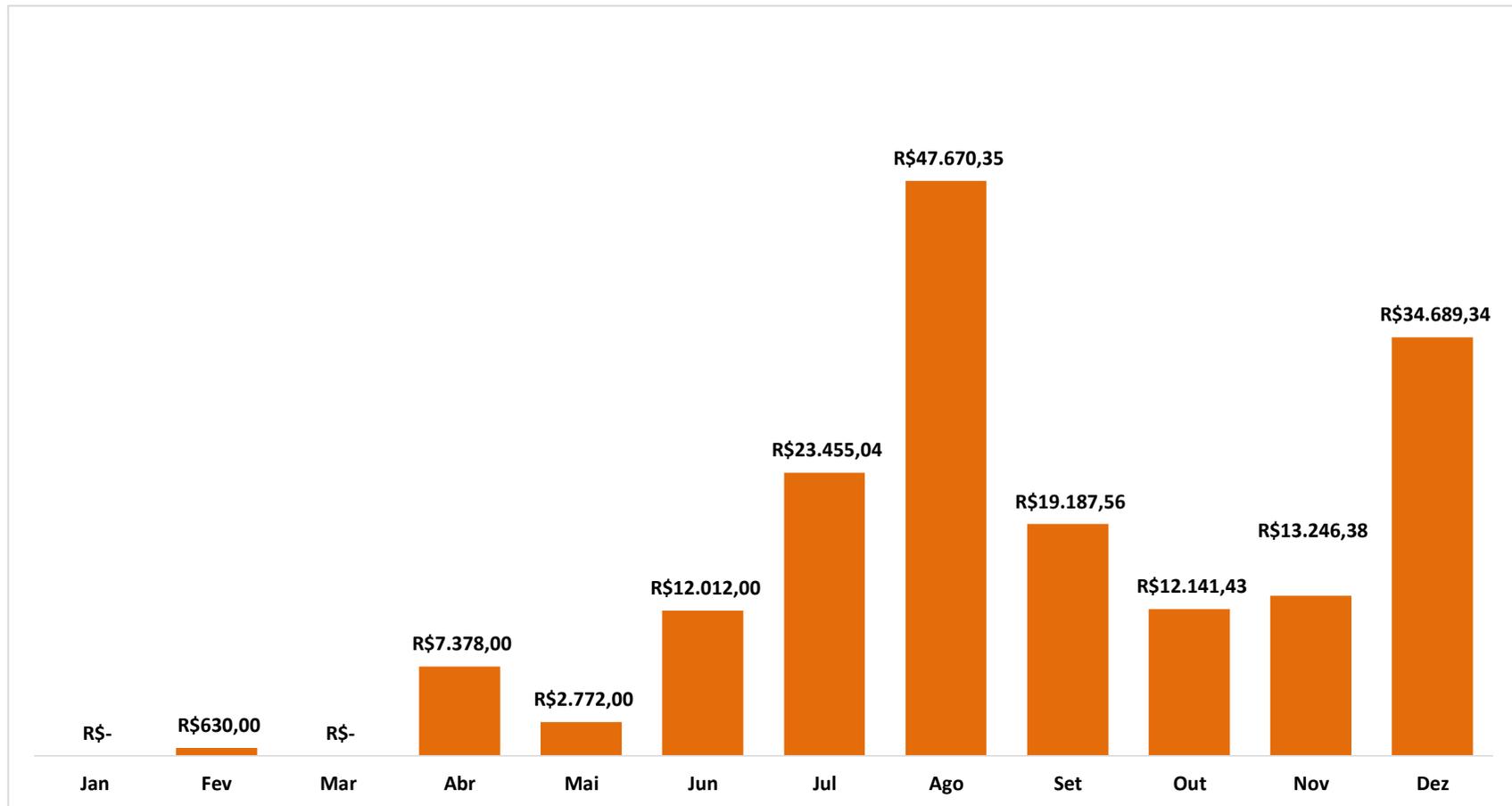
A partir do quantitativo das cinzas leves produzidas *versus* cinzas destinadas à cimenteira, foi realizado o estudo relativo ao ganho econômico do reaproveitamento das cinzas leves, com base no cálculo dos volumes de cinzas (ton/mês) da usina termoelétrica destinadas a indústria cimenteira no ano de 2016, conforme Equação 6, resultando na receita gerada com a destinação das cinzas à cimenteira. Essa receita foi o valor que a usina ganhou com a venda propriamente dita das cinzas leves para a cimenteira.

O total de cinzas leves destinadas à produção de cimento, no ano de 2016, gerou uma receita de R\$ 173.182,10, justificando, portanto, a importância do estudo para agregação de valor ao resíduo, de forma a torná-lo uma matéria-prima para outros processos.

O benefício e ganho econômico dá-se tanto para a usina termoelétrica, que deixa de gerar resíduos e armazená-los em pátios internos que suportam apenas 14 meses de recebimento desses resíduos, quanto à cimenteira, que utiliza uma matéria-prima mais barata em comparação à escória de alto forno que era utilizada anteriormente. A escória anteriormente utilizada era importada e chegava de navio pelo Porto do Itaqui; além disso, tem-se economia de custos, com a pequena distância do transporte das cinzas da usina termoelétrica para a cimenteira, que é de apenas 9,9 km.

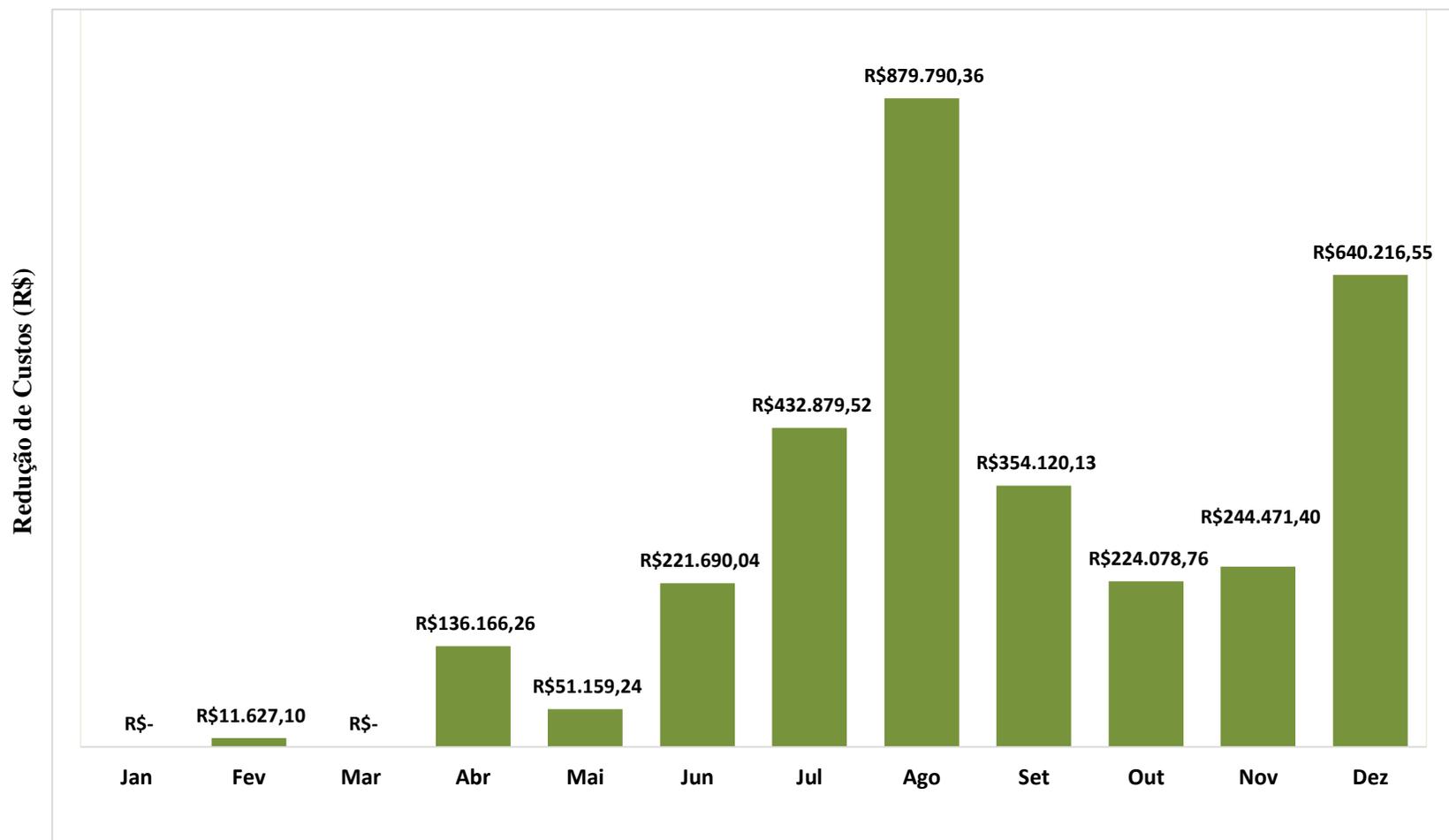
Foi realizado ainda um cálculo tomando como base os volumes de cinzas (ton/mês) da usina termoelétrica destinadas à indústria cimenteira, que seriam destinadas ao aterro sanitário externo, que acarretam os seguintes custos: da movimentação das cinzas leves dos silos de estocagem para o pátio interno da usina termoelétrica; do frete das cinzas leves do pátio interno da usina termoelétrica para o aterro sanitário externo, e da destinação das cinzas leves do pátio interno da usina termoelétrica para o aterro sanitário externo. O valor médio da economia dos custos referentes à destinação ao aterro sanitário externo foi de R\$ 129,19 por ton de cinza leve. Assim, foi multiplicado o valor médio dos custos pelos volumes de cinzas leves (ton/mês) destinadas a indústria cimenteira no ano de 2016. A Figura 14 mostra a receita gerada em cada mês do ano de 2016 da venda das cinzas leves e a Figura 15 mostra a economia no ano de 2016.

Figura 14: Receita obtida da comercialização das cinzas leves para a cimenteira (Ano 2016)



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 15: Redução de custos com a destinação das cinzas leves à cimenteira (Ano 2016).



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 15 comprova a economia gerada através da destinação das cinzas leves à cimenteira. O total de cinzas leves destinadas à produção de cimento no ano de 2016 correspondeu a uma economia de R\$ 3.196.199,36. Portanto, observa-se um ganho econômico muito maior com a economia da destinação desse resíduo em relação à sua venda, ou seja, o valor da economia em relação à venda das cinzas leves foi cerca de 18,5 vezes maior. O ganho econômico dá-se para a usina termoeétrica em virtude da eliminação dos gastos com a movimentação de resíduos e destinação a aterro externo, tendo em vista que esses custos são significativos maiores do que a própria receita com a venda das cinzas. Além disso, o custo para transporte das cinzas é arcado pela empresa cimenteira.

Assim, observou-se um representativo ganho econômico em virtude dessas grandes quantidades de cinzas leves geradas durante o processo de combustão do carvão mineral que eram depositadas no pátio de cinzas da própria usina ou remanejadas a um custo muito alto para um aterro sanitário externo. Essas operações resultavam em grandes custos, com a movimentação interna e externa dessas cinzas, requerendo elevados investimentos com logística de transporte, que utilizavam caminhões basculantes, máquinas (escavadeiras, trator de esteira e pá carregadeira), e recursos humanos (técnicos de segurança, sinaleiros, operadores das máquinas, motoristas dos caminhões entre outros). Havia necessidade de, periodicamente, conformar as pilhas de cinzas formadas no pátio (compactação das cinzas no pátio de cinzas da usina), e hoje estas não são mais ações constantes, e sim esporádicas.

5.4.2 Ganhos ambientais

O estudo do ganho ambiental com o reaproveitamento das cinzas refere-se a dois principais aspectos: redução das emissões de CO₂ e redução do consumo de água bruta para umectação das cinzas nos pátios internos da usina. Outro aspecto importante é o fato de que as correntes de ar levam parte das cinzas leves que ficaram estocadas nos pátios internos para os tanques de estação de tratamento de água, dentro da própria usina, refletindo custos com o tratamento dessa água. Dentro desse viés, o reaproveitamento desse resíduo ajuda a reduzir em muito esse efeito.

Alguns processos industriais apresentam, pelas suas características, um alto potencial de geração de CO₂, sendo a fabricação do cimento Portland[®] uma grande fonte geradora desse poluente. Segundo WBCSD (2009), a indústria do cimento é responsável por

cerca de 5% do CO₂ de fonte antrópica liberado anualmente na atmosfera. Por esse motivo, a destinação das cinzas leves para utilização nesse processo exige uma atenção especial, pois contribui para a redução de emissões de efluentes atmosféricos e contribui para as ações e acordos nacionais e internacionais sobre a minimização do lançamento de gases do efeito estufa na atmosfera. Essa redução nas emissões de CO₂ acabam acarretando impactos positivos principalmente locais e consequentemente no âmbito nacional e global.

Vale ressaltar que o CO₂ é o principal gás de estufa, devido à sua elevada produção mundial. Tal gás tem contribuído, assim, de forma efetiva com o aquecimento global. Deste modo, qualquer iniciativa no sentido de minimizar a geração e emissão desse gás ocasiona um efeito positivo considerável relativo à preservação da qualidade ambiental no planeta.

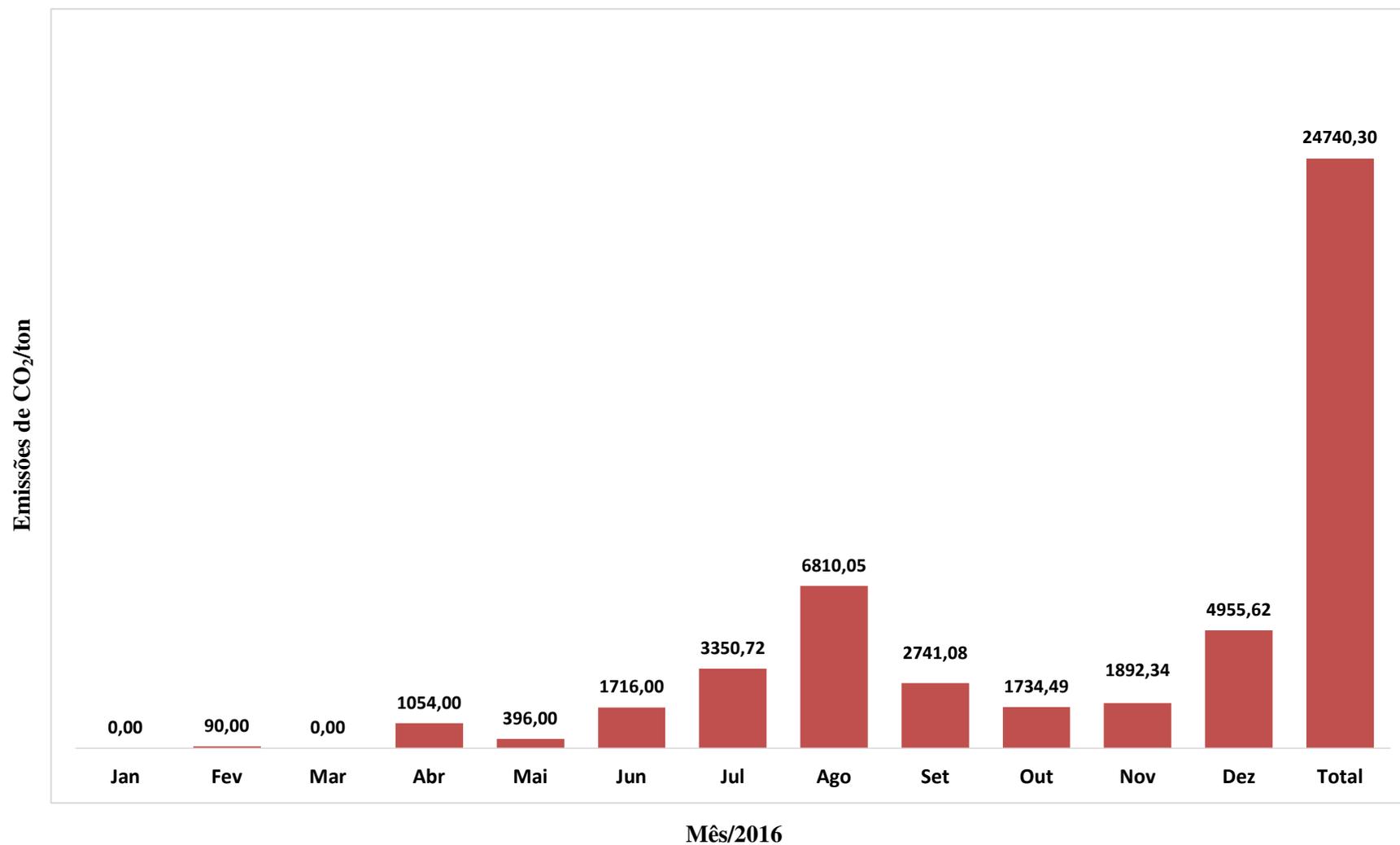
A Figura 16 mostra a quantidade de CO₂ que deixou de ir para a atmosfera no ano de 2016, em função do reaproveitamento das cinzas na termoeletrica estudada.

O total de emissões de CO₂, em toneladas, referentes ao quantitativo de cinzas leves destinadas à produção de cimento, no ano de 2016, correspondeu a um valor de 24.740,30 ton. Observa-se, com isso, um ganho ambiental muito significativo, uma vez que está sendo evitado de ser jogado na atmosfera uma grande quantidade de gases que contribuem para o efeito estufa e o CO₂ é um dos principais responsáveis por esse fenômeno atmosférico.

Através dessas medidas, diminuíram-se em 13% as emissões específicas (CO₂ liberado por ton de cimento produzido) na indústria cimenteira do Brasil entre o período de 1990 e 2005 (SNIC, 2011). Assim, o Brasil vem se destacando como referência na questão da diminuição das emissões de CO₂. Pode-se dizer que São Luís do Maranhão também deu início a essa contribuição, através recente cooperação industrial entre a usina termoeletrica em estudo e a indústria cimenteira.

O segundo aspecto desse estudo está voltado à redução do consumo de água bruta da usina termoeletrica, devido à utilização da água para umectação das cinzas nos pátios internos da usina durante o descarregamento, contribuindo assim para: a redução da geração de efluentes nas áreas dos pátios de estocagem das cinzas leves; a redução do consumo de água da usina termoeletrica na umectação das cinzas nos pátios internos durante o descarregamento das cinzas pelas caçambas, e a consequente diminuição das emissões de material particulado no pátio interno durante o descarregamento.

Figura 16: Emissões de CO₂ que deixaram de ir para a atmosfera, em virtude da destinação das cinzas leves, para a cimenteira (Ano 2016).



Fonte: Elaborado pelo autor

A prática de sustentabilidade referente à redução do consumo de água vem crescendo em todo o Brasil, e consiste basicamente na gestão da demanda (Manual de Conservação e Reuso de Água na Indústria, 2006). Assim, pode-se fazer um gerenciamento sustentável da água através de vários mecanismos, desde os pequenos investimentos, até sofisticados processos de alta eficiência. Segundo Barbieri (2007) a sustentabilidade do uso da água pode ser realizada também quando se utiliza mecanismos estruturados nas atividades conhecidas como 4R's: redução de poluição na fonte, reuso, reciclagem e recuperação energética.

Em todas as usinas termelétricas, o uso da água tem sido fundamental para efetivação dos processos produtivos, principalmente, as usinas térmicas a carvão; nesse caso, cabe destacar a usina termelétrica de São Luís, MA, que capta grandes volumes de água do mar para transformar em água dessalinizada e desmineralizada, mediante processo de osmose reversa (utilização de membranas).

Ainda segundo Barbieri (2007), a água que é utilizada nos diversos processos produtivos das usinas termelétricas ocasiona grandes demandas e também acarretam grandes desperdícios e geração de efluentes líquidos; por esse motivo, é preciso usar a água de modo racional e sustentável, evitando grandes desperdícios.

O total da redução do consumo de água referente ao quantitativo de cinzas leves destinadas à produção de cimento no ano de 2016 correspondeu a um total de 59.376,72 m³ de água. A iniciativa de destinar as cinzas para fabricação de cimento contribui para redução da geração de efluentes nas áreas dos pátios de estocagem das cinzas leves e também reduzir o consumo de água da usina termoelétrica na umectação das cinzas nos pátios internos durante o descarregamento das cinzas pelas caçambas.

O Programa Nacional da Água (PNA) calculou, para a Indústria, em 2000, um desperdício na ordem dos 30% e em 2009, de 22,5%. A meta para 2020 é de 15%, o que representa uma redução significativa dos desperdícios. No presente estudo, observou-se um ganho ambiental significativo, já que a usina termoelétrica economiza no uso da água bruta, deste modo, contribui para a redução do uso dessa matéria-prima colaborando com as metas governamentais. Também corrobora com a minimização dos custos com captação de água do mar e possibilitando maior autonomia de água.

Existem outros aspectos de ganhos ambientais observados a partir das novas medidas adotadas na empresa, tais como: redução das emissões de material particulado durante disposição nos pátios internos de armazenamento das cinzas leves, melhoria da

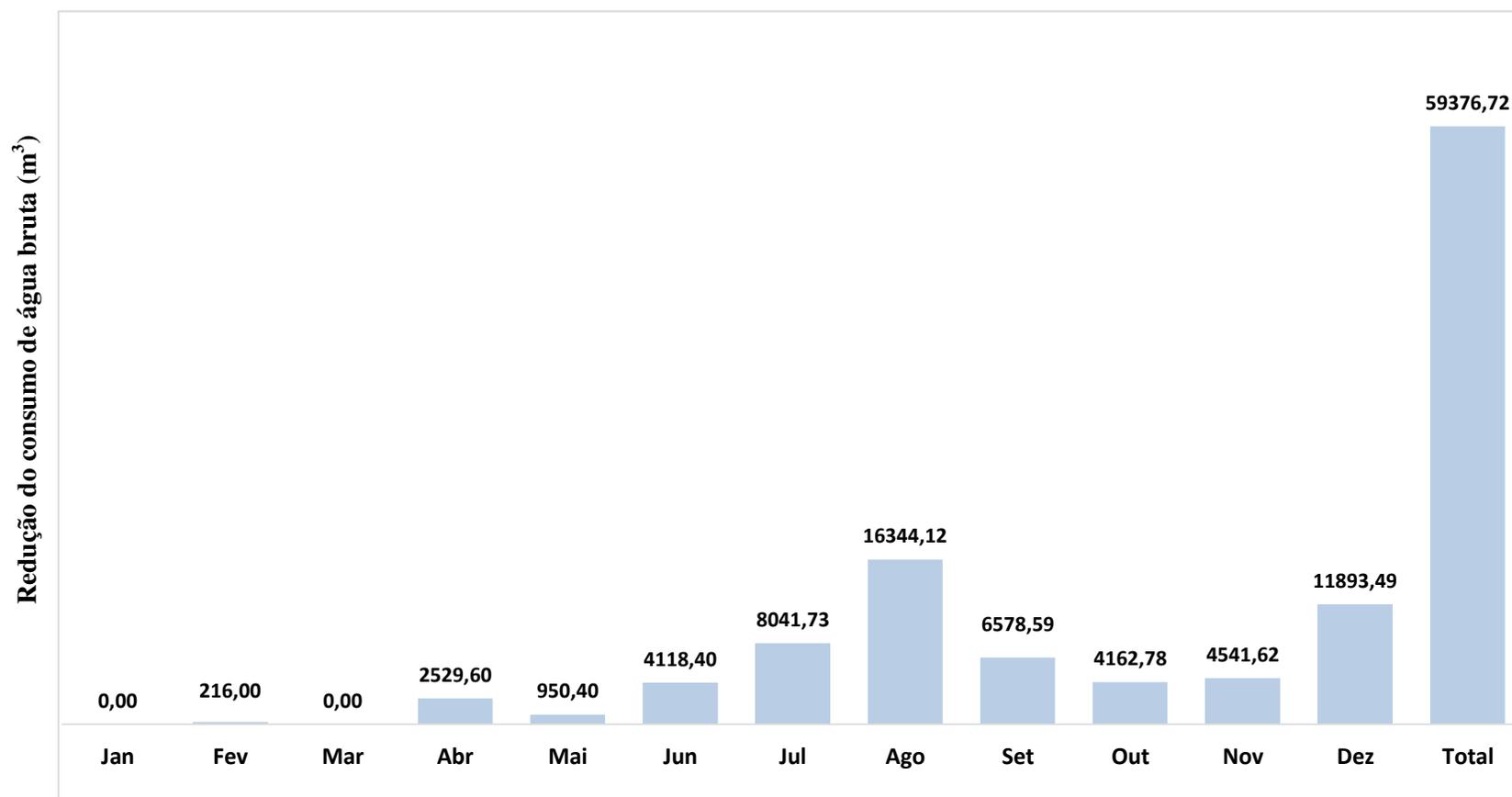
qualidade de vida dos funcionários e da comunidade com a redução das emissões de material particulados e redução do consumo de energia, no âmbito geral, relacionada à fabricação do cimento, uma vez que quando se reaproveita um insumo como as cinzas leves, deixamos de consumir grande quantidade de energia na fabricação do clínquer.

Um fator importante que adequa o estudo do reaproveitamento das cinzas leves é justamente a congruência entre a política de sustentabilidade da usina termoeletrica e as normas ambientais brasileiras vigentes, especificamente em atendimento à Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS, que tem entre as suas diretrizes, o incentivo para a melhoria dos processos de produção e as ações de não geração, redução, reutilização e reciclagem dos resíduos. O reaproveitamento dos resíduos tem um grande potencial para a geração de “trabalho”, além de benefícios ambientais e econômicos para as empresas. O cumprimento dessa legislação, mediante adoção de medidas ambiental e economicamente sustentáveis, serve também para fomentar processos mais eficientes e, como consequência, resultar ganhos por competitividade (Martins e More, 2012).

Ao se fazer o estudo quantitativo dos aspectos de ganho ambiental, ou seja, ao se mensurar as ações de aspecto da sustentabilidade referentes ao reaproveitamento das cinzas leves de uma usina termoeletrica a carvão mineral, percebe-se que todo e qualquer estudo nesse sentido é importante nos âmbitos local, regional e mundial. Deve servir, assim, de exemplo para outras empresas do mesmo ramo que desejam fazer um gerenciamento sustentável dos seus resíduos. Mais estudos e investimentos também podem ser desenvolvidos para a destinação e aproveitamento ambientalmente corretos das cinzas.

A Figura 17 mostra a redução do consumo de água devido à umectação das cinzas nos pátios internos da usina durante o descarregamento e a Figura 18 mostra o grande consumo de água bruta na umectação das cinzas leves durante o descarregamento no pátio interno da usina.

Figura 17: Consumo reduzido de água bruta na umectação das cinzas leves em metros cúbicos na usina termoeletrica de São Luís, MA, devido ao reaproveitamento das cinzas (Ano 2016)



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 18: Consumo de água bruta na umectação das cinzas leves



Fonte: Elaborada pelo autor

6 CONCLUSÕES

No presente estudo, as cinzas leves provenientes da combustão de carvão mineral da usina de São Luís, MA, foram caracterizadas quanto às suas propriedades químicas e quanto aos principais óxidos constituintes. Os resultados obtidos referentes à etapa dos testes da otimização do processo de dessulfurização e caracterização química levaram às conclusões que as cinzas apresentaram composições químicas ideais em relação aos valores dos teores de sulfito e perda ao fogo; os valores encontrados foram aceitáveis pela empresa cimenteira local, e desse modo o resíduo pode ser utilizado na fabricação de cimento. As análises químicas das cinzas ratificaram sua composição química como sendo de material pozolânico, justificando o reaproveitamento na indústria cimenteira da região, em substituição de outros aditivos, como por exemplo a escória de alto forno.

Observou-se também que o estudo apresentou uma alternativa viável de diminuição do passivo ambiental da usina termoeletrica, quanto à destinação ambientalmente correta do seu resíduo, deixando de armazená-lo no pátio interno e no único aterro controlado

da cidade, tornando esse resíduo em matéria-prima para outro produto e contribuindo para a sustentabilidade ambiental do Estado, além de apresentar resultados expressivos com relação aos ganhos econômicos. Atualmente, com os resultados desse estudo, a cinza agora é destinada em grande parte à indústria cimenteira local, com pouca ou às vezes nenhuma necessidade de ser armazenada e movimentada para os pátios internos e aterros sanitários externos. E as cinzas leves são vendidas e destinadas à fabricação do cimento do tipo CP IV e CPII Z especificamente na região local. O presente estudo pode servir de exemplo para outras unidades térmicas a carvão, em que tange ao aspecto de ganho ambiental com o tratamento e destinação correta de seus resíduos.

As propostas apresentadas nessa pesquisa, com foco inicial na redução dos custos e dos impactos ambientais, colaboraram também com o desenvolvimento sustentável em conformidade com a PNRS, mas principalmente com a inserção de uma maior consciência ambiental entre colaboradores da empresa. Espera-se que os resultados desse trabalho possam, de alguma forma, contribuir nas atividades de sustentabilidade desenvolvidas em outras empresas do mesmo ramo, para a preservação ambiental e na melhoria constante na relação do usina termoeletrica com a cidade. Vale ressaltar que a economia com o resultado do estudo da caracterização das cinzas sulfatadas para reutilização na indústria cimenteira pode ser revestida em mais pesquisas, no desenvolvimento de projetos similares ou novos produtos, ou na aplicação em novos negócios dentro da usina.

Destaca-se que os resultados obtidos a partir da elaboração dessa pesquisa não podem ser considerados como finalizados, uma vez que o gerenciamento sustentável dos referidos resíduos não é um processo estático e está sempre buscando conciliar a sustentabilidade com o crescimento econômico dessa tão importante área de geração de energia.

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a realização deste estudo experimental, sentiu-se a necessidade de novos trabalhos que abordem esta mesma linha de pesquisa. Assim sendo, deixamos como sugestões para futuras investigações:

- Testes experimentais adicionais empregando as cinzas leves, objetivando sua transformação em zeólitas.
- Otimização de processos e avaliações das cinzas pesadas, visando ao seu reaproveitamento em outras linhas produtivas;
- Estudos com as cinzas leves não qualificadas (cinzas que ficaram fora dos parâmetros químicos de reutilização na fabricação do cimento) para garantir sua aplicabilidade em outras áreas industriais e/ou na construção civil;
- Experimentos e análises econômica e ambiental das vantagens e desvantagens da utilização da cinza pesada na construção rodoviária, e

REFERÊNCIAS

- ABCP - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Básico sobre cimento: fabricação.** Disponível em: <<http://www.abcp.org.br/conteudo/basico-sobrecimento/fabricacao/fabricacao>>. Acesso em: 02 fev. 2017.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5736: Cimento Portland Pozolânico.** Rio de Janeiro: ABNT, 1991.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11578: Cimento Portland Pozolânico Composto.** Rio de Janeiro: ABNT, 1992.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004 - Resíduo Sólido - Classificação.** Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- ABCP - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP): **Guia básico de utilização do cimento Portland.** São Paulo, Boletim Técnico BT-106, 2002, 27 p.
- ABREU, I. B. **Caracterización de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón brasileñas. Utilización en la ingeniería civil y sus implicaciones medio ambientales.** Tesis doctoral - Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona: Escola técnica superior d'enginyers de camins, canals i ports, 1993.
- AMERICAN COAL ASH ASSOCIATION (ACAA). **Coal combustion products: beneficial use: simply recycling by another name.** Aurora: American Coal Ash Association Educational Foundation. 2009.
- ANDRADE, Ana Clarisse Figueiredo de. **Tijolos de cinza volante e cal – estudo do desempenho quanto a resistência, absorção, durabilidade e aderência.** Dissertação de mestrado do Curso de pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1991.
- ANDRADE, Leonardo de Brito. **Metodologia de avaliação para uso de cinzas pesadas de termelétricas como agregado natural para o concreto.** Dissertação de mestrado do Curso de pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
- ASTM C618: **Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in concrete.** West Conshohocken, PA, 1978.
- AZEVEDO, Aires Fernando Fernandes Leite Camões de. **Betões de Elevado Desempenho com Incorporação de Cinzas Volantes.** Dissertação (Doutorado). Minho, Portugal. Universidade do Minho, 2002.
- BARBIERI, J.C., **Gestão ambiental empresarial: conceitos, modelos e instrumentos,** 2ª edição, Editora Saraiva, São Paulo, 2007.
- BAUER, L.A.F. **Materiais de construção.** 5. ed. Rio de Janeiro: LTC. 2008.

BHATTACHARJEE, U.; KANDPAL, T.C. **Potential of fly ash utilization in India.** *Energy*, v. 27, n. 2, p. 151-166, Feb. 2002.

BORLINI, M. C.; et al. **Cinza da lenha para aplicação em cerâmica vermelha Parte I: características da cinza.** LAMAV-UENF, FAENQUIL-DEMAR, 2005.

BROWN, Matthew Thomas. **Caracterização Petrológica e Química dos Carvões utilizados em Usinas Termelétricas Brasileiras e as Cinzas Geradas no processo de Combustão.** Dissertação de mestrado do curso de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

BUTALIA, T. S.; WOLFE, W. E. **Market opportunities for utilization of Ohio flue gas desulfurization (FGD) and other coal combustion products (CCPs).** v. 2 - Findings, Recommendations, and Conclusions. Department of Civil and Environmental Engineering and Geodetic Science. The Ohio State University, 146 p., 2000.

CAMARA, L.; CASAGRANDE, M. D. T.; CUNHA, P. Ö. **Estudo do comportamento de materiais alternativos e suas aplicações na engenharia geotécnica: aplicação de cinzas de carvão como condicionadores de solo.** In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 19º, Rio de Janeiro, PUC, 2011. Disponível em: <http://www.pucRio.br/pibic/relatorio_resumo2011/relatorios/ctc/civ/CIV-Luiza%20Camara.pdf>. Acesso em: 16 fev. 2017.

CANON, R. W. **Proportioning fly ash concrete mixes for strength and economy.** *ACI Journal Proceedings*, Detroit, v.65, n. 11, p. 969-979, Nov. 1968.

CARVALHO, C.H.B., **Oportunidades de negócios no setor elétrico com o uso do carvão mineral nacional.** Apresentação. Ministério de Minas e Energia. Brasília. 2005.

CORDEIRO, Luciana de Nazaré Pinheiro. **Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica.** Dissertação de mestrado em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

DAL MOLIN, D.C.C. **Adições Minerais para Concreto Estrutural.** In: *Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações*. Ibracon, São Paulo. p. 345-379, São Paulo.

DIAS, Cláudio Renato Castro. **Estudo de misturas de areia-asfalto e cinza-cal para emprego em pavimentos urbanos.** Dissertação de mestrado em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

ENFIL S.A. **Manual de operação e manutenção sistema de dessulfurização de gases (FGD) - M006-WB-MR-002-IS01 (2009).**

FARIAS, Edney Rodrigues de. **A utilização de misturas solo/cinza pesada na pavimentação - análise de aspectos de comportamento mecânico e ambiental.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FERRAND, D. **Cendres volantes, Lits Fluidisés Circulants, Charbons, Cortèges Minéralogiques, traitement thermique et matériaux néoformés**. Thèse de Doctorat – Université Montpellier II. Montpellier, 1998.

FUNGARO, A. F., SILVA, M. G. **Utilização de Zeólitas Preparada a Partir de Cinza Residual de Carvão como Adsorvedor de Metais em Água**. Química Nova, São Paulo, v. 25, n. 6B, p. 1081-1085, 2002.

GLASSER, F.P. **The Role of Sulfate Mineralogy and Cure Temperature in Delayed Ettringite Formation**. Cemente & Concrete Composites, v. 18, n. 3, p. 187-193, 1996.

JOHN, V. M.; ZORDAN, S. E. **Research & Development methodology for recycling residues as building materials – a proposal**. Waste Management, v. 21, p. 213-219, 2001.

KIHARA, Y.; CENTURIONE, S. L. **O Cimento Portland**. In: Concreto: Ensino, pesquisa e realizações. Ibracon, cap. 10, p. 295-322, São Paulo, 2005.

KREUZ, Anderson Luiz. **Utilização de cinzas pesadas de termelétricas na substituição de cimento e areia na confecção de concretos**. Dissertação de mestrado do curso em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

KYPER, T. N.; BRENDEL, G. F.; GOLDEN, D. M. **Institutional Constraints to the Beneficial Use of Coal Fly Ash**. Proceedings of the Tenth International Ash Use Symposium, ACAA, Orlando, Florida, 2, 65-1 to 65-12, 1993.

KNUDSEN, S. K. **Numerical investigation of ash deposition instraw-fired boilers – using CFD as the framework for slagging and fouling predictions**. Tese de Doutorado do Instituto de Tecnologia em Energia. Universidade de Aalborg, Dinamarca, 2001.

LEANDRO, Rodrigo Pires. **Estudo laboratorial acerca da possibilidade de aproveitamento da cinza pesada de termelétrica em bases e sub-bases de pavimentos flexíveis**. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

LENZI, Elon José. **Influência do uso de cinzas da combustão de carvão mineral em argamassas de revestimento**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil – Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

LOPES, Louise dos Santos Erasmi. **Análise do comportamento mecânico e ambiental de misturas solo-cinzas de carvão mineral para camadas de base de pavimentos**. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil. Pontifícia Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and cementitious materials**. Advances in concrete technology. v 1, Canadá, 1996.

MANUAL DE CONSERVAÇÃO E REUSO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA. 1ª edição, Rio de Janeiro: DIM, 2006.

MARTINS, Karen Vassoler; MORE, Rodrigo Fernandes. **A política nacional de resíduos sólidos e as perspectivas para o setor portuário**. XXXII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. Bento Gonçalves, RS, Brasil, 2012.

MEHTA, P. K. **Concrete Technology for sustainable development**. *Concrete International*. v. 21, n. 11, p 47-53, 1999.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais**. 1 ed. São Paulo: PINI, 1994. 581 p.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. Ibracon, 2008.

MOLOSSI, F. A.; BOIT, da K.; LEÃO, F. B.; MELLO, A.; HIDALGO, G. E. N. **Características das cinzas de carvão da maior planta de energia brasileira à base de carvão: destinos e reciclagem**. *Journal of Coal Geology*. vol 46, pp. 67–82.

MOREIRA, Agnário dos Santos. **Avaliação da utilização de resíduo gerado em sistemas úmidos de filtragem de particulados de fundição como matéria prima na construção civil**. Dissertação de mestrado em Meio Ambiente. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

NARDI, J. V. **Cinza: uma Alternativa na Construção de Pavimentos – Noções Gerais**. 23º Reunião Anual de Pavimentação. Anais. v. 01. p. 287 – 310, 1988.

NEFUSSI, N. (1985). **Gerenciamento de resíduos**. In: I Encontro sobre Resíduos Sólidos Industriais, Porto Alegre, 1985. Anais, Porto Alegre, p. 33-54.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 1 ed. São Paulo: Pini, 738 p, 1982.

PIAZZA, J. L.; RUI, V. **Comportamento das cinzas pesadas de carvão mineral como substituto da areia quartzosa em argamassas**. In: III Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. 1999. Vitória – ES. Anais, p 389-401.

POZZOBON, Cristina Eliza. **Aplicações Tecnológicas para a Cinza do Carvão Mineral Produzida no Complexo Termelétrico Jorge Lacerda**. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil. Curso de Pós-graduação da Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de, Florianópolis, SC, 1999.

ROCHA JUNIOR, S. C. A.; SANTOS, C. A. G.; SOUZA, R. S.; ANGÉLICA, R.; NEVES, F. **Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica**. *Cerâmica*, v. 58, p. 43-52, 2012.

ROHDE, G. M.; Zwonok, O.; Chies, O.; DA SILVA, N. L. W. **Cinzas de carvão fóssil no Brasil: Aspectos Técnicos e Ambientais**. CIENTEC. Porto Alegre, v. 1, 202 p., 2006.

SANTANA, E. R. R.; SAMPAIO, C. H.; TEXEIRA, E. C.; ANDRÉANI, P.; BENEZET, J. C.; ADAMIEC, P.; BENHASSAINE, A.; SCHÜTZ, R. **Caracterização de cinzas sulfatadas de carvão visando utilização na indústria de cimento - reconstrução mineralógica do carvão de Candiota (Brasil)**. *Revista Brasileira de Geociências*. v. 41, n. 2, p. 220-227. 2011.

SCANDOLARA, J. P. **Propriedades de argamassas obtidas pela substituição parcial de cimento Portland por rejeitos particulados de tijolos**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas – CTT. Joinville: 2010.

SCHNEIDER, A.; AUMÜLLERA. **Optical Sensor System for the On-line Measurement of Carbon in Fly-Ash**. *Sensors and Actuators, A* 67. p. 24. 1998.

SEMINÁRIO CIDADES, CIÊNCIA E TECNOLOGIA. Cooperação Brasil - França: anais. / Org. Maria Lúcia Horta de Almeida, Patricia Morgantti, Roberto Lamberts. — Porto Alegre: ANTAC, 2003.

SILVA, Mauro Valério da. **Desenvolvimento de tijolos com incorporação de cinzas de carvão e lodo provenientes de estação de tratamento de água**. Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais. Universidade Federal de São Paulo (IPEN). São Paulo: 2011.

SILVA, N. I. W.; CALAFARGE, L. M.; CHIES, F.; MALLMANN, J. E.; ZWONOK, O. **Caracterização de Cinzas Volantes para Aproveitamento Cerâmico**. *Cerâmica*. São Paulo, v. 45, n. 296, nov-dez, 1999.

SNIC – Sindicato Nacional da Indústria do Cimento. Press Kit 2011. [S.l.]: SNIC, 2011. Disponível em: <<http://www.snic.org.br/>>. Acesso em: 6 Jul. 2012.

SOARES, J. B.; TOLMASQUIM, M. T. **Potential for energy conservation and reduction of CO₂ emissions in the brazilian cement industry through 2015**. In: 1999 ACEEE summer study on energy efficiency in industry, 1999, Saratoga Springs. Proceedings... Washington: American Council for a Energy Efficiency Economy, 1999.

SUNDSTRON, M. G.; SABEDOT, S.; MILTZAREK, G. L.; SAMPAIO, C. H. **Tecnologia mineral para cinzas da combustão de carvão mineral da região carbonífera do baixo jacuí-rs**. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 12, n. 3, jul-set, 2015.

SUTHERLAND, K. S. **Filters and Filtration Handbook**. 5ª. Edição. Oxford: Elsevier, 2008.

TARELHO, L. M. M., PEREIRA, F., (2005a). **The influence of operational parameters on SO₂ removal by limestone during fluidised bed coal combustion**, *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1385– 1401, 2005.

TRICHÊS, G.; FARIAS, E. R.; MACCARINI, M. **Análise dos aspectos mecânicos da utilização de misturas solo-cinzas-pesadas na pavimentação rodoviária**. In: CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENSINO E PESQUISA EM TRANSPORTE, 20º, Brasília, 2006. **Anais...** Brasília: Panorama Nacional da Pesquisa em Transportes 2006, vol. 2, p. 1291-1302.

U.S Department of Energy. **Coal**, 2004. Disponível em: <<http://www.energy.gov/energysources/coal.htm>>. Acesso em: 19 fev. 2017.

US EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. “**Alternative Control Techniques Document Update – NOX Emissions from New Cement Kilns**”. US EPA, 2007. 116 p. Disponível em: <http://www.epa.gov/ttnca1/dir1/cement_updt_1107.pdf>. Acesso em: Jan. de 2017.

WBCSD – World Business Council for Sustainable Development. “**Cement Technology Roadmap 2009: Carbon emissions reductions up to 2050**”. WBCSD, 2009. 36 p. Disponível em: <<http://www.wbcsd.org/Plugins/DocSearch/details.asp?DocTypeId=25&ObjectId=MzY3NDI>>. Acesso em: 09 fev. 2017.