

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
CURSO DE ESPECIALIZAÇÃO EM SANEAMENTO E MEIO AMBIENTE

MONOGRAFIA DE FINAL DE CURSO

**EMISSIONES DE DIOXINAS E FURANOS POR INDÚSTRIAS
CIMENTEIRAS**

Caio Márcio Siqueira Bahia

Belo Horizonte
2012

Caio Márcio Siqueira Bahia

**Emissões de Dioxinas e Furanos por Indústrias
Cimenteiras**

Monografia apresentada ao Curso de Especialização em Saneamento e Meio Ambiente da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Especialista em Saneamento e Meio Ambiente.

Área de concentração: Controle Ambiental na Indústria – CAI

Orientador: Wilfrid Keller Schwabe

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2012

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus familiares e amigos pela paciência e compreensão nos momentos de ausência.

Ao meu orientador Prof. Dr. Keller pela paciência e pelos ensinamentos simples envolvendo temas complexos da natureza.

À Diretora da empresa Contrata Representações e Consultoria Ltda, Márcia Godinho Azevedo Temponi, pelo apoio e pela gentileza em me conceder jornada de trabalho alternativa para que esta especialização fosse realizada.

Agradeço também à Prof.^a Dra. Eliane Wolff pelas palavras finais que complementaram o entendimento deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo apresentar um panorama da emissão de dioxinas e furanos por indústrias cimenteiras e o impacto destes componentes no meio ambiente. Para alcançar este objetivo aborda-se sucintamente a produção de cimento, descreve-se as emissões atmosféricas produzidas pelo cimento e seus impactos ao meio ambiente, conhece-se as propriedades dos compostos orgânicos dioxinas e furanos gerados nas indústrias cimenteiras e estabelece-se medidas de controle e minimização das emissões destes compostos. As dioxinas e os furanos, conhecidos como PCDD/Fs são compostos orgânicos aromáticos, clorados tricíclicos que contem hidrogênio, oxigênio, carbono e cloro e são altamente prejudiciais a saúde e ao meio ambiente. Conclui-se que dentre as diversas categorias de fontes de emissão de dioxinas e furanos, o co-processamento de resíduos perigosos em fornos de clínquer destaca-se pelos baixos teores de emissão.

SUMÁRIO

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

1. INTRODUÇÃO	6
2. OBJETIVOS	8
2.1. <i>Geral</i>	8
2.2. <i>Especificos</i>	8
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
3.1. <i>As indústrias de cimento e o processo de produção</i>	9
3.1.1. Os processos de preparo e tecnologia na produção de cimento	9
3.1.2. O meio ambiente e o cimento	12
3.2. <i>Dioxinas e furanos: Problemática ambiental</i>	14
3.2.1. Propriedades dos compostos.....	14
3.2.2. Mecanismos de formação de PCDD/F nas indústrias cimenteiras.....	16
3.2.3. Marcos regulatórios	17
3.2.4. Informações sobre as emissões	18
3.3. <i>Medidas de controle e minimização de emissões de gases nas cimenteiras</i> ...	21
3.3.1. Gestão de resíduos sólidos.....	21
3.3.2. Uso de tecnologias limpas	22
3.3.3. Melhores práticas ambientais para incineração	23

3.3.4. Auditoria e perícia ambiental	25
4. CONCLUSÃO	27
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	28

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT:	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACV:	Análise de Ciclo de Vida
CIBMA:	Conferência da Indústria Brasileira para o Meio Ambiente
CNTL:	Centro Nacional de Tecnologias Limpas
CONAMA:	Conselho Nacional do Meio Ambiente
ERD:	Eficiência de Remoção e Destruição
HCB:	Hexa Cloro Benzeno
MTD:	Melhores Técnicas Disponíveis
PCBs:	Bifenilas Poli Cloradas
PCDD's:	Policlorodibenzo-p-dioxinas
PCDF's:	Policlorodibenzofuranos
PCDD/Fs:	Policlorodibenzo-p-dioxinas / Policlorodibenzofuranos
PCIn's:	Produtos de Combustão Incompleta
PCOPs:	Principais Compostos Orgânicos Persistentes
PNUMA:	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
POPs:	Poluentes Orgânicos Persistentes
PVC:	Cloreto de Poli Vinila
TCDD:	Tricloro Dibenzo Dioxina
TEF:	Fator de Equivalência de Toxicidade
TEQ:	Equivalente Tóxico
UNEP:	Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento e Meio Ambiente
UNIDO:	Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial

1. INTRODUÇÃO

Para analisar o tema proposto a presente pesquisa apresenta um panorama da emissão de dioxinas e furanos por indústrias cimenteiras no Brasil e em outros países. Para a coleta de dados foram necessários instrumentos adequados, bem como foram empregadas técnicas aprendidas durante o curso para a efetiva análise dos dados coletados. Foram, portanto, adotados os seguintes procedimentos: leitura de textos e análise geral dos resultados.

Os testes no solo, na água, no ar, na vegetação, nos sedimentos, no corpo humano, em organismos terrestres e aquáticos comprovam a existência de dioxinas (PCDD's - policlorodibenzeno-p-dioxinas) e furanos (PCDF's - policlorodibenzofuranos) no meio ambiente.

Ambas, dioxinas e furanos são compostos orgânicos aromáticos, clorados tricíclicos que contêm hidrogênio, oxigênio, carbono e cloro. Apresentam-se os compostos como tóxicos, sendo altamente prejudiciais a saúde e ao meio ambiente (GABAI, 1994).

As dioxinas e os furanos são substâncias químicas geradas na natureza e também pela indústria e principalmente nos processos de combustão, onde a formação de subprodutos contendo o cloro são eliminados. Os gases contendo essas substâncias, emitidos ao meio ambiente, são transportados através das correntes atmosféricas, rios e mares para locais distantes do núcleo de formação (GABAI, 1994).

Na Convenção de Estocolmo as dioxinas e os furanos foram consideradas "*poluentes orgânicos persistentes formados e liberados não intencionalmente por fontes antropogênicas*". A queima de resíduos perigosos nos fornos de cimento é considerada uma fonte potencial de emissão destes compostos, quando não observados alguns critérios estruturais e operacionais (KARSTENSEN, 2010).

Gabai (1994) descreve como outras fontes dos compostos "*os motores de veículos, a combustão de madeira, carvão e turfa e os incineradores de lixo urbano e lixo hospitalar*", além dos acidentes de incêndios e de "*reações fotoquímicas e enzimáticas de degradação de clorados na natureza*".

Há total relevância científica nesse estudo uma vez que a pesquisa pode contribuir, entre outras coisas, para a devida avaliação dos impactos dos compostos dioxinas e furanos no meio ambiente e encontrar medidas de controle eficazes no combate à emissão destes gases.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Apresentar um panorama da emissão de dioxinas e furanos por indústrias cimenteiras no Brasil e outros países.

2.2. Específico

- Estabelecer medidas de controle e minimização das emissões de dioxinas e furanos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. As indústrias de cimento e o processo de produção

3.1.1. Os processos de preparo e tecnologia na produção do cimento

De acordo com Santi (2003) o cimento possui como principal integrante o calcário que após ser extraído e moído é misturado a outros minerais, essa mistura, conhecida como farinha crua é direcionada para os fornos e será calcinada a 1.200 e 1.500 °C de temperatura. Durante todo esse processo acontece a fusão parcial do material e formação dos grânulos de clínquer, que após o resfriamento são misturados e moídos com outros aditivos originando o cimento.

Durante a formação do clínquer é preciso manter o material com temperaturas elevadas a fim de garantir as reações de sinterização necessárias. Isto é conseguido por meio de picos de temperatura de combustão de cerca de 2.000°C na chama do maçarico principal. Os gases de combustão do maçarico principal mantêm-se a temperaturas superiores a 1.200°C durante pelo menos 5 a 10 segundos.

As temperaturas dos gases do queimador de um pré-calcinador são tipicamente em torno de 1.100°C, e o tempo de retenção dos gases no pré-calcinador é de aproximadamente 3 segundos.

A dependência de energia para a produção de cimento é uma característica importante. Segundo Porto & Fernandes (2006) a utilização de fósseis como fonte de energia são tradicionais, no entanto, o custo crescente dessas fontes tem levado as empresas a buscarem alternativas mais acessíveis, por isso o processo de co-incineração de resíduos vem sendo a mais utilizada para a produção de cimento.

No Brasil, devido a crise do petróleo dada no final dos anos 70 e a necessidade de buscar um modelo competitivo para a produção de cimento, os fornos via úmida foram rapidamente substituídos pelos fornos via seca, com torre de pré-aquecedores. Atualmente, praticamente 100% da produção nacional de clínquer e cimento provém de fornos via seca (BUSATO, 2010). Tal fato foi fator-chave para que os fornos de clínquer do país oferecessem condições adequadas para a prática do coprocessamento de resíduos perigosos. Atualmente estima-se que cerca de 80% dos fornos em operação no país realizem a substituição térmica ou de parte dos insumos e/ou matérias-primas utilizados por resíduos.

Os combustíveis alternativos provenientes de fontes industriais podem exigir tratamento específico. Combustíveis gasosos, líquidos e pulverizados ou muito bem triturados podem ser inseridos no sistema do forno, de forma similar aos combustíveis fósseis. Os materiais grosseiramente triturados ou mesmo volumosos podem ser alimentados no pré-aquecedor/pré-calcinador ou, raramente, no meio do forno rotativo (KARSTENSEN, 2010).

Dentre outros combustíveis alternativos cita-se: o bagaço de cana, casca de coco e de arroz, resíduos de madeira, moinha de carvão vegetal, lenha, pneus, alcatrão, moinha de coque, rejeitos carbonosos, turfa e gás do processo de pirólise derivados de resíduos sólidos, líquidos, municipais e industriais (ROCHA, LINS & SANTOS, 2011).

Durante a co-incineração, os resíduos são misturados até atingirem a forma semelhante dos combustíveis normais, que conforme Porto & Fernandes (2006) esse coquetel, conhecido como blend, também podem conter alguns aditivos para a formação do clínquer, como óxido de ferro ou de alumínio.

Resíduos perigosos representam um risco ao meio ambiente e o co-processamento em fornos de cimento pode constituir uma opção de recuperação interessante e economicamente viável. Os fornos de cimento podem destruir resíduos orgânicos perigosos de forma eficaz e segura quando são devidamente operados. Os fornos de cimento fazem uso pleno tanto do poder calorífico quanto do conteúdo mineral dos materiais alternativos. Após a entrada da mistura nos fornos, parte dos materiais poluentes é destruídos devido a alta temperatura, a segunda parte é incorporada ao clínquer e a terceira é dispersa no ambiente, podendo causar impactos significativos sobre a saúde e o meio ambiente.

Com a substituição dos combustíveis fósseis por combustíveis alternativos, a produção total de CO₂ térmico nos fornos é reduzida a uma taxa de 40%. A produção anual de 1 milhão de toneladas de clínquer reduz a geração líquida de CO₂ em cerca de 100.000 toneladas (KARSTENSEN, 2010).

A Resolução CONAMA nº 264, de 26 de agosto de 1999 (BRASIL, 1999) exige os fornos de clínquer demonstrem 99,99% de Eficiência de Remoção e Destruição (ERD) para os Principais Compostos Orgânicos Perigosos (PCOPs) no fluxo de resíduo. Considera-se que um composto orgânico é destruído se os produtos água, cloreto de hidrogênio, cloro gasoso, CO₂, NO_x ou SO_x são os únicos formados.

Teores elevados de monóxido de carbono não são necessariamente indicativos de uma combustão pobre, uma vez que a calcinação de calcário libera grandes quantidades de dióxido de carbono, que pode posteriormente se decompor em monóxido de carbono a temperaturas extremamente elevadas no forno.

A blendagem tem como finalidade retirar a umidade dos resíduos e oferecer fluidez ao material quando este for adicionado ao forno de clínquer, no entanto, a geração da moinha e sua disponibilidade no mercado vêm sendo reduzida drasticamente (ROCHA, LINS & SANTOS, 2011).

A tecnologia na produção do cimento mesmo não sendo altamente eficaz auxilia bastante no controle da emissão de gases poluentes, conforme Rocha, Lins & Santos (2011) *“os níveis e as características das emissões dos poluentes atmosféricos dependem das características tecnológicas e operacionais do processo industrial”*.

Durante o processo de produção do cimento, atualmente, algumas empresas utilizam a análise do ciclo de vida (ACV), que segundo Hunkeler et al (2008) é uma metodologia nova utilizada para avaliar a carga poluidora e os impactos ambientais do processo de produção do cimento. A avaliação é apenas uma das etapas da ACV e inclui todo o ciclo de vida do produto, do processo ou da atividade, envolvendo “a extração, o processamento de matérias primas, o transporte, a distribuição, a utilização, a manutenção, a reutilização, a reciclagem e a disposição final”. A figura 1 mostra um fluxograma básico da produção de cimento que identifica os processos e os limites envolvidos.

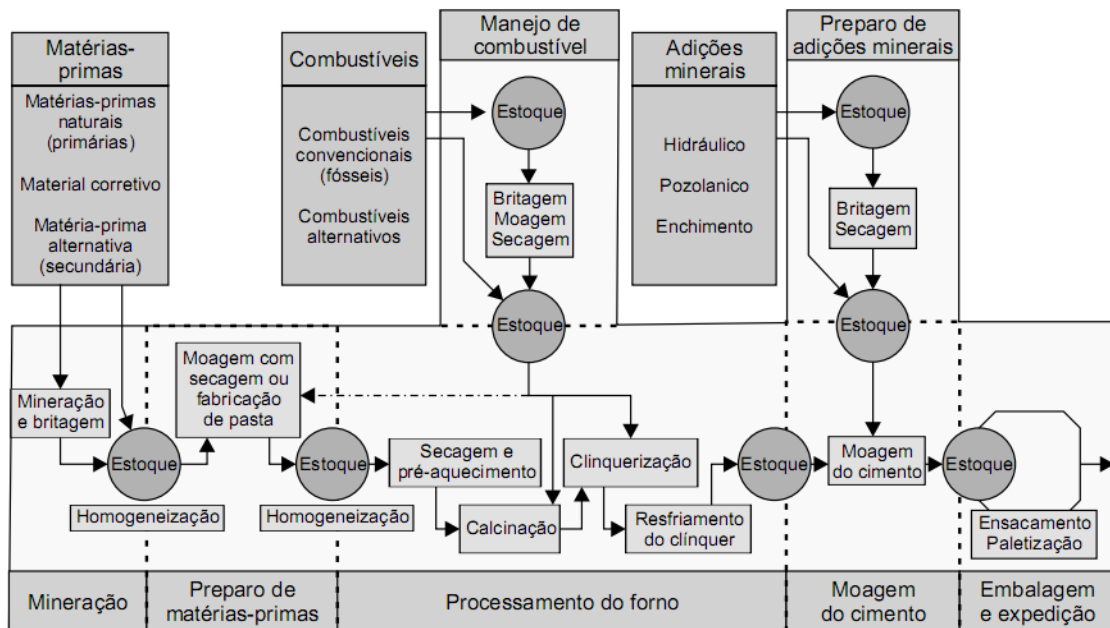


Figura 1 - Identificação dos processos e limites do sistema de produção do cimento
 Fonte: Environment Agency 2001 (APUD Karstensen, 2010).

A expansão das grandes companhias cimenteiras internacionais para os mercados emergentes, i.e., países em desenvolvimento, tende a padronizar os processos produtivos e impor de certa forma, suas normas internas sobre ética empresarial, direitos laborais, governança corporativa, saúde, segurança e meio ambiente. Quando essas empresas constroem novas instalações em outros países, geralmente aplicam as melhores técnicas disponíveis (MTD). Esta é também a opção economicamente mais viável, o que constitui uma vantagem competitiva. Tecnologias mais velhas, poluentes e menos competitivas serão gradualmente eliminadas (KARSTENSEN, 2010).

3.1.2. O meio ambiente e o cimento

As emissões atmosféricas da produção de cimento geram efeitos ao meio ambiente que consequentemente provocam agravos importantes a saúde da população e dos trabalhadores dessa zona. Os impactos, de acordo com Santi (2003) não estão relacionados somente a inalação e ingestão do material particulado, mas também de outros poluentes como a amônia e cloro, óxidos de nitrogênio e enxofre.

Na formação do clínquer, em todos os sistemas do forno, os gases de exaustão passam através de um equipamento de controle de poluição do ar para a separação da poeira antes de serem

liberados à atmosfera pelas chaminés. Hoje, dois tipos de coletores de material particulado são de uso geral na indústria de cimento: os precipitadores eletrostáticos e os filtros de manga.

Segundo Achternbosch et al (2007) mesmo com as constantes fiscalizações e crescentes sistemas de controle ambiental nos fornos há incertezas quanto a eficácia da diminuição de emissão de alguns gases, visto que os fornos de cimento e controle são formatados para a produção do cimento e não para a queima dos resíduos perigosos, como dioxinas e furanos.

Outro ponto importante de notar quanto à poluição atmosférica é a emissão dos metais presentes nos combustíveis e nos resíduos queimados, que são destruídos durante a co-incineração, mas suas partículas e cinzas são redistribuídas ao ambiente (MILANEZ, FERNANDES & PORTO, 2009).

Santi (2003) diz que a emissão de metais voláteis (mercúrio e talio) ocorre pelo simples motivo de não haver equipamentos que controle e os vapores de sais metálicos, sendo assim acabam sendo dispersos no ambiente. Quanto aos semi-voláteis (cádmio e chumbo), parte deles pode ser incorporada ao clínquer e outra parte é dispersa no ambiente pelos sistemas de purga. Os metais não voláteis (arsênio e cromo) são agrupados ao clínquer.

Segundo Milanez, Fernandes & Porto (2009) a produção de cimento além de causar impactos da poluição pelos materiais particulados também emite produtos tóxicos e adotar a co-incineração intensifica os impactos e torna mais difícil o monitoramento e controle.

Acredita-se que os problemas mencionados ocorram somente em países periféricos, no entanto, existem estudos em países com alta tecnologia na produção de cimento que desmentem tal afirmação, demonstrando que a produção de cimento e a co-incineração apresentam sim efeitos nocivos a saúde e ambiente mesmo com alta tecnologia, legislação e controle rigorosos (SANTI, 2003).

3.2. Dioxinas e furanos: Problemática ambiental

3.2.1. Propriedades dos compostos

Dioxinas e Furanos são denominações coletivas dadas ao grupo de compostos orgânicos Policloro-dibenzo-p-dioxinas e Policloro-dibenzo-furano, neste estudo comumente descrito por PCDD/F.

Os PCDD/Fs são compostos poli-clorados cujo núcleo central é formado por dois anéis de benzeno ligados por um ou dois átomos de oxigênio que formam um terceiro anel central. A numeração indica a localização dos átomos de cloro nos átomos de carbono do esqueleto aromático tal como se indica na Figura 2.

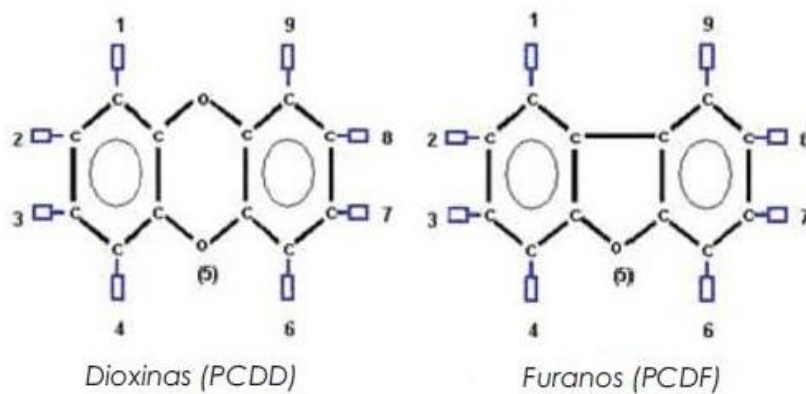


Figura 2 - Estrutura geral dos compostos dioxinas e furanos

Segundo Gabai (1994) para obter os derivados clorados, os átomos de hidrogênio são substituídos por cloro, gerando grupos de isômeros desde os monos até os octa-clorados. Os furanos possuem configuração similar. As dioxinas são um grupo de cerca de 75 compostos aromáticos clorados de estrutura semelhante enquanto para os furanos se conhecem 135 compostos afins.

Somente congêneres com átomos de cloro nas posições 2,3,7,8 são considerados como detentores de propriedades tóxicas, e a toxicidade dos outros 17 congêneres é estimada em relação à da 2,3,7,8-TCDD, à qual é atribuído o valor de 1, recebendo os demais fatores de equivalência de toxicidade (TEF) que diferem ligeiramente dependendo do sistema usado. O total ponderado da resposta toxicológica desses congêneres é convencionalmente expresso em unidades de Equivalente Tóxico, abreviado como TEQs (USEPA, 1994).

A Resolução CONAMA n° 316 de 29 de outubro de 2002 (BRASIL, 2002), estabelece fatores de equivalência de toxicidade para alguns PCDD/Fs com relação ao 2,3,7,8-TCDD (Tabela 1).

Tabela 1
Fatores de equivalência de toxicidade (FTEQ) para alguns compostos Dioxinas e Furanos

DIOXINAS	FTEQ
mono-, di-, e tri-CDDs (mono-, di- e tri-cloro-dibenzo-p-dioxinas)	0
2,3,7,8 – TCDD (tetracloro-dibenzo-p-dioxina)	1
outros TCDDs (tetracloros-dibenzo-p-dioxinas)	0
1,2,3,7,8 - PeCDD (pentacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,5
outros PeCDDs (pentacloros-dibenzo-p-dioxinas)	0
1,2,3,4,7,8 - HxCDD (hexacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,1
1,2,3,6,7,8 - HxCDD (hexacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,1
1,2,3,7,8,9 - HxCDD (hexacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,1
outros HxCDDs (hexacloros-dibenzo-p-dioxinas)	0
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD (heptacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,01
outros HpCDDs (heptacloros-dibenzo-p-dioxinas)	0
OCDD (octacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,001
FURANOS	FTEQ
Mono-, di-, tri-CDFs (mono-, di- e tri-cloros-dibenzofuranos)	0
2,3,7,8 - TCDF (tetracloro-dibenzofurano)	0,1
outros TCDFs (tetracloros-dibenzofuranos)	0
1,2,3,7,8 - PeCDF (pentacloro-dibenzofurano)	0,05
2,3,4,7,8 - PeCDF (pentacloro-dibenzofurano)	0,5
outros PeCDDs (pentacloros-dibenzofuranos)	0
1,2,3,4,7,8 - HxCDF (hexacloro-dibenzofurano)	0,1
1,2,3,6,7,8 - HxCDF (hexacloro-dibenzofurano)	0,1
1,2,3,7,8,9 - HxCDF (hexacloro-dibenzofurano)	0,1
2,3,4,6,7,8 - HxCDF (hexacloro-dibenzofurano)	0,1
outros HxCDFs (hexacloros-dibenzofuranos)	0
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF (heptacloro-dibenzofurano)	0,01
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF (heptacloro-dibenzofurano)	0,01
outros HpCDFs (heptacloros-dibenzofuranos)	0
OCDF (octacloro-dibenzofurano)	0,001

As dioxinas têm propriedades apolares, lipofílicas pouco solúveis em água e quimicamente estáveis (JONES & SEWART, 1997). O octanol-água facilita o aumento de cloração, por isso estes estão entre os mais contaminantes orgânicos do planeta, fato que significa a grande

afinidade das dioxinas com a matéria orgânica, óleos e gorduras. São geralmente estáveis na presença de ácidos e bases fortes e permanecem estáveis a temperaturas de até 750°C.

3.2.2. Mecanismos de formação de PCDD/F nas indústrias cimenteiras

Estes compostos, Dioxinas e Furanos, são denominados como PCIn's (Produtos de combustão incompleta) e a emissão para o ambiente, pode ser explicada através de três mecanismos primários de formação, que não podem ser encarados como mutuamente exclusivos, sendo:

- I. Material combustível contaminado – O material combustível alimentado é constituído por PCDD/Fs e parte deste conteúdo não sofre alteração quando sujeito ao processo de combustão, o que implica a sua emissão.
- II. Formação de PCDD/Fs a partir de precursores em fase gasosa que são quimicamente semelhantes às PCDD/Fs, como os cloros aromáticos
- III. Síntese “de novo” – A formação de PCDD/Fs resulta de compostos não precursores (compostos base de formação), que incluem substâncias diversas como: produtos de petróleo, PVC, celulose, coque, carvão, carbono particulado, e ácido clorídrico.

A presença de PCDD/Fs nas amostragens de chaminé também podem originar de outras fontes, tais como poluentes existentes no ar de combustão.

Segundo Karstensen (2010) o mecanismo I é rejeitado porque as PCDD/F decompõem-se rapidamente em temperaturas acima de 925°C e as condições que favorecem a formação “de novo” incluem (1) a presença de particulados, que permitem reações catalisadas por sólidos, (2) o tempo de residência de particulados pós-forno no intervalo de temperatura crítica (aproximadamente de 200°C a 450°C), (3) a presença de cloro e precursores orgânicos, incluindo cloroaromáticos.

Uma combustão pobre pode aumentar substancialmente a formação de PCDD/F, possivelmente pela maior formação de fuligem (fornecendo mais locais de reação catalítica para a formação de PCDD/F), de PCIs (que podem servir como precursores de PCDD/F) e de fase gasosa de PCDD/F. Estes mecanismos ocorrem fora da câmara de combustão, numa região onde os gases e partículas resultantes da combustão sofrem um arrefecimento.

3.2.3. Marcos regulatórios

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

A Convenção visa também a contínua minimização e quando possível a eliminação das liberações de POPs não intencionalmente produzidos, tais como os subprodutos de processos químicos úmidos e térmicos, dibenzo-p-dioxinas/furanos policlorados (PCDD/Fs), bem como HCB e PCBs.

Os estudos sobre dioxinas e furanos, bem como regulamentações no Brasil são recentes e começaram a acontecer devido três fatores, segundo Busato (2010):

1. Aumento do conhecimento sobre os POPs na comunidade internacional, com reflexos nos setores de pesquisa e saúde pública brasileiros;
2. Promulgação e ratificação da Convenção de Estocolmo sobre POPs;
3. Casos de exposição e constatação da presença de POPs em ambientes no território brasileiro ou em produtos importados ou de fabricação nacional.

Quanto às regulamentações, a primeira a surgir para estabelecer limites de emissões não intencionais de dioxinas e furanos foi a Norma Técnica NT-574 de 1993 no estado do Rio de Janeiro. Nos demais estados da federação e no Distrito Federal a abordagem no controle de emissões não intencionais de PCDD/Fs veio a ser regulamentada somente com a Resolução CONAMA n° 316 de 29 de outubro de 2002, onde ficou definido o limite máximo de 0,5 ng TEQ/Nm³ para emissões de PCDD/Fs em sistemas de tratamentos térmicos.

De forma preventiva, antes mesmo de definir os limites de lançamentos para PCDD/Fs, o Conselho Nacional do Meio Ambiente definiu procedimentos e critérios para licenciamento das atividades de co-processamento de resíduos nas indústrias cimenteiras, conforme descrito na Resolução CONAMA n° 264 de 26 de agosto de 1999 (BRASIL, 1999).

Na União Europeia (UE) o valor-limite de 0,1 ng TEQ/m³ para PCDD/F foi definido como um valor médio a ser medido durante um período de amostragem mínimo de seis horas e máximo de oito horas.

3.2.4. Informações sobre as emissões

Os estudos sobre emissão de gases realizados na produção de cimento começou por volta de 1977. De acordo com Sweetman et al (2004) alguns estudos com animais comprovam agravos consideráveis a saúde quando exposto aos furanos e dioxinas, dentre os agravos a saúde temos a deficiência imunológica e disfunção do sistema endócrino.

Segundo Sidhu et al (2001) os fornos de cimento promovem a emissão de gases altamente prejudiciais à saúde e ao ambiente e atualmente são consideradas uma das maiores fontes de poluentes atmosféricos e as dioxinas e furanos podem estar presentes tanto na poeira do cimento como no gás de exaustão.

De acordo com Karstensen (2010) existe uma média de concentração de PCDD/F em fornos europeus de aproximadamente 0,02 ng TEQ/Nm³, entretanto, em termos gerais, as emissões de gases que provem das indústrias cimenteiras podem ser consideradas baixas, inclusive dos resíduos perigosos utilizados como co-combustível.

No Brasil, Busato (2010) apresenta um banco de dados com 60 medições de PCDD/Fs, onde a média encontrada foi de 0,04336 ng TEQ/Nm³ e a mediana de 0,01251 ng TEQ/Nm³ (Figura 3). De maneira geral a contribuição total anual de emissões de PCDD/Fs foi de 1,395 g TEQ/ano (ano-base 2007), correspondendo a 0,5% das emissões totais de PCDD/Fs no Brasil. Deve-se considerar, para efeito de cálculo, vazão de emissão de 1.000 Nm³/ton clínquer e produção nacional de 32,2 Mton de clínquer. Os dados disponíveis sobre concentrações de PCDD/Fs no ambiente são escassos no Brasil. Ainda assim, no cenário latino-americano, o país é um dos que mais possui dados disponíveis.

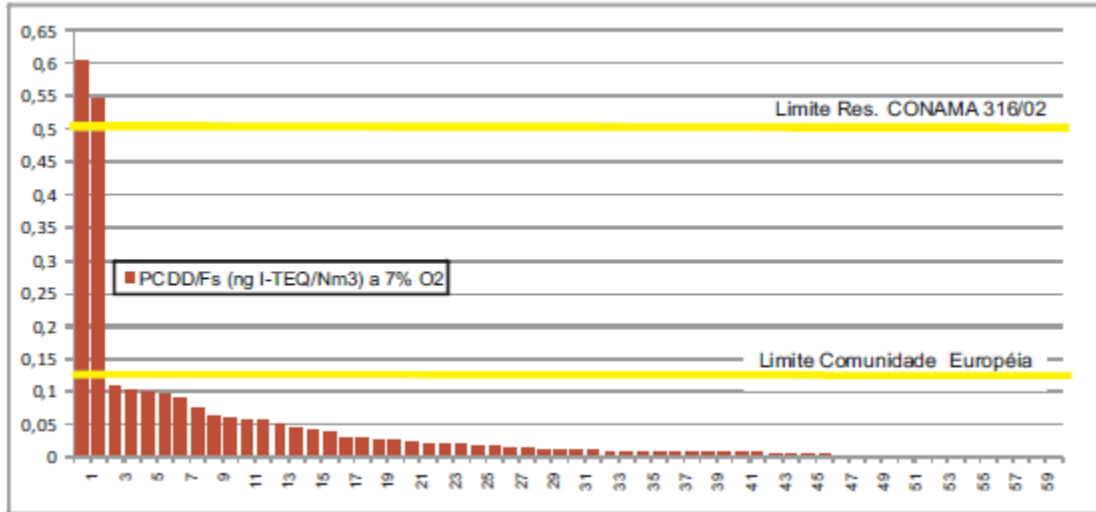


Figura 3 – Emissões de PCDD/F a partir de 20 fornos de clínquer no Brasil (n = 60).
 Fonte: Karstensen (2010).

Os dados coletados por Karstensen (2010) sobre a concentração de emissão de dioxinas e furanos não é completa visto que nem todos os fornos presentes no mundo são contemplados.

Em um grupo de países em desenvolvimento, exceto Brasil, medições de emissões (n=47) recolhidas mostram uma concentração média de 0,0056 ng TEQ/Nm³, com um máximo de 0,024 ng TEQ/m³ e um mínimo de 0,0001 ng TEQ/Nm³.

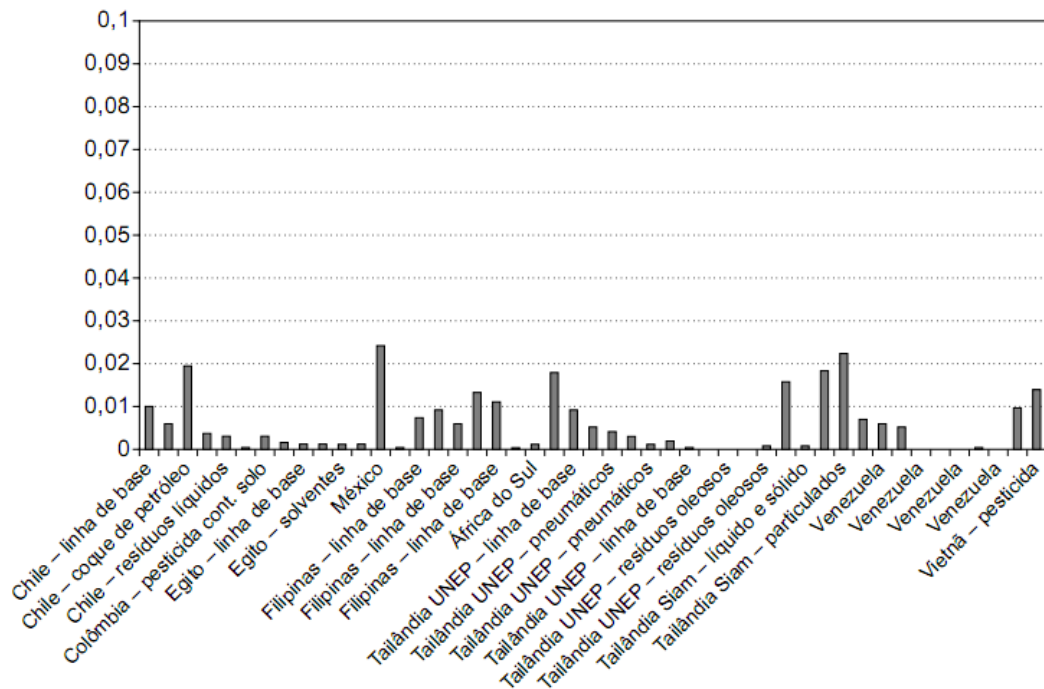


Figura 4 – Medições de PCDD/F em vários países em desenvolvimento (ng TEQ/m³).
 Fonte: Karstensen (2010).

O inventário global do PNUMA de 1996 (UNEP, 1999) indica uma contribuição global da indústria cimenteira de 4,9 a 6,07% do total de emissões de dioxina.

Em maio de 2011 o Grupo Técnico Interinstitucional que trata dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), vinculado ao Ministério do Meio Ambiente consolidaram o inventário sobre a emissão de PCDD/Fs no Brasil, ano base 2010. No documento consta que as dez categorias de fontes de possível emissão estabelecidas pela Convenção de Estocolmo estão presentes no Brasil. Como, por exemplo, incineração de resíduos; produção de metais ferrosos e não-ferrosos; geração de energia; produção de produtos minerais não metálicos; transportes; queimas a céu aberto, incluindo a queima de biomassa; produção de químicos e bens de consumo; disposição incorreta de efluentes e de resíduos. Também foram constatadas diversas outras áreas potencialmente emissoras.

Os dados obtidos demonstram que a soma geral das estimativas resultantes desses processos é da ordem de 3.200 g TEQ/ano – medida de toxicidade que situa o País na média mundial de emissões de dioxinas e furanos. Os números do inventário ainda podem sofrer alteração, devido à complementação de algumas informações, mas sem grandes mudanças (PNUMA, 2011).

A crescente demanda interna é um dos fatores que estimulam a produção nacional de cimento, registrando a marca de 42,2 Mton de clínquer no ano de 2010, segundo o Sindicato Nacional das Indústrias de Cimento (SNIC, 2012)

Contudo, estima-se contribuição anual de emissões de PCDD/Fs de 1,829g TEQ/ano (ano-base 2010), correspondendo a 0,055% das emissões totais no Brasil.

3.3. Medidas de controle e minimização de emissões de gases nas cimenteiras

3.3.1. Gestão de resíduos sólidos

O crescimento da geração de resíduos decorre dos hábitos da sociedade em geral, cujos padrões de consumo e de produção exercem grande pressão sobre o meio ambiente, quer seja pela utilização dos recursos naturais como fonte de matéria prima e energia para produção, quer seja pelo descarte de rejeitos e dejetos produzidos nas atividades industriais, domésticas e econômicas dos seres humanos, os quais serão absorvidos, ou não, pela natureza (BLOCH, 1998).

Bloch et al. (1998) relatam que diante da geração de resíduos que vem acontecendo no mundo nos últimos tempos, o tema "gestão dos resíduos sólidos" tem-se destacado tanto sob os aspectos técnicos abrangendo procedimentos de coleta, caracterização, tratamento e destinação final, quanto sob os aspectos socioambientais, permitindo assim pensar-se em "gestão socialmente integrada dos resíduos sólidos".

Nesse contexto inserem-se os projetos de tratamento térmico dos resíduos sólidos urbanos, com ou sem geração de energia, que devem ser analisados dentro do espectro de uma gestão socialmente integrada dos resíduos sólidos urbanos de um município ou região. A geração de energia poderá, sem dúvida, resultar em impactos positivos para a sociedade e para o desenvolvimento econômico. Entretanto, há de se considerar os impactos ambientais e sociais não apenas dessa alternativa como de outras possíveis para tratar os resíduos sólidos, tendo como princípios o desenvolvimento sustentável e a participação da sociedade, e, como instrumento de gestão, a Educação Ambiental.

Monteiro et al (2001) acreditam que a gestão dos resíduos sólidos é um dos setores de saneamento básico que menos tem recebido atenção do governo nos últimos anos. Este descaso causa para a população a degradação do meio ambiente, de recursos naturais, do solo e de recursos hídricos, além de dificultar o combate a determinadas doenças.

Dentro da Constituição Federal de 1988 encontra-se uma atribuição das instituições responsáveis pelos resíduos sólidos municipais e perigosos, no âmbito nacional, estadual e municipal, no art. 23, incisos VI e IX, verifica-se a competência comum da União, dos Estados, do Distrito Federal e dos Municípios, que devem proteger o meio ambiente e combater a poluição, além de promover programas à construção de moradias e melhoria do saneamento básico. No inciso I e V é dada uma atribuição aos municípios, que deem legislar sobre assuntos de interesse local.

Segundo Monteiro et al (2001) o que ocorre é a competência do município sobre a gestão dos resíduos sólidos produzidos em seu território, tem ainda a competência para estabelecer o uso do solo em seu próprio território. Assim, é ele quem emite as licenças para qualquer construção e o alvará de localização para o funcionamento de qualquer atividade, que são indispensáveis para a localização, construção, instalação, ampliação e operação de qualquer empreendimento em seu território.

De acordo com Monteiro (2001) grandes partes dos resíduos gerados no país não são regularmente coletadas, permanecendo junto às habitações (principalmente nas áreas de baixa renda) ou sendo vazados em logradouros públicos, terrenos baldios, encostas e cursos d'água. É alarmante, mas acontecem que os depósitos de lixo urbanos e públicos muitas vezes são depositados em locais absolutamente inadequados, como encostas florestadas, manguezais, rios, baías e vales. Mais de 80% dos municípios vazam seus resíduos em locais a céu aberto, em cursos d'água ou em áreas ambientalmente protegidas, a maioria com a presença de catadores – entre eles crianças –, denunciando os problemas sociais que a má gestão do lixo acarreta.

Algumas grandes unidades de tratamento de resíduos sólidos estão teoricamente incorporando tecnologias mais sofisticadas de compostagem acelerada e reciclagem. No entanto há ainda muito a fazer sobre todo o processo de coleta e tratamento dos resíduos sólidos brasileiro, para enfim poder proporcionar uma melhora na qualidade de vida da população.

3.3.2. Uso de tecnologias limpas

Pode-se dizer que a tecnologia limpa, faz na verdade parte especial a produção limpa, ou seja, a aplicação contínua de uma estratégia preventiva econômica, ambiental e tecnológica integrada aos processos e produtos, a fim de aumentar a eficiência no uso de matérias-primas,

água e energia, através da não-geração, minimização ou reciclagem de resíduos gerados em todos os setores produtivos (CIBMA, 2007).

A produção limpa é sem sombra de dúvida uma poderosa ferramenta para o aumento de competitividade das indústrias, pois é capaz de estabelecer procedimentos voltados à otimização no uso de matérias-primas e insumos, à não geração e redução nas perdas dos processos e inovação tecnológica, com a criação de tecnologias limpas e produtos ambientalmente amigáveis.

Segundo o CIBMA (2007) o Brasil instalou seu primeiro centro de produção mais limpa, o Centro Nacional de Tecnologias Limpas (CNTL), no Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial do Rio Grande do Sul - Senai/RS. Para isso, contou com o apoio do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) e da Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial (UNIDO), por meio de programa lançado para instalar centros de produção mais limpa em países em desenvolvimento. Atualmente, já estão instalados nove centros ou núcleos de P+L no país.

A ISO 14000 nas indústrias frequentemente exige a concomitante instalação de tecnologias limpas, e, como estas se configuram no instrumento privilegiado de competitividade empresarial.

Há um elevado nível de otimismo perante as expectativas com relação a ferramenta Produção Mais Limpa, considerando que, apesar do caráter voluntário, considera a tecnologia limpa como a vantagem competitiva no cenário comercial contemporâneo (LAYRARGUES, 2000).

Assim, Maimon (1996), Badue, Maimon & Singer (1996), Mineiro (1996) afirmam que o componente ambiental chegou para ficar e que a empresa moderna, indistintamente de seu porte, estrutura ou setor, tem de adaptar-se aplicando os princípios de gerenciamento ambiental para não perder espaço na competitividade empresarial.

3.3.3. Melhores práticas ambientais para incineração

Fornos de cimento que coprocessam resíduos perigosos são explicitamente mencionados na Convenção de Estocolmo como uma *“fonte industrial que possui o potencial de formação e liberação comparativamente alto dessas substâncias químicas para o ambiente”*.

Os facilitadores para a emissão de dioxinas e furanos são descritos por Gabai (1994) como:

- Baixas temperaturas de combustão (abaixo de 900 °C).
- Tempo de residência na fornalha abaixo de 1,5 segundos.
- Alto teor de CO (> 100 ppm na chaminé, referido a 7% de O₂).
- Excesso de oxigênio (favorece a “recombinação” dos fragmentos de moléculas, formando pontes entre anéis benzênicos).
- Resfriamento lento ou em cascata, dos gases de combustão.
- Presença de moléculas “precursoras” de PCDD/PCDF tais como PCB’s, clorobenzenos, fenóis clorados, dentre outros.
- Contato entre gases quentes e cinzas em suspensão.
- Presença de metais divalentes nas cinzas (Ni, Cu) agindo como catalizadores.

Segundo Karstensen (2010) é possível controlar e minimizar emissões de PCDD/F em fornos de cimento utilizando a otimização integrada do processo, as chamadas “medidas primárias”.

Existe de acordo com Gabai (1994) uma recomendação de temperatura dos gases adequada para evitar a formação de PCDD/F’s, sendo 1200 °C a temperatura mínima recomendada. O tempo de residência recomendado é de apenas 2 segundos e o teor de CO na faixa de 40-50 ppm. O resfriamento precisa ser realizado de forma brusca em até 80 °C, sem etapas intermediárias. Uma unidade de resfriamento rápido consiste normalmente em um sistema de pulverização de água dentro do duto da chaminé.

A temperatura de entrada para o dispositivo de controle de material particulado é um dos fatores que têm demonstrado afetar consistentemente a formação de PCDD/F, independentemente do combustível utilizado (Chadbourne, 1997 apud Karstensen, 2010). Resíduos injetados no meio ou no final dos locais de alimentação não recebem as mesmas temperaturas elevadas e longos tempos de permanência que os resíduos introduzidos na extremidade quente.

As emissões dos fornos via seca com pré-aquecedor e pré-calcinador apontam emissões mais baixas do que as emissões dos fornos do processo via úmida

A Resolução CONAMA 264/99 preconiza, dentre outras orientações, que deve-se evitar a utilização de matérias-primas alternativas que contenham material orgânico, bem como nenhum combustível alternativo deve ser inserido durante a partida ou finalização do processo.

É sabido que o processo de produção de cimento causa sérios impactos no uso de energia e nas emissões atmosféricas. Para Karstensen (2010) as melhores práticas para a produção de clínquer do cimento são os fornos via seca com pré-aquecedores multiestágios e pré-calcinação. As medidas primárias para otimizar o processo integrado e respeitar o nível de emissões de 0,5 ng PCDD/F TEQ/Nm³ são:

- Realizar um processo estável com operação de valores estabelecidos como parâmetros de referência do processo;
 - Criação de sistemas de controle automáticos computadorizados;
 - Uso de sistemas modernos de alimentação de combustível;
 - Minimização do uso de energia através do pré-aquecimento e pré-calcinação;
 - Seleção cuidadosa e controlada das substâncias que entram no forno;
 - Resfriar rapidamente os gases de exaustão do forno para temperaturas abaixo de 200°C em fornos longos via úmida ou via seca sem pré-aquecimento;
 - Limitar ou evitar a alimentação de matérias-primas alternativas como parte da mistura de matérias-primas se incluem materiais orgânicos;
 - Não alimentar combustível alternativo durante a partida e parada do processo do forno;
 - Monitorar e estabilizar os parâmetros críticos do processo, como: alimentação homogênea de farinha e combustível, dosagens bem reguladas e excesso de oxigênio.
- **3.3.4. Auditoria e perícia ambiental**
- Rodrigues (2007) explica que a auditoria ambiental consiste em um processo sistemático de inspeção, análise e avaliação das condições gerais ou específicas de uma determinada empresa em relação a fontes de poluição, eficiência dos sistemas de controle de poluentes, riscos ambientais, legislação ambiental, relacionamento da empresa com a comunidade e órgão de controle, ou ainda do desempenho ambiental da empresa.

- Seu objetivo é caracterizar a situação da empresa para fornecer um diagnóstico atual no que diz respeito a poluição do ar, águas e resíduos sólidos, favorecendo a definição das ações de controle e de gerenciamento que deverão ser tomadas para proporcionar a sua melhoria ambiental.
- Por sua vez, fornece recomendações de ações emergenciais, de curto, médio e longo prazo que deverão ser tomadas para proporcionar a melhoria ambiental da empresa. De forma sucinta, pode-se dizer que a auditoria ambiental compara resultados com expectativas ambientais.
- Segundo a NBR ISO 14010 (ABNT, 1996), a auditoria ambiental é o processo sistemático e documentado de verificação, executado para obter e avaliar, de forma objetiva, evidências de auditoria para determinar se as atividades, eventos, sistema de gestão e condições ambientais especificados ou as informações relacionadas a estes estão em conformidade com os critérios de auditoria, e para comunicar os resultados deste processo ao cliente.

4. CONCLUSÃO

Fica obvio nos dias de hoje, os estragos ambientais, consequências de nossos antepassados e atitudes dos tempos modernos. Cabe não somente aos governantes medidas interventivas para combater impactos no ambiente através de leis e normas judiciais, mas também ação dos empreendedores em adotar medidas de controle de emissão de gases que podem prejudicar a saúde o meio ambiente. No caso das cimenteiras, percebe-se esforços no sentido de buscar melhorias contínuas que minimizam as emissões de dioxinas e furanos devido ao fato que as percepções sobre este tipo de emissões têm um impacto sobre a reputação do setor.

Sobre o controle e medição das emissões de gases e concentrações de dioxinas e furanos no Brasil há poucos estudos, mas as poucas informações encontradas ajudam a perceber que a emissão de dioxinas e os furanos está bem abaixo dos limites estabelecidos por lei.

Considerando os dados preliminares apresentados pelo Grupo Técnico Interinstitucional ao PNUMA em 2011, os valores de emissão para o coprocessamento de resíduos perigosos em fornos de cimento do parque nacional estão entre os mais baixos.

Para que se possa controlar a emissão de PCDD/Fs no ambiente as indústrias cimenteiras precisam implantar em suas medidas de segurança práticas que minimizem as emissões de poluentes, tais como: formação de banco de dados, modernização do parque industrial, bem como implantação de certificação ambiental.

Por fim, ressalta-se a importância da adoção das Melhores Práticas Ambientais como forma de garantir a segurança da atividade de coprocessamento com relação às emissões de dioxinas e furanos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHTERNBOSCH, M.; BRÄUTIGAM, K. R.; GLEIS, M. et al. Heavy metals in cement and concrete resulting from the co-incineration of wastes in cement kilns with regard o the legitimacy of waste utilisation. Karlsruhe: Forschungszentrum Karlsruhe GmbH; 2003. Disponível em: <<http://bibliothek.fzk.de/zb/berichte/FZKA6923.pdf>>. Acesso em: 24 jan. 2012.

BLOCH, D.; ATANASIO, F.; MAZZOLI, M. **Criança, catador, cidadão**: experiências de gestão participativa do lixo urbano. [Recife]: UNICEF, 1998.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 264, de 26 de agosto de 1999.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 316, de 29 de outubro de 2002.

BUSATO, Luiz Carlos; BUSATO, Tatiana Mirando Murillo. Dioxinas e Furanos no Brasil: A Formação e Emissão em Fornos de Cimento no Âmbito da Convenção de Estocolmo. In: KARSTENSEN, Kåre Helge - SINTEF – Fundação para a Pesquisa Científica e Industrial da Noruega. **Formação e Emissão de POPs pela Indústria de Cimento**. São Paulo, 2010.

CIBMA. Crescimento com Sustentabilidade. In: **11ª CONFERÊNCIA DA INDÚSTRIA BRASILEIRA PARA O MEIO AMBIENTE**. (versão final). Caderno 2 (Pesquisa Qualitativa), São Paulo, 12 a 15 de Junho de 2007.

GABAÍ, I. **Incineração e dioxinas**. Marechal Deodoro: CINAL, 1994.

HUNKELER, D.; LICHTENVORT, K.; REBITZER, G. Environmental Life Cycle Costing. Brussels: Society of Environmental, **Toxicology, and Chemistry**, 2008.

JONES, K.C.; SEWART, A.P. Dioxins and Furans in Sewage Sludge's: A Review of their Occurrence and Sources in Sludge and of Their Environmental Fate, Behaviour, and Significance in Sludge-Amended Agricultural Systems. **Critical reviews in Environmental Science and Technology**, v.27, n.1, 1997.

KARSTENSEN, Kåre Helge - SINTEF – Fundação para a Pesquisa Científica e Industrial da Noruega. **Formação e Emissão de POPs pela Indústria de Cimento**. Tradução por BUSATO, Luiz Carlos; BUSATO, Tatiana Mirando Murillo. São Paulo, 2010.

LAYRARGUES, P. P. Sistemas de gerenciamento ambiental, tecnologia limpa e consumidor verde: a delicada relação empresa-meio Ambiente no ecocapitalismo. **RAE - Revista de Administração de Empresas**, v.40, n.2, Abr./Jun. 2000.

MAIMON, D. **Passaporte verde: gestão ambiental e competitividade**. Rio de Janeiro: Qualitymark, 1996.

MILANEZ, B. FERNANDES, L. de O.; PORTO, M. F. de S. A coincineração de resíduos em fornos de cimento: riscos para a saúde e o meio ambiente. **Ciência & Saúde Coletiva**, v.14, n.6, p.2143-2152, 2009.

MINEIRO, P. ISO 14000: nova era para a qualidade ambiental. **Ecologia & Desenvolvimento**, v. 5, n. 61, p. 4-8, 1996.

MONTEIRO, J. H. P. et al. **Manual de Gerenciamento Integrado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: IBAM, 2001.

PNUMA, Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. Disponível em : http://www.pnuma.org.br/noticias_detalhar.php?id_noticias=816. Acesso em 15 mai. 2012.

PORTO, M. F. S.; FERNANDES, L. O. Understanding risks in socially vulnerable contexts: the case of waste burning in cement kilns in Brazil. **Saf Sci**, v.44, n.3, p.241-257, 2006.

ROCHA, S. D. F.; LINS, V. F. C.; SANTO, B. C. Aspectos do co-processamento de resíduos em fornos de clínquer. **Eng Sanit Ambient**, v.16, n.1, p.1-10, jan/mar, 2011.

RODRIGUES, W. C. **Auditoria e Certificação Ambiental Sistema de Gestão Ambiental ISO 14001. 2007.** Disponível em: http://www.ebras.bio.br/autor/aulas/auditoria_certificacao_parte_1.pdf. Acesso em: 18 jan. 2012.

SANTI, A. M. M. **Coincinação e coprocessamento de resíduos industriais perigosos em fornos de clínquer** [tese]. Campinas (SP): Universidade Estadual de Campinas, 2003.

SIDHU, S.; KASTI, N.; EDWARDS, P. et al. Dellinger B. Hazardous air pollutants formation from reactions of raw meal organics in cement kilns. **Chemosphere**, v.42, n.5-7, p.499-506, 2001.

SNIC, **Sindicato Nacional das Indústrias de Cimento**. Disponível em <http://www.snic.org.br>. Acesso em 17 de junho de 2012.

SWEETMAN, A.; KEEN, C.; HEALY, J. et al. Occupational exposure to dioxins at UK worksites. **Ann Occup Hyg**, v.48, n.5, p.425-437, 2004.

United Nations Environment Programme (UNEP), Dioxin and furan inventories – National and Regional emissions of PCDD/F. UNEP Chemicals, International Environment House, 11-13 chemin des Anémones, CH-1219 Châtelaine, Geneva, Switzerland, 1999. Disponível em: <http://www.oztoxics.org/ipepweb/library/DioxinInventory.pdf>. Acesso em: 30 jan. 2012.

USEPA, **United States Environmental Protection Agency**. *Health assessment document for 2,3,7,8- tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and related compounds*. Washington (DC): USEPA; 1994