



**João Miguel Bandeira Costa**

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

## **Coprocessamento de CDR no processo de produção de cimento**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Eng. Sandro Conceição, CIMPOR  
Co-orientador: Prof. Doutor Pedro Simões, Professor Auxiliar FCT UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria Ascensão Reis  
Arguente: Prof. Doutor Mário Eusébio



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro 2014**

## **Coprocessamento de CDR no processo de produção de cimento**

Copyright © João Miguel Bandeira Costa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

## **Agradecimentos**

No término deste percurso académico, é vital referir todos aqueles que, de diferentes formas, contribuíram para o mesmo. Posto isto, gostaria de agradecer o apoio pessoal e profissional de todos os que contribuíram para o meu percurso académico e para a presente dissertação de mestrado:

Ao Eng. Mário Lopes e ao Eng. Sandro Conceição, pelo apoio, orientação e oportunidades concedidas.

Ao Prof. Dr. Pedro Simões, pelo seu apoio, orientação e compreensão.

Ao Eng. Fernando Carichas, à Eng. Ângela Apolinário, ao Eng. Jorge Santos, ao Sr. Augusto Trigueiros e aos restantes funcionários do CPA pelo apoio e disponibilidade.

Ao Dr. Marco Marta, ao Eng. Tomás Archer, ao Renato Cabrita e aos restantes funcionários da AVE pelo apoio, disponibilidade e amabilidade.

A todo o corpo docente e não docente da FCT-UNL, casa que foi e será sempre parte da minha identidade.

Aos meus colegas de MIEQB, companheiros de crescimento e aprendizagem.

Aos membros do BEST Almada por serem um grupo de emancipação intelectual e profissional e, acima de tudo, por serem uma segunda família e um porto de abrigo durante todos estes anos.

À Vera pelo seu amor incondicional, amizade, companheirismo e compreensão. À sua família pelo apoio em momentos mais e menos difíceis.

À minha família pelo seu apoio e amor incondicional ao longo de todos estes anos de desenvolvimento e crescimento escolar e académico, pela sua compreensão, pela sua paciência e por todas as oportunidades que alavancaram este momento.



## Abstract

The major objective of this thesis is to assess the impact and viability of Residue Derived Fuel (RDF) co-processing in cement manufacturing, more specifically in CIMPOR's Alhandra Production Center (CPA), with a focus in production process changes, atmospheric emissions changes and final product quality.

RDF is one of the alternative fuels co-processed in cement manufacturing and is used to decreased the dependence in fossil fuels, that are potentially problematic in economic and environmental matters. Consequently, CPA is presently implementing the system that will allow RDF co-processing in the main burners, in addition to precalciners, increasing thermal substitution capacity using RDF. To optimize this implementation, it's vital to study RDF that, due to its origin, namely in municipal and industrial waste residue, have heterogeneous characteristics, such as humidity, calorific value and chlorine content.

This thesis required primarily a profound literature review, due to the lack of studies in this area. Afterwards, the empirical part was conducted in CPA, where a series of industrial experiments were held, that included the co-processing of RDF with different origins and other alternative fuels, namely used tires, meat and bone meal and automobile shredder residue, with the aim of comparing the different impacts of each fuel in atmospheric emissions, final product quality and process changes.

In these experiments, the results connected to municipal waste derived RDF indicate that the main problems associated to co-processing these fuels are linked to high humidity, high organic fraction and high chlorine content, which contributes to an increase in TOC and CO emissions, kiln coating potential and free lime content. In the results connected to industrial waste derived RDF, the main problems are linked to low density, high chloride content and humidity, which contributes to an increase in CO, TOC and HF emissions, though in a minor scale in comparison with RDF with municipal waste origin, kiln coating potential and free lime content.

On the basis of the results of this research, even if subsequent studies are needed, it can be concluded that RDF co-processing is viable in CPA's main burners. Nevertheless, it will require short-term changes, such as the optimization of quality control and modeling of fuel mixture, and mid-term changes, such as the implementation of a bypass system and/or an integrated gasification system.

**Key-words:** RDF; Cement; Co-processing; Energetic Valorization; Atmospheric Emissions;



## Sumário

A presente dissertação possui como objetivo avaliar o impacto e a viabilidade do coprocessamento de Combustíveis Derivados de Resíduos (CDR) no processo de produção de cimento, mais especificamente no Centro de Produção de Alhandra (CPA) da CIMPOR, quer a nível processual, quer a nível das emissões atmosféricas e da qualidade do produto final.

O CDR é um dos combustíveis alternativos utilizados na indústria cimenteira, de modo a diminuir a dependência relativamente aos combustíveis fósseis, que tanto económica como ambientalmente, apresentam potenciais problemas para a indústria. Posto isto, o CPA encontra-se de momento a implementar a tecnologia que permitirá o coprocessamento deste combustível nos queimadores principais das suas linhas de produção, em adição ao coprocessamento no pré-calcinador, aumentando assim a capacidade de substituição térmica utilizando CDR. Para otimizar esta implementação, é necessário um estudo extensivo do CDR, uma vez que, devido à sua origem, nomeadamente nos resíduos urbanos e nos resíduos industriais banais, este possui características heterógenas, como a humidade, o poder calorífico e o teor em cloro.

A presente dissertação careceu, antes de mais, de uma profunda revisão da literatura, uma vez que o coprocessamento de CDR ainda se encontra pouco documentado. Posteriormente, foram realizados Ensaio Industriais no CPA, onde se realizou o coprocessamento de CDR de origens distintas, bem como de outros combustíveis alternativos, nomeadamente Pneus Usados, Farinhas Animais e Resíduos de Veículos em Fim de Vida, de modo a realizar uma comparação eficiente que permitisse retirar conclusões válidas e onde foram monitorizadas as emissões atmosféricas, a qualidade do produto final e as alterações no processo.

Nestes ensaios industriais, os resultados relativos ao CDR Urbano indicam que os principais obstáculos ao seu coprocessamento têm origem nas suas características de elevada humidade, teor em matérias orgânicas e teor em cloretos, e consistem nas emissões atmosféricas de COT e CO, na potencialização de agarramentos e no aumento da cal livre no clínquer. Quanto ao CDR Industrial, as problemáticas, originadas pelas suas frações mais ricas em cloretos, humidade e baixa densidade, consistem nas emissões de CO, COT e HF, ainda que as primeiras a menor escala que o CDR Urbano, na potencialização de agarramentos e no aumento da cal livre no clínquer.

As conclusões retiradas são amplas e exigem trabalhos subsequentes, mas permitem validar a viabilidade do coprocessamento de CDR nos queimadores principais do CPA. Ainda assim, será necessário implementar medidas a curto prazo, como otimizar o controlo de qualidade e modelar a mistura dos diferentes combustíveis, e a longo prazo, como a consideração da implementação de um *bypass* para remover o cloro em excesso ou a ponderação da viabilidade de um sistema integrado de gasificação.

**Palavras-Chave:** CDR; Cimento; Coprocessamento; Valorização Energética; Emissões Atmosféricas;



# Índice

Agradecimentos.....	iii
Abstract .....	v
Sumário .....	vii
Índice .....	ix
Índice de Figuras .....	xi
Índice de Tabelas .....	xiii
Índice de Gráficos .....	xv
Lista de abreviaturas, siglas e símbolos .....	xvii
1 – Introdução.....	1
1.1 – Enquadramento da Dissertação.....	1
1.2 – Objetivos.....	2
1.3 – Estrutura da Dissertação.....	2
2 – Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 – Processo de Produção de Cimento .....	5
2.1.1 – Descrição do Centro de Produção de Alhandra.....	5
2.1.2 – Química do Processo .....	12
2.1.3 – Combustão .....	18
2.2 – Combustíveis Derivados de Resíduos .....	28
2.2.1 – Definição de CDR.....	28
2.2.2 – Descrição do processo de produção de CDR.....	31
2.2.3 – Tecnologias de valorização de CDR .....	36
2.2.4 – Potencial do CDR em Portugal .....	45
2.2.5 – Caracterização física e química dos CDR .....	54
2.2.6 – Transporte e armazenamento de CDR .....	56
2.3 – Coprocessamento de CDR na produção de Cimento.....	58
2.3.1 – Contexto do coprocessamento de combustíveis Alternativos .....	58
2.3.2 – Efeito do Coprocessamento de CDR no processo de produção de cimento .....	62
2.3.3 – Efeito do Coprocessamento de CDR nas emissões atmosféricas .....	70
3 – Caso de Estudo.....	77

3.1 – Enquadramento .....	77
3.2 – Ensaio Industriais no Centro de Produção de Alhandra .....	77
4 – Apresentação e análise de Resultados.....	83
4.1 – Caracterização dos Combustíveis Alternativos utilizados .....	83
4.2 – Variáveis do Processo.....	89
4.3 – Controlo das Emissões Atmosféricas .....	92
4.4 – Controlo da Qualidade do clínquer .....	97
5 – Discussão de Resultados.....	105
6 – Conclusões e perspectivas .....	111
6.1 – Conclusões.....	111
6.2 – Otimização e perspectivas do coprocessamento de CDR .....	111
6.3 – Sugestões para estudos subsequentes .....	117
7 – Referências Bibliográficas.....	119
8 – Anexos.....	125
8.1 – Fontes de contaminação de cloro nos CDR .....	125

## Índice de Figuras

Figura 2.1 – Esquematização do britador de martelos [4] .....	5
Figura 2.2 - Esquematização de pré-homo linear e circular [4] .....	6
Figura 2.3 - Esquematização do moinho de bolas [4].....	6
Figura 2.4 - Representação de ciclone [4] .....	7
Figura 2.5 – Representação de filtro de mangas [4] .....	8
Figura 2.6 – Homogeneização em descontínuo [4] .....	8
Figura 2.7 – Esquematização sintetizada do processo de cozedura [6] .....	9
Figura 2.8 - Esquematização da Torre de Ciclones [4].....	9
Figura 2.9 - Diferenciação entre pré-calcinação falsa, onde o ar de combustão atravessa o forno, e pré-calcinação verdadeira, onde o ar de combustão vem diretamente do arrefecedor de grelha por uma conduta de ar terciário [4] .....	10
Figura 2.10 – Arrefecedor de satélites e arrefecedor de grelhas [4].....	11
Figura 2.11 - Britador de clínquer [4] .....	11
Figura 2.12 - Moinho de bolas para cimento [4].....	12
Figura 2.13 – Evolução das substâncias presentes no processo de cozedura do clínquer [4]..	15
Figura 2.14 – Evolução temporal da influência dos componentes do clínquer na resistência do cimento [10].....	16
Figura 2.15 – Relação do teor em Cal Livre com a expansão do cimento [11] .....	16
Figura 2.16 - Esquematização simplificada do ciclo dos voláteis na produção de cimento [12]	18
Figura 2.17 - Esquematização da zona de saída do forno, representativo das entradas de ar [13] .....	20
Figura 2.18 - Diferentes fases de combustão [13] .....	20
Figura 2.19 – Esquematização de um queimador multi-canal [13].....	21
Figura 2.20 - Esquematização das trocas de calor no forno [13] .....	22
Figura 2.21 - Chama utilizando 100% de carvão (esquerda); Chama 75% de carvão e 25% plásticos (direita) [13] .....	23
Figura 2.22 - Chama utilizando 100% carvão (esquerda); Chama utilizando 70% carvão e 30% lamas de ETAR (direita) [13].....	23
Figura 2.23 – Hierarquia da gestão de resíduos [18].....	28
Figura 2.24 – Esquematização do processo de Tratamento Mecânico-Biológico e do Processo de Estabilização seca [24].....	32

Figura 2.25 – Esquematização simplificada de uma estação de tratamento mecânico [25] .....	32
Figura 2.26 - Moinho de Martelos (a) Destroçador (b) Moinho de Flail (c) [27] .....	33
Figura 2.27 - Tecnologias de separação magnética de metais – (a) tambor magnético rotativo, (b) pulley magnético, (c) separador em cross belt, (d) separador in line [28].....	34
Figura 2.28 – Separador de ar horizontal [27] .....	34
Figura 2.29 – Separador de ar vertical [27].....	35
Figura 2.30 – Separação balística [28] .....	35
Figura 2.31 – Tambor Rotativo ou Trommel [28] .....	36
Figura 2.32 – Tecnologia de densificação [28] .....	36
Figura 2.33 – Gaseificador de Leito Móvel em Contra Corrente GASNET [28] .....	38
Figura 2.34 - Gaseificador de Leito móvel com corrente paralela [28] .....	39
Figura 2.35 - Gaseificador de Leito Fluidizado [28] .....	40
Figura 2.36 - Caldeira com Combustão em Grelha Móvel [28].....	41
Figura 2.37 - Caldeira de combustão de partículas em suspensão [28].....	42
Figura 2.38 - Caldeira de combustão em Leito Fluidizado [28] .....	43
Figura 2.39 – Representação ilustrativa da redução de emissões atmosféricas potenciadas pelo coprocessamento de CDR na produção de cimento em comparação com a incineração [34] ..	45
Figura 2.40 – Distribuição geográfica do potencial de produção de CDR em Portugal continental para o ano de 2013 [19] .....	48
Figura 2.41 - Análise da Imagem da Partícula (PIAM – Particle Image Analysis Method) de CDR [37].....	56
Figura 2.42 – Fluxograma de aceitação de resíduos [45].....	60
Figura 2.43 – Tecnologia de mistura de ar [48] .....	61
Figura 2.44 – Concentrações limite de Cl e SO <sub>3</sub> na farinha quente [51] .....	63
Figura 2.45 – Representação do comportamento no forno de partículas de CDR com diferentes granulometrias [55].....	65
Figura 6.1 - Exemplos de um canal de alimentação na câmara de transição no final do forno ou a meio do forno [76] .....	115
Figura 6.2 - Combinação de uma unidade de gasificação com uma unidade de arrefecimento rápido [81].....	116
Figura 6.3 - Esquema do gasificador em duas fases paralelas para gasificar CDR [82] .....	116
Figura 6.4 - Esquematização do modelo de comunicação exemplificado .....	117

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Composição química da matéria-prima [9] .....	13
Tabela 2.2 - Síntese das reações químicas que ocorrem na fase de cozedura [8].....	14
Tabela 2.3 - Exemplos de composição de combustíveis fósseis [13].....	24
Tabela 2.4 - Exemplos de composição de combustíveis alternativos em comparação com o petcoque [13].....	25
Tabela 2.5 - Exemplos de combustíveis alternativos coprocessados na indústria cimenteira [15] .....	27
Tabela 2.6 - Parâmetros de especificação CEN/TS 15359 [21] .....	30
Tabela 2.7 – Quantificação dos parâmetros de especificação CEN/TS 15359 [21].....	30
Tabela 2.8 – Tabela comparativa dos diferentes tipos de gaseificação [28] .....	40
Tabela 2.9 - Comparação dos diferentes tipos de incineração [28].....	44
Tabela 2.10 - Eixos de intervenção da estratégia nacional para os combustíveis derivados de resíduos [19].....	46
Tabela 2.11 - Quantitativos de CDR e material para CDR produzido [35] .....	47
Tabela 2.12 – Previsão da produção de CDR em Portugal para 2013 [19] .....	49
Tabela 2.13 - Potencial de produção de CDR, em 2013, por Sistema de Gestão de RU, no Continente [19] .....	50
Tabela 2.14 - Expectativa de consumo de CDR, em 2013, por sistema de valorização energética .....	51
Tabela 2.15 - Cenários de produção e gestão de RU no período 2010 a 2050, com estimativas de cenário alto (C. Alto) e cenário baixo (C. Baixo) [36].....	52
Tabela 2.16 - Cenários de tratamentos biológicos e subprodutos, no período 2020 a 2050, com estimativas de cenário alto (C. Alto) e cenário baixo (C. Baixo) [36].....	54
Tabela 2.17 - Frações presentes em amostragens médias de CDR [37][38].....	55
Tabela 2.18 - Princípios gerais do coprocessamento na produção de cimento [44] .....	59
Tabela 2.19 – Comparação das substâncias minoritárias presentes no CDR e nos combustíveis tradicionais [49] .....	66
Tabela 2.20 - Simbologia da Tabela 2.21 .....	68
Tabela 2.21 - Efeito do aumento de concentração dos elementos no cimento [56].....	69
Tabela 3.1 - Débitos de combustível e horários planeados para os ensaios industriais .....	79
Tabela 3.2 - Parâmetros monitorizados durante os ensaios industriais .....	80

Tabela 3.3 - Análises laboratoriais realizadas no âmbito dos ensaios industriais .....	80
Tabela 3.4 – Varáveis monitorizadas durante os ensaios industriais .....	81
Tabela 3.5 - Contadores monitorizados durante os ensaios industriais .....	82
Tabela 4.1 - Informação do CDR Urbano utilizado nos ensaios Industriais .....	83
Tabela 4.2 - Informação do CDR Industrial utilizado nos ensaios Industriais .....	83
Tabela 4.3 - Informação dos Pneus Usados utilizados nos ensaios Industriais .....	84
Tabela 4.4 - Informação dos Chips de Pneus Usados utilizados nos ensaios Industriais .....	84
Tabela 4.5 - Informação das Farinhas Animais utilizadas nos ensaios Industriais .....	84
Tabela 4.6 - Informação do RVFV utilizado nos ensaios Industriais .....	85
Tabela 4.7 - Informação da mistura de CDR Urbano e RVFV utilizada nos ensaios Industriais	85
Tabela 4.8 - Informação da mistura de CDR Industrial e RVFV utilizada nos ensaios Industriais .....	85
Tabela 4.9 – Débitos de Combustíveis Alternativos e fósseis durante os ensaios industriais ...	89
Tabela 4.11 – Variáveis principais monitorizadas durante os ensaios industriais .....	91
Tabela 4.12 - Variáveis monitorizadas durante os ensaios industriais .....	92
Tabela 5.1 - Previsão do débito máximo de CDR Urbano .....	108
Tabela 8.1 - Fontes de Contaminação de Cloro nos CDR [85] .....	125

## Índice de Gráficos

Gráfico 4.1 - Teor em Humidade dos Combustíveis Alternativos (%) .....	86
Gráfico 4.2 - Densidade dos Combustíveis Alternativos (kg/m <sup>3</sup> ) .....	86
Gráfico 4.3 - Teor em Cloro dos Combustíveis Alternativos (%) .....	88
Gráfico 4.4 - Poder Calorífico Inferior b.s. dos Combustíveis Alternativos (kcal/kg) .....	88
Gráfico 4.5 - Média de temperaturas no pré-calcinador durante os ensaios industriais (°C) .....	91
Gráfico 4.6 - Emissões de HCl (mg/N.m <sup>3</sup> ).....	92
Gráfico 4.7 - Emissões de CO (mg/N.m <sup>3</sup> ) .....	93
Gráfico 4.8 - Comparação das emissões de CO (mg/N.m <sup>3</sup> ) e a tiragem do ventilador (r.p.m.) .	93
Gráfico 4.9 - Emissões de SO <sub>2</sub> (mg/N.m <sup>3</sup> ) .....	94
Gráfico 4.10 - Emissões de NH <sub>3</sub> (mg/N.m <sup>3</sup> ) .....	94
Gráfico 4.11 - Emissões de HF (mg/N.m <sup>3</sup> ).....	95
Gráfico 4.12 - Emissões de COT (mg/N.m <sup>3</sup> ).....	95
Gráfico 4.13 - Comparação das emissões de COT (mg/N.m <sup>3</sup> ) com a Tiragem do Ventilador (r.p.m.).....	96
Gráfico 4.14 - Emissões de partículas (mg/N.m <sup>3</sup> ).....	96
Gráfico 4.15 - Emissões de NO <sub>x</sub> (mg/N.m <sup>3</sup> ) .....	97
Gráfico 4.16 - Comparação das emissões de NO <sub>x</sub> (mg/N.m <sup>3</sup> ) e a injeção de Amónia (m <sup>3</sup> /h) ....	97
Gráfico 4.17 - Índice de Saturação em Cal (%) .....	98
Gráfico 4.18 - Módulo de Sílica (%) .....	98
Gráfico 4.19 - Módulo de Alumina (%) .....	99
Gráfico 4.20 - Alite no Clínquer (%) .....	99
Gráfico 4.21 - Belite no Clínquer (%) .....	100
Gráfico 4.22 - Aluminato Tricálcico no Clínquer (%) .....	100
Gráfico 4.23 - Cal Livre no clínquer (%).....	101
Gráfico 4.24 - Ferro Aluminato Tetracálcico no Clínquer (%).....	101
Gráfico 4.25 - Cloro no clínquer (%) .....	102
Gráfico 4.26 - Resistências a 2 dias (Mpa) .....	102
Gráfico 4.27 - Resistências a 7 dias (Mpa) .....	103
Gráfico 4.28 - Resistências a 28 dias (Mpa) .....	103

Gráfico 4.29 – Teor de SO <sub>3</sub> e Cl na Farinha Quente (%).....	104
Gráfico 4.30 - Comparação entre os valores teóricos e os valores dos resultados indústrias de Cl e SO <sub>3</sub> na Farinha Quente .....	104

## **Lista de abreviaturas, siglas e símbolos**

b.s. – Base Seca

C<sub>3</sub>A – Aluminato Tricálcico

C<sub>4</sub>AF – Ferro Aluminato Tetracálcico

C<sub>3</sub>S – Alite

C<sub>2</sub>S – Belite

CDR – Combustível Derivado de Resíduo

CIV – Composto Inorgânico Volátil

CPA – Centro de Produção de Alhandra

COT – Carbono Orgânico Total

IS – Índice de Saturação em Cal

MA – Módulo de alumina

MS – Módulo de sílica

PCDD/F – Dioxinas e Furanos

PCI – Poder Calorífico Inferior

Re – Número de Reynolds

RIB – Resíduo Industrial Banal

r.p.m. – Rotações por minuto

RSM – Recolha Seletiva de Materiais

RU – Resíduos Urbanos

RVFV – Resíduos de Veículos em Fim-de-vida

TM – Tratamento Mecânico

TMB – Tratamento Mecânico-Biológico

t.q. – Tal e qual

VLE – Valores Limite de Emissão



# 1 – Introdução

## 1.1 – Enquadramento da Dissertação

A indústria de cimento é considerada uma das maiores consumidoras de energia do mundo, uma vez que os processos envolvidos, desde o desmonte da rocha, à britagem das matérias-primas, à produção do clínquer, à moagem do cimento e até ao transporte do material, são dependentes de altos consumos energéticos. Esta indústria contribui para um consumo global de 2% da energia total e 5% da energia no sector industrial anualmente [1].

Deste modo, os custos relativos a energia podem ascender a 50 a 60% do total despendido pelo sector de produção de cimento, com os custos da energia térmica a poder atingir 20 a 25% do gasto total. Num processo de produção de cimento por via seca, até 75% das necessidades energéticas poderão estar dependentes do consumo de combustíveis fósseis, sendo as restantes suprimidas por energia elétrica [2].

A indústria cimenteira contribui também fortemente para as emissões atmosféricas, com 5% do total emitido de CO<sub>2</sub> a ser proveniente desta indústria. As emissões atmosféricas geradas na produção de cimento possuem diferentes origens, com 52% a serem oriundas do processo químico de produção de cimento, 36% a serem originadas na queima de combustíveis e 12% a serem emissões indiretas procedentes da aquisição de energia elétrica [1].

Deste modo, devido aos elevados custos monetários e ambientais desta indústria, é necessário que exista uma aposta constante em políticas sustentáveis de modo a minimizar o impacto destes fatores. Nestas políticas destaca-se o coprocessamento de diferentes resíduos, quer como matéria-prima alternativa quer como combustível alternativo.

Os combustíveis alternativos a utilizar poderão ser vários, desde que exista uma congruência não só com a legislação como também com as necessidades e características dos centros de produção. Ainda que o coprocessamento de combustíveis alternativos esteja estabelecido em grande parte da indústria cimenteira desde finais do século XX e princípios do século XXI, a sua tipologia e origem têm vindo a evoluir, não só devido à publicação de legislação cada vez mais rigorosa na regulamentação da atividade de coprocessamento, como também devido à evolução dos resíduos produzidos e às evoluções da indústria cimenteira e das indústrias processadoras de resíduos. São exemplos atuais destes combustíveis as Farinhas Animais, os Resíduos de Veículos em Fim de Vida, os Pneus Usados e os Combustíveis Derivados de Resíduos [3].

O Combustível Derivado de Resíduos (CDR), foco desta dissertação, destaca-se como um dos combustíveis alternativos mais procurados no mercado, pese embora as suas características físico-químicas heterogéneas. A abundância dos resíduos que lhe dão origem, nomeadamente os resíduos urbanos e os resíduos industriais banais, permite que as quantidades existentes e o preço dos CDR sejam cada vez mais competitivos, tornando o CDR numa alternativa viável aos combustíveis fósseis e a outros combustíveis alternativos. Ainda assim, à semelhança de outros combustíveis alternativos e devido às suas propriedades heterogéneas, o coprocessamento de

CDR poderá acarretar problemáticas ao nível processual, nomeadamente ao nível das emissões atmosféricas, da qualidade do produto final e do controlo de processo.

Seguindo estas tendências, o Centro de Produção de Alhandra, unidade de produção de cimento da CIMPOR – Cimentos de Portugal, que já realiza o coprocessamento de resíduos em ambas as linhas de produção existentes, com maior incidência nas Farinhas Animais e nos Pneus Usados, ainda que outros combustíveis alternativos sejam também coincinerados, encontra-se de momento a implementar o projeto que permitirá o coprocessamento de CDR nos queimadores principais das suas linhas de produção, uma vez que, até ao momento, tal era apenas possível no pré-calcinador. Consequentemente, serve esta dissertação para avaliar o impacto do coprocessamento de CDR nos queimadores principais do Centro de Produção de Alhandra, quer a nível processual, quer a nível das emissões do processo e da qualidade do produto final.

## **1.2 – Objetivos**

A presente dissertação possui então os seguintes objetivos:

- Avaliar o impacto da utilização de CDR na produção de cimento e no controlo do processo;
- Estimar o impacto do coprocessamento de CDR nas emissões atmosféricas no processo de produção de cimento;
- Estudar a influência do coprocessamento de CDR na qualidade e propriedades do clínquer;
- Analisar o teor de carbono orgânico total e cloretos nos combustíveis derivados de resíduos e avaliar o impacto nos mesmos no processo de produção de cimento.

Para tal, a metodologia utilizada teve por base duas vertentes distintas: uma primeira vertente de pesquisa e estudo do estado de arte do CDR a nível nacional e mundial, de pesquisa sobre todo o processo de produção de cimento e as suas envolventes e de pesquisa sobre o coprocessamento de CDR na produção de cimento; uma segunda vertente de ensaios industriais, onde o coprocessamento de CDR na produção de cimento foi avaliado e comparado com o coprocessamento de outros combustíveis alternativos. Pretendesse assim que ambas as vertentes do estudo se complementem, de forma a atingir os objetivos referidos.

Esta dissertação foi executada em parceria entre a CIMPOR – Cimentos de Portugal e a AVE – Gestão Ambiental e Valorização Energética, de modo a ser possível beneficiar do *know-how* de ambas para fortalecer os resultados da mesma.

## **1.3 – Estrutura da Dissertação**

A presente dissertação está dividida em 6 capítulos distintos, servindo o Capítulo 1 para contextualizar a mesma, o Capítulo 2 para apresentar a vertente supracitada de pesquisa, os capítulos 3 a 5 para sustentar a vertente referida de ensaios industriais e um Capítulo 6 para relacionar as duas vertentes citadas e apresentar as conclusões da dissertação:

## **Capítulo 1 – Introdução**

No primeiro capítulo pretende-se enquadrar a presente dissertação, contextualizando as motivações existentes para que a mesma se realize, identificando objetivos e clarificando a estrutura da mesma.

## **Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica**

No capítulo 2 organiza-se toda a informação proveniente da vertente de pesquisa:

Num primeiro subcapítulo é analisada ao pormenor a produção de cimento, a química do processo e os combustíveis utilizados no mesmo, de modo a fundamentar e enquadrar os seguintes subcapítulos. Este capítulo foi produzido tendo por base literatura publicada internacionalmente, documentação interna da CIMPOR – Cimentos de Portugal e experiência *in loco* no Centro de Produção de Alhandra.

Num segundo subcapítulo é estudado e analisado o estado de arte dos CDR, nomeadamente no que diz respeito à sua definição técnica e legal, ao método de produção e às suas particularidades e variações, às tecnologias passíveis de utilização na valorização energética do CDR e as suas especificidades, o potencial de produção e consumo de CDR nacionalmente a curto e longo prazo, a suas características físico-químicas e, por fim, os aspetos envolvidos no transporte e armazenamento deste combustível. Este capítulo foi produzido tendo por base literatura publicada nacional e internacionalmente, documentação interna da AVE – Gestão Ambiental e Valorização Energética e por contacto direto com produtores de combustíveis alternativos.

Num terceiro subcapítulo é estudado o coprocessamento de CDR no processo de produção de cimento, nomeadamente em 3 partes distintas: uma primeira que contextualiza tecnicamente este coprocessamento, uma segunda onde se apresentam os efeitos teorizados na literatura no processo de produção de cimento e na qualidade do produto final e um terceiro onde se expõem as consequências teorizadas nas emissões atmosféricas.

## **Capítulo 3 – Caso de Estudo**

Neste capítulo iniciasse a exposição da vertente dos ensaios industriais, contextualizando-se tecnicamente os mesmos, apresentando-se o plano teorizado, os produtores que forneceram os combustíveis alternativos, os pontos e variáveis controladas e a metodologia experimental utilizada.

## **Capítulo 4 – Apresentação e Análise de Resultados**

No Capítulo 4 são apresentados e analisados os resultados dos ensaios industriais, dividindo os mesmos em 4 subcapítulos: um primeiro onde se analisa e compara as características físico-químicas dos diferentes combustíveis alternativos utilizados, um segundo onde são apresentados os resultados das variáveis monitorizadas durante os ensaios, um terceiro onde são expostas e examinadas as emissões atmosféricas e um quarto onde são comparados os

resultados provenientes das análises químicas e dos testes mecânicos realizados ao clínquer, averiguando assim a qualidade do produto final.

### **Capítulo 5 – Discussão de Resultados**

No Capítulo 5 são discutidos os resultados apresentados no Capítulo 4, não só tendo por base a análise realizada nesse mesmo capítulo, como também tendo por base o teorizado no Capítulo 2, podendo assim ser possível interpretar os resultados de forma a poder atingir os objetivos da dissertação.

### **Capítulo 6 – Conclusões**

No último capítulo são apresentadas as conclusões da dissertação, onde é discutida a viabilidade do coprocessamento de CDR no CPA, onde são apresentadas sugestões técnicas e de gestão para otimizar este processo e onde são expostas sugestões para trabalhos subsequentes a esta dissertação.

## 2 – Revisão Bibliográfica

### 2.1 – Processo de Produção de Cimento

#### 2.1.1 – Descrição do Centro de Produção de Alhandra

No Centro de Produção de Alhandra (CPA) existem, de momento, duas linhas de produção ativas, a linha do forno 6 e a linha do forno 7. Neste capítulo serão expostas todas as semelhanças, partilhas e idiossincrasias das duas linhas de produção com o intuito de mais facilmente expor o caso de estudo da presente dissertação.

O processo inicia-se na pedreira do Bom Jesus, adjacente ao CPA, com o desmorte da rocha, essencialmente constituída por calcário (carbonato de cálcio) e argila (sílica, alumínio, ferro). Após o desmorte, a rocha é carregada e transportada em *dumpers* até ao britador de martelos (Figura 2.1), com o objetivo de permitir o transporte em tela, facilitar a pré-homogeneização e para ser possível alimentar a moagem de cru. É utilizado um britador de martelos porque permite uma redução de granulometria até 1:50 e possui uma estrutura menos complexa que outros britadores com esta gama de redução, como por exemplo um britador de impacto. O material é fragmentado através do impacto dos martelos e só passa pelo berço/malha do britador quando já possui a granulometria pretendida [4].

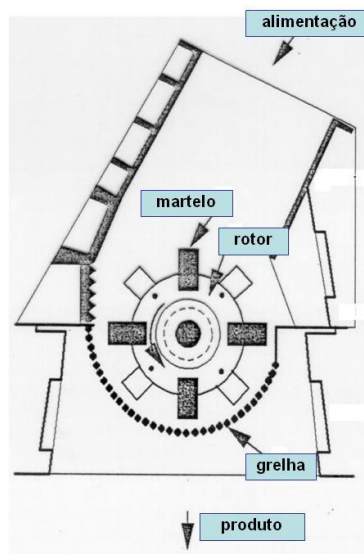


Figura 2.1 – Esquematização do britador de martelos [4]

Dando seguimento à britagem, a rocha é transportada para a pré-homogeneização que tem como objetivo pré-homogeneizar o material e os corretivos acrescentados, bem como a armazenagem do mesmo. O material é depositado por “acamador” em camadas, formando uma pilha. Posteriormente o material é recolhido, dando-se assim a mistura uma vez que várias camadas são recolhidas em simultâneo. No CPA existem dois tipos de pré-homo (Figura 2.2): uma pré-homo linear que alimenta a linha 6, que permite uma adaptação maior quanto à sua tonelagem e requer um menor investimento inicial; uma pré-homo circular que alimenta a linha 7, que elimina o problema de recolha em fim de pilha e facilita a retoma do material [4].

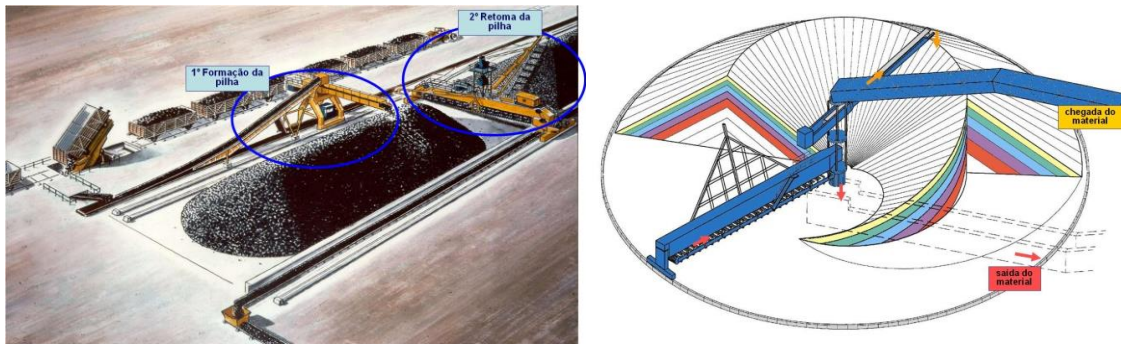


Figura 2.2 - Esquemática de pré-homo linear e circular [4]

Imediatamente antes da pré-homo existe um analisador de raio X, que analisa minuto a minuto a composição do material, o que permite a adição de material corretivo quase no imediato.

O material é então transportado em tela para o CPA, onde é armazenado em silos. Devido à maior capacidade da pré-homo 1, o material proveniente da mesma poderá ser direcionada para o silo da linha 6 e para o silo da linha 7, o que permite uma maior flexibilidade às linhas de produção. De seguida, e mediante as necessidades da fabricação, o material é alimentado aos moinhos de cru (Figura 2.3), com o objetivo de aumentar a sua reatividade (menor finura permite uma maior superfície de contacto), de secar as matérias-primas com o auxílio dos gases provenientes do forno (300-350°C) e corrigir a composição química. No CPA, os moinhos de ambas as linhas são do tipo moinhos de bolas [4].

Durante o movimento de rotação do moinho, a carga moente eleva-se a uma certa altura caindo depois, devido ao efeito da gravidade, sobre o material que circula no interior do tubo, resultando a fragmentação essencialmente do impacto das bolas sobre os grãos de material.

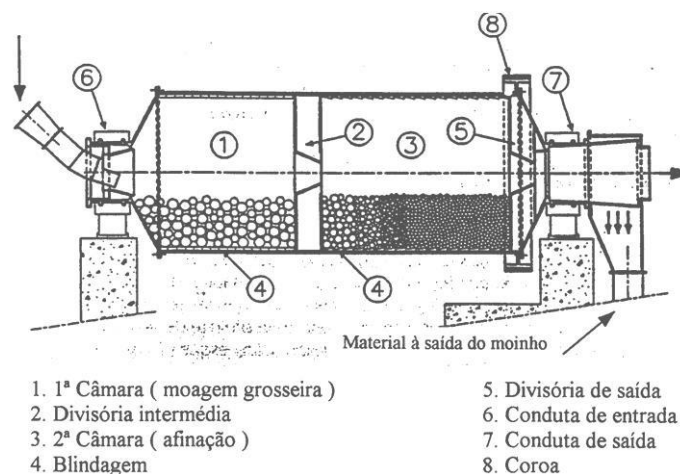


Figura 2.3 - Esquemática do moinho de bolas [4]

O sistema de ventilação dos moinhos de cru é constituído normalmente por ciclones, que separam o material da corrente gasosa, um ventilador, que assegura a movimentação de gases ao longo do circuito, e um filtro de mangas (linha 7) ou electrofiltro (linha 6) para despoeirar os gases saídos dos ciclones.

O ventilador tem como objetivos o fornecimento do caudal gasoso requisitado e assegurar uma diferença de pressão entre o ponto de entrada e o ponto de saída do gás promovendo assim a movimentação do mesmo. Os ventiladores presentes na linha de cozedura (ventilador exaustor do forno, ventilador moagem cru, ventilador de exaustão de arrefecedor, ventilador do filtro da linha) são responsáveis por 30 a 50% do consumo total de energia elétrica. Os ventiladores usados numa fabrica de cimento são, na sua maioria, ventiladores centrífugos, exceção feita ao ventiladores utilizados na virola do forno e nos permutadores de calor, que são axiais [5].

A separação do material é realizada utilizando ciclones, que são alimentados com material sólido que, auxiliado pelo uso de gases, é posteriormente separado numa parte mais fina e noutra mais grossa, aumentando assim a eficiência do moinho [4].

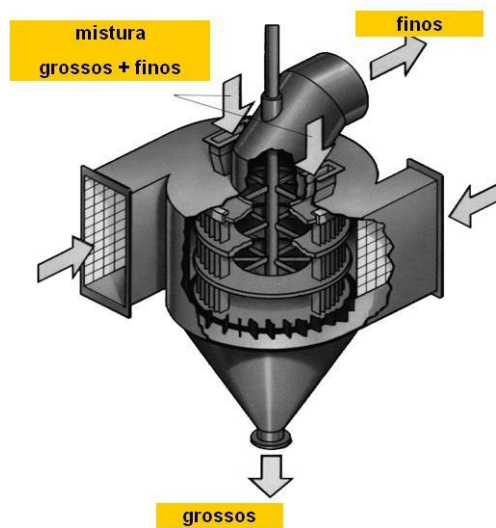


Figura 2.4 - Representação de ciclone [4]

Após a separação, dá-se o despoeiramento com o intuito de recuperar produto e proteger o ambiente, os trabalhadores e o equipamento. O despoeiramento pode ser realizado utilizando um filtro de mangas (linha 7) (Figura 2.5) onde a corrente gasosa atravessa um meio filtrante – a manga – onde deixa depositadas as partículas que são posteriormente removidas ou utilizando um electrofiltro (linha 6) onde um conjunto de eléctrodos cria um campo elétrico intenso, ionizando os gases, atraindo assim os iões + do gás para o eléctrodo de descarga e os iões – para os eléctrodos coletores, cedendo assim a carga às partículas, que são também assim acumuladas nestes eléctrodos [4]. O segundo método de despoeiramento é menos recomendado, uma vez que caso exista uma falha de eletricidade o despoeiramento deixa de se realizar.

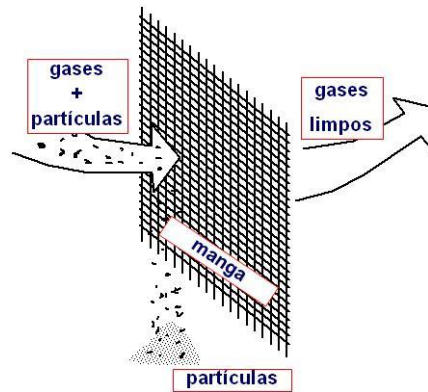


Figura 2.5 – Representação de filtro de mangas [4]

A torre de condicionamento de gases, onde é injetada água pulverizada em co-corrente com os gases com o intuito de diminuir a temperatura e a aumentar a humidade, surge após a torre de ciclones e antes do moinho de cru e é o destino final na linha de produção dos gases da moagem de cru e da torre de ciclones [4].

Após a moagem, o cru é transportado para a homogeneização, que tem como objetivo obter um produto com características químicas uniformes, conduzindo assim à produção de um clínquer de qualidade contante. Esta homogeneização, realizada através da insuflação de ar injetado na base do silo (homogeneização pneumática) pode ser contínua (linha 7) ou descontínua (linha 6) (Figura 2.6). No processo contínuo a farinha é introduzida continuamente no cimo do silo, através de um sistema ramificado e deposita-se em camadas sobrepostas, sendo a homogeneização realizada por insuflação de ar através da base do silo. No processo descontínuo existe uma bateria de silos com um sistema de duas etapas, sendo os silos superiores alimentados com farinha enquanto uma insuflação cíclica realiza a mistura do material. Após a homogeneização o silo superior é esvaziado, passando o material para um dos silos inferiores de armazenamento [4].

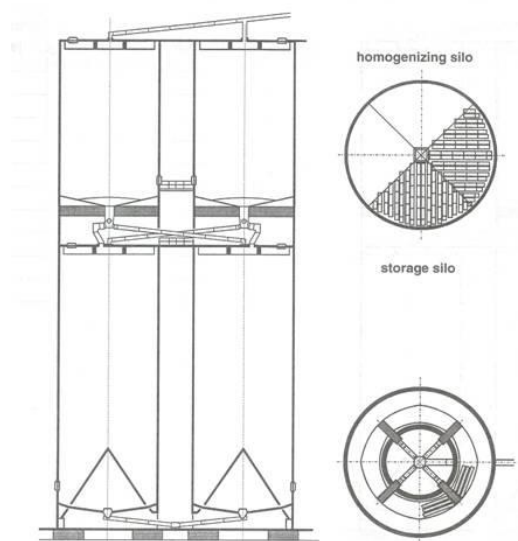


Figura 2.6 – Homogeneização em descontínuo [4]

De seguida, dá-se início o processo de cozedura, que tem o objetivo de transformar a farinha em clínquer (Figura 2.7).

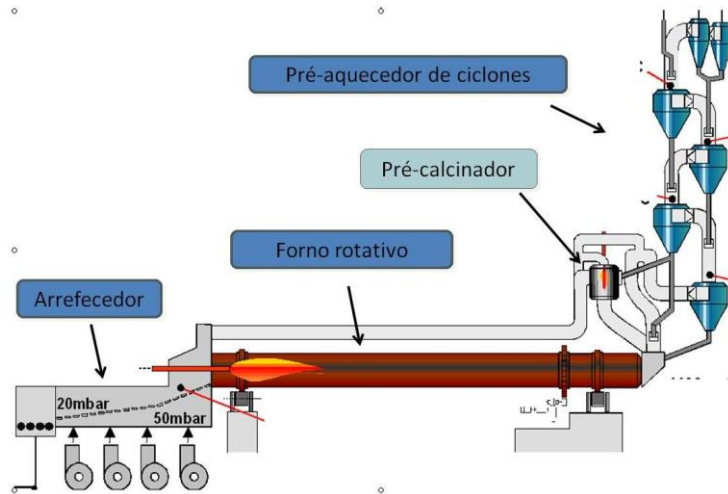


Figura 2.7 – Esquematização sintetizada do processo de cozedura [6]

O processo de cozedura inicia-se na torre de ciclones (Figura 2.8), que é constituído por vários ciclones em cascata. A farinha entra no ciclone superior e descende até ao ciclone inferior, em contacto com os gases, que entram no ciclone inferior e sobem pela torre de ciclones. O movimento da farinha dá-se devido à gravidade ou por arrasto dos gases e o movimento dos gases é derivado do ventilador exaustor do forno. A torre de ciclones tem como o objetivo o aumento da temperatura da farinha, ao que se chamada fase de preparação da cozedura [6].

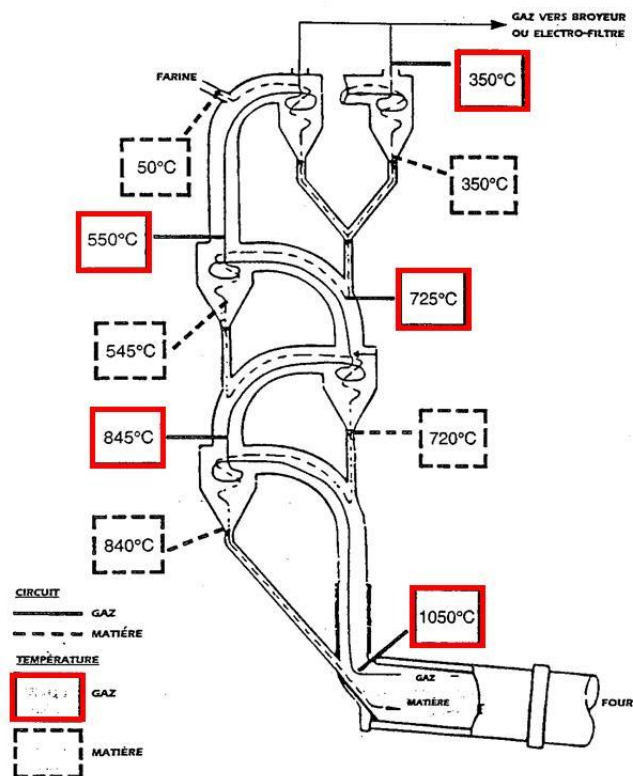


Figura 2.8 - Esquematização da Torre de Ciclones [4]

Na torre de ciclones está também presente o pré-calcinador, um reator estacionário com queimador próprio onde é fornecido calor, que utiliza cerca de 60% do calor fornecido ao sistema, promovendo assim a decarbonatação. Nas linhas onde existe pré-calcinador, 90 a 95% da calcinação dá-se neste reator, pelo que o forno poderá ser menor ou, mantendo o mesmo tamanho, ter maior capacidade de produção [7].

No CPA existem dois tipos de pré-calcinador: um pré-calcinador “verdadeiro” na linha 7 (existe uma câmara de combustão) e um pré-calcinador “falso” na linha 6 (o combustível é introduzido na torre de ciclones sem existência de câmara de combustão) (Figura 2.9) [7].

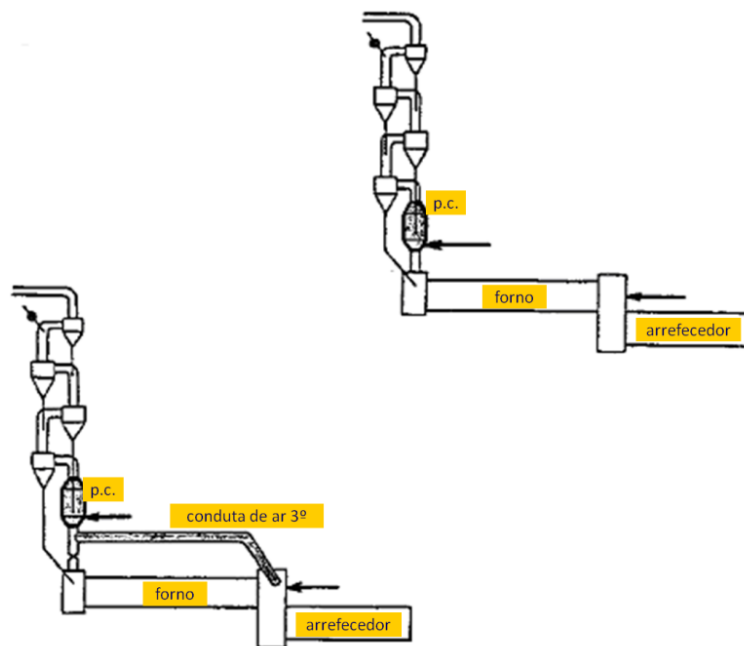


Figura 2.9 - Diferenciação entre pré-calцинаção falsa, onde o ar de combustão atravessa o forno, e pré-calцинаção verdadeira, onde o ar de combustão vem diretamente do arrefecedor de grelha por uma conduta de ar terciário [4]

Após deixar a Torre de Ciclones, a farinha é então transportada para o forno, com o intuito de se dar a cozedura do material. Devido à existência de pré-calcinador, é queimado o mínimo de combustível no queimador principal do forno [4].

No forno, e após o término da calcinação, dá-se então a clinquerização, que se inicia a 800°C. Quando a temperatura atinge os 1250°C, inicia-se a formação da fase líquida (cerca de 25%) constituída essencialmente por C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF [8].

Começa então a formar-se C<sub>3</sub>S (reação sólido-líquido controlada pela difusão de CaO através da fase líquida). O C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF atingem o máximo e o C<sub>2</sub>S e a cal livre diminuem à medida que se forma o C<sub>3</sub>S [8].

Imediatamente após o queimador principal, existe um ligeiro arrefecimento do clínquer, mas o arrefecimento primordial ocorre no arrefecedor. No CPA existem dois tipos de Arrefecedor (Figura 2.10): Um arrefecedor de Satélites na linha 6, onde o arrefecimento se dá através da introdução de ar em contra corrente com o clínquer, e um Arrefecedor de grelhas, onde o

arrefecimento se dá devido à injeção de ar através das placas. O Arrefecedor de grelhas, em comparação com o Arrefecedor de satélite, disponibiliza ar terciário para a pré-calcinação, mas implica também a existência de ar em excesso que tem de ser despoeirado [4].

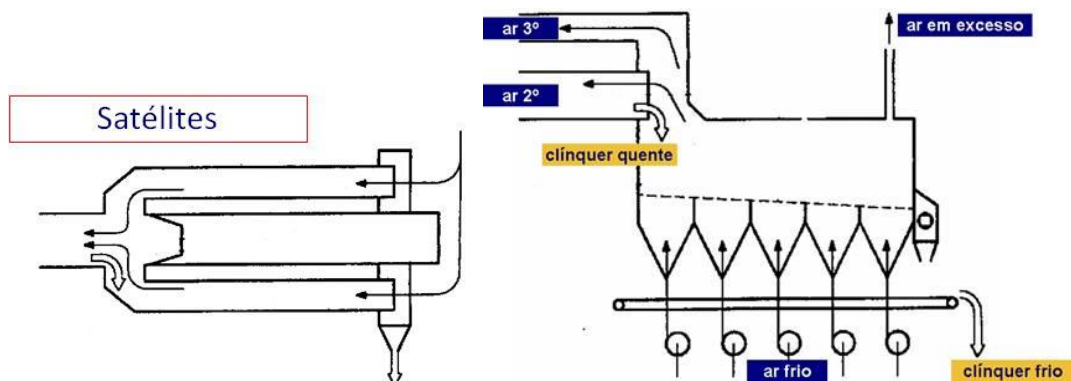


Figura 2.10 – Arrefecedor de satélites e arrefecedor de grelhas [4]

Dando seguimento ao arrefecimento, o clínquer é então britado num britador de martelos, que o fragmenta com o impacto dos martelos (Figura 2.11).

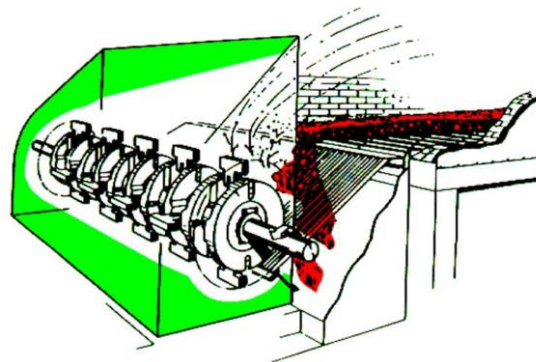


Figura 2.11 - Britador de clínquer [4]

Após a britagem, dá-se então a moagem, que tem como objetivo a redução do tamanho das partículas. A moagem permite tornar o clínquer mais reativo, adicionar a quantidade correta de gesso (responsável pela trabalhabilidade do cimento, uma vez que a reação do  $C_3A$  do clínquer com a água é muito rápida), adicionar outros constituintes, caso seja necessário, e obter um produto uniforme. A moagem dá-se num moinho de bolas (Figura 2.12), cilindros rotativos divididos em dois ou mais compartimentos onde são colocados os corpos moentes [4].

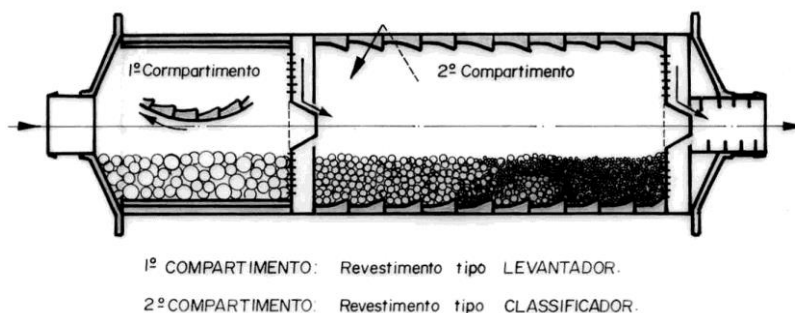


Figura 2.12 - Moinho de bolas para cimento [4]

Por fim é obtido o cimento, um ligante hidráulico, isto é, um material inorgânico finamente moído que, quando misturado com água, forma uma pasta que faz presa e endurece, conservando a sua resistência mecânica e estabilidade debaixo de água após endurecimento. Ao cimento poderão também ser adicionados outros constituintes maioritários, tais como o gesso, pozolana natural, pozolana natural calcinada, cinza volante siliciosa, cinza volante calcária, xisto cozido, calcário, sílica de fumo e escória de alto-forno [4].

Após a obtenção do cimento, dá-se então a expedição do produto, quer seja através de via marítima, ferroviária ou rodoviária [4].

### 2.1.2 – Química do Processo

Relativamente à química do processo relevante para este estudo, esta dá-se na fase do processo a que se chama cozedura. Esta fase identifica os estágios do processo desde a entrada do cru na torre de ciclones até à saída do clínquer do arrefecedor.

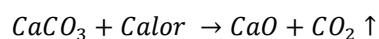
No entanto, é importante refletir inicialmente sobre a composição química da matéria-prima: Inicialmente o material desmontado da pedreira é constituído por calcário ( $\text{CaCO}_3$ ), marga, argila ou xisto ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), que definirão as propriedades hidráulicas do cimento, e ainda alguns componentes minoritários ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{P}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{NaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{F}^-$ ) que influenciarão o processo de hidratação e as emissões no processo de produção. Também poderá ser encontrado na matéria-prima  $\text{H}_2\text{O}$  livre e alcalis. Tome-se como exemplo a amostra de cru identificada na Tabela 2.1, onde é observável a percentagem de diferentes componentes e a influência dos mesmos no processo [9].

Tabela 2.1 – Composição química da matéria-prima [9]

Componente	Percentagem (%)	Influência no Processo
<b>Perda ao Fogo</b>	35,1	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	14,3	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,6	
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,0	
<b>CaO</b>	42,0	
<b>MgO</b>	1,8	Volatilização; Expansão e fissuração;
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,25	Volatilização; Regulador presa
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,63	Volatilização
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,22	
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,17	Retarda a Presa; Aumenta resistências
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,1	Cor
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,06	Diminui Resistências; aumento da cal livre
<b>Cl<sup>-</sup></b>	0,01	Incrementa as resistências mecânicas; Volatilização; Corrosão armaduras
<b>F<sup>-</sup></b>	-	Aumenta a presa

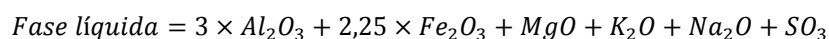
Após os vários processos a que a matéria-prima é sujeita, a farinha é alimentada à torre de ciclones onde se iniciam as reações químicas do processo.

Na torre de ciclones é promovido o contacto entre a farinha e os gases provenientes do forno, o que permite o aumento da temperatura e o início das reações químicas do processo. Ainda na torre de ciclones existe o pré-calcinador, onde a 700°C se inicia a calcinação, relativa à seguinte reação [4]:



Após a descarbonatação, que apenas é finalizada no forno, dá-se início a formação do C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>AF e C<sub>3</sub>A [8].

Após deixar a Torre de Ciclones, a farinha é então transportada para o forno, com o intuito de se dar a cozedura do material. Após o término da calcinação, já no interior do forno, dá-se então a clinquerização, que se inicia a 1250°C. Quando a temperatura atinge estes valores, inicia-se a formação da fase líquida (cerca de 25%) constituída essencialmente por C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF [4].



Caso a fase líquida seja inferior a 20%, a cozedura será dificultada, existirá uma diminuição da crosta no forno e, conseqüentemente, existirá um maior risco de danificar os refratários. Caso a fase líquida seja superior a 25%, a cozedura será facilitada mas poderá proporcionar uma existência de crosta excessiva, pelo que poderá também existir um risco de danificar os refratários.

Inicia-se então a formação de C<sub>3</sub>S (reação sólido-líquido controlada pela difusão de CaO através da fase líquida). O C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF atingem o máximo e o C<sub>2</sub>S e a cal livre diminuem à medida que se forma o C<sub>3</sub>S. Imediatamente após o queimador principal, existe um ligeiro arrefecimento do clínquer, mas o arrefecimento primordial ocorre no arrefecedor, no qual o arrefecimento deve ser rápido, o que potencia uma maior recuperação da energia do clínquer, evita a decomposição do C<sub>3</sub>S em C<sub>2</sub>S e cal livre, evita a reversão do β-C<sub>2</sub>S para γ-C<sub>2</sub>S, evita a formação de grandes cristais de C<sub>3</sub>S e C<sub>2</sub>S o que dificultaria a moagem de clínquer, promove que os cristais fiquem menores (mais fáceis de moer e com resistência 25% superior), promove que o C<sub>3</sub>A fique no estado vítreo (o que melhora a resistência química ao ataque pelos sulfatos) e evita a expansibilidade do cimento porque os cristais de MgO e CaO ficam pequenos (≈5 a 8µm) o que dificulta a sua hidratação [4].

Na Tabela 2.2 é apresentada a síntese das reações na fase de cozedura.

Tabela 2.2 - Síntese das reações químicas que ocorrem na fase de cozedura [8]

Até 100°C: Liberta-se a humidade (água livre)
100-300°C: Liberta-se a água adsorvida fisicamente
300-900°C: Liberta-se a água combinada das argilas
>500°C: Alterações estruturais dos silicatos
600-900°C: Carbonatos transformam-se em óxidos + dióxido de carbono $CaCO_3 + Calor \rightarrow CaO + CO_2 \uparrow$ $MgCO_3 + Calor \rightarrow MgO + CO_2$
>800°C: CaO reage em fase sólida, formando-se Belite, produtos intermédios, Aluminato Tricálcico e Ferro Aluminato Tetracálcico
>1250°C: forma-se a fase líquida (Aluminato Tricálcico e Ferro Aluminato Tetracálcico fundidos)
1250-1450°C: forma-se a Alite
1450-80°C: os constituintes do clínquer cristalizam

Na Figura 2.13 é apresentada a evolução das substâncias presentes no processo de cozedura do clínquer.



nas resistências mecânicas do produto final, é um composto vital na limitação da corrosão química do cimento, pelo que é relevante na composição final do clínquer (5 a 15%).

Na Figura 2.14 é observável a relevância de cada um dos componentes em causa na resistência do cimento.

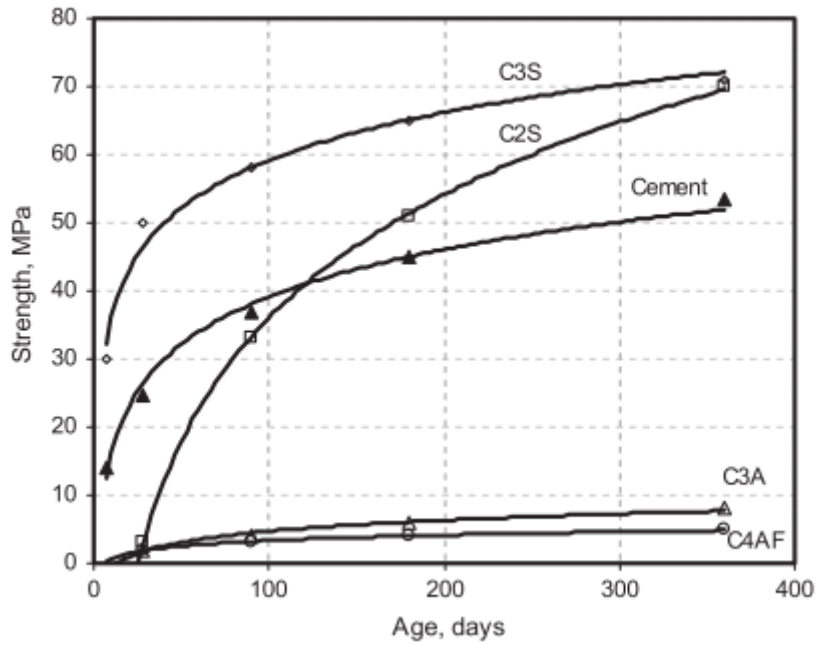


Figura 2.14 – Evolução temporal da influência dos componentes do clínquer na resistência do cimento [10]

Da reação de produção do clínquer resultam também outras fases mineralógicas, como os alcalis, que desfavorecem as resistências a 28 dias e o CaO, cal livre não combinada, resultante da calcinação dos carbonatos cálcicos, idealmente presente no clínquer em 1 a 2%, que reduz o tempo de presa geral no produto final e aumenta a expansão do cimento (Figura 2.15).

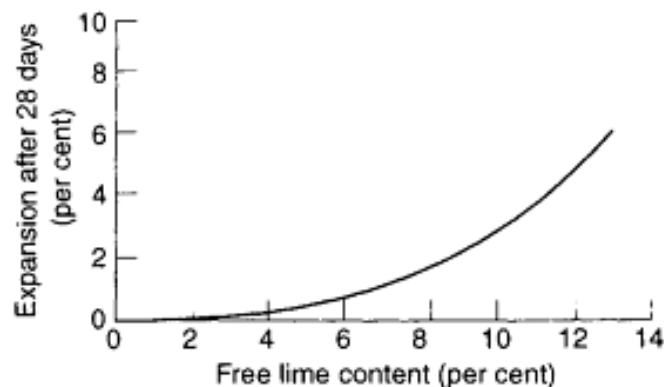


Figura 2.15 – Relação do teor em Cal Livre com a expansão do cimento [11]

Para a monitorização e otimização deste processo, são utilizados vários módulos químicos [4], [8]:

- O índice de saturação em cal permite averiguar se, para a produção desejada de clínquer, o cru possui a quantidade ideal de CaO, permitindo, num caso ótimo, a formação de C<sub>3</sub>S, C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF sem a presença de cal livre:

$$IS = \frac{CaO + 0,75MgO}{2,8SiO_2 + 1,1Al_2O_3 + 0,7Fe_2O_3} \times 100$$

Um índice de saturação de cal normal situa-se entre os 95 e os 102%, sendo que quando este valor é elevado, aumenta o consumo calorífico, a cal livre, a moendabilidade do clínquer e a resistência do cimento, diminuindo a energia da moagem e a aptidão à cozedura.

- O módulo de sílica, que permite definir as proporções dos silicatos (C<sub>3</sub>S e C<sub>2</sub>S) comparando com os fundentes (C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF):

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

O módulo de sílica normal situa-se entre os 2 e os 2,6 - Quando o MS é elevado, é sinal que a fase líquida será percentualmente muito baixa (20%) o que reduzirá a aptidão à cozedura, elevando assim o consumo térmico do forno, e não promovendo a formação de crosta no forno, o que desprotege os refratários, promovendo o desgaste dos mesmos. Um elevado MS reduz também a moendabilidade do clínquer a aumenta a resistência do cimento.

- O módulo de alumina, que permite a definição da proporção entre C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF:

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

O módulo de alumina normal situa-se entre 1,5 e 1,9. Quando o MA é elevado, aumenta a viscosidade da fase líquida.

Na química do processo é também importante analisar o ciclo dos voláteis (Figura 2.16), onde alguns constituintes minoritários (enxofre, alcalis e cloro) se comportam como elementos voláteis.

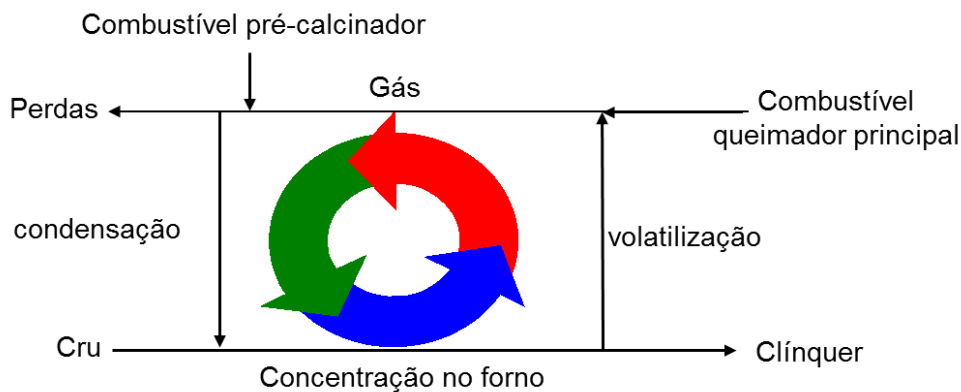


Figura 2.16 - Esquematização simplificada do ciclo dos voláteis na produção de cimento [12]

Várias circunstâncias poderão fomentar a ocorrência deste fenômeno, entre elas a troca de calor em contra corrente, os intervalos de temperatura de operação, os constituintes da matérias-primas e a composição dos combustíveis utilizados [12].

A volatilização destes componentes minoritários poderá promover, entre outros [12]:

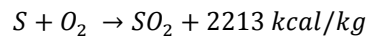
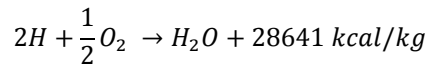
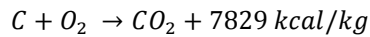
- Os agarramentos na camara de fumos, obstrução nos ciclones e formação de anéis no forno;
- Ataque químico nos refratários e na virola do forno.

Com o intuito de minimizar a volatilização no processo, é importante otimizar os fatores do processo que contribuem para a mesma [12]:

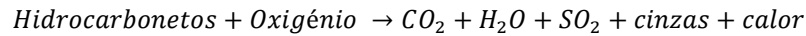
- Características da chama
  - Chama curta e centrada (otimizada através do tipo de geometria e posição do queimador e ajustes do ar primário);
- Características dos combustíveis
  - Qualidade (introdução de enxofre e cloro no sistema);
  - Granulometria (menor granulometria implica menor volatilização);
  - Débito constante (as variações pontuais tem como consequência a formação de CO que aumenta a volatilização);
- Condições de operação
  - Estabilidade;
  - Atmosfera oxidante;
- Qualidade das Matérias-primas

### 2.1.3 – Combustão

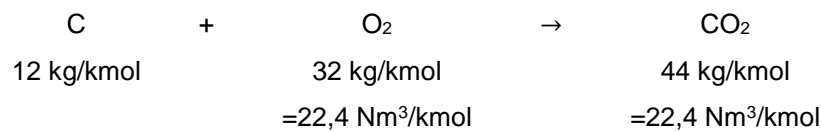
Na sua definição mais básica, a combustão é uma reação entre o oxigênio e o combustível, ou seja, é a oxidação exotérmica do combustível [13]:



Ou seja,



É portanto de elevada importância a determinação do ar estequiométrico fornecido ao sistema. Tome-se como exemplo o seguinte cálculo para o ar estequiométrico para um quilograma de combustível:



Sendo assim, para 1 kg de C (combustível), o oxigénio mínimo necessário é:

$$O_{2 \min} = \frac{22,4 \text{ Nm}^3}{12 \text{ kg}} = 1,87 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg C}^{-1}$$

Considerando que o ar possui 21% de O<sub>2</sub>, o ar estequiométrico mínimo que é necessário fornecer ao sistema é igual a:

$$Ar_{\min} = \frac{1,87 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}{0,21} = 8,89 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg C}^{-1}$$

O total de ar no forno é constituído pelo ar estequiométrico, definido pela conjugação do ar primário alimentado ao sistema e do ar secundário reciclado no sistema, e pelo ar falso, que contribui para o excesso de ar. A esquematização das entradas de ar no forno poderá ser observada na Figura 2.17.

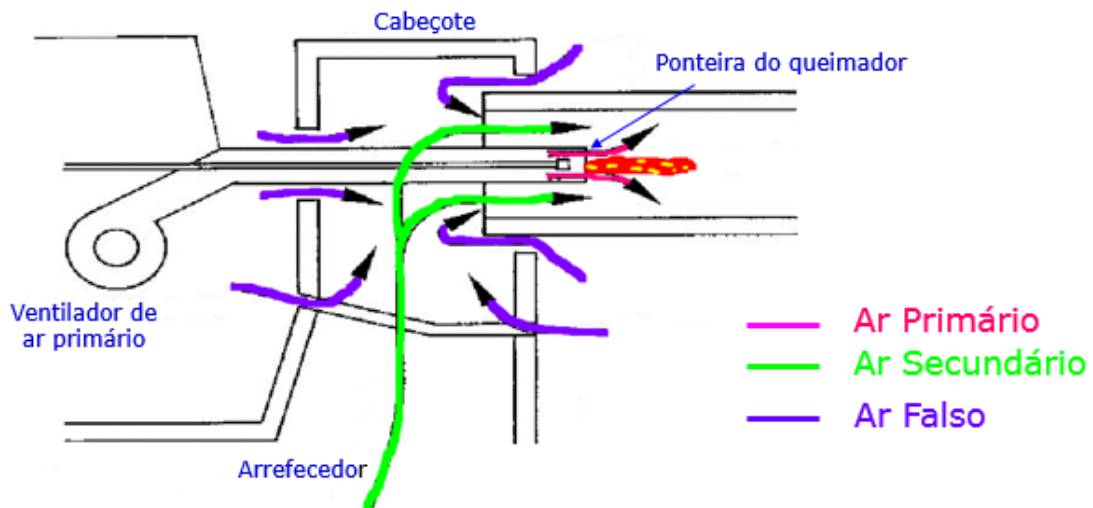


Figura 2.17 - Esquemática da zona de saída do forno, representativo das entradas de ar [13]

O excesso de ar tem como consequência o aumento do consumo térmico, da volatilização, das emissões dos produtos da combustão, da formação de poeiras, do ar secundário e da zona de cozedura.

Na Figura 2.18 são observáveis as diferentes fases da combustão.

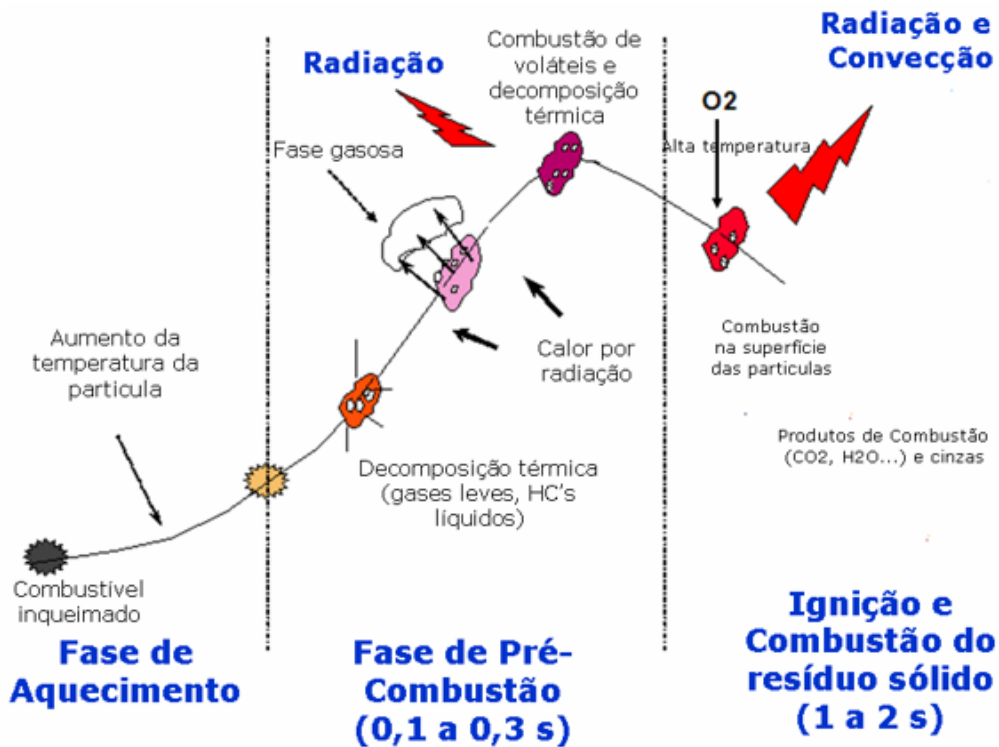


Figura 2.18 - Diferentes fases de combustão [13]

Para o interesse deste estudo, é importante analisar três fatores relevantes na combustão necessária na produção de cimento: os diferentes tipos de queimadores utilizados, as variações à chama e os diferentes tipos de combustíveis utilizados.

## Queimadores e Chama do Forno para produção de clínquer

Os queimadores existentes podem ser mono-canal (Combustível + ar primário) ou multi-canais (que permite a utilização de vários combustíveis em simultâneo).

Para melhor controlar o ar primário, são utilizados os queimadores multi-canais, onde este é dividido em duas componentes, axial, onde é injetado na direção do eixo do forno, e radial, onde é injetado na direção da parede do forno, com os combustíveis a ser introduzidos através de tubos concêntricos com os restantes. A componente *swirl* do ar axial cria um fluxo de ar rotativo em torno do eixo do forno que, como o ar radial está localizado internamente relativamente ao mesmo, provoca o alargamento da chama [13]. A esquematização de um queimador multi-canal com componente *swirl* é observável na Figura 2.19.

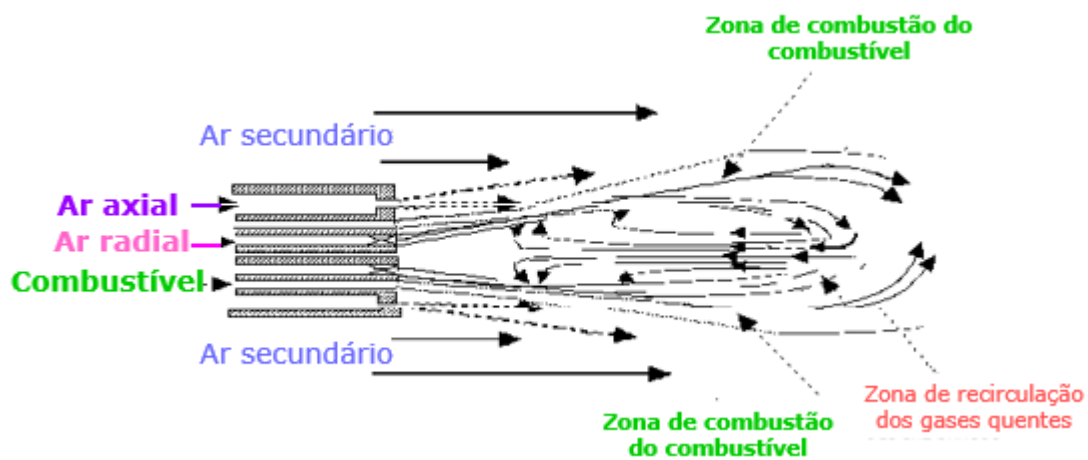


Figura 2.19 – Esquematização de um queimador multi-canal [13]

A eficiência do queimador está relacionada com a velocidade com que o combustível entra em contacto com o oxigénio. Sendo assim, os queimadores devem ser projetados e regulados de forma a fornecer calor no local ideal, com o intuito de otimizar a produção, reduzir os danos nos refratários da parede, minimizar o ciclo dos voláteis e diminuir a emissão de poluentes [13].

A transferência de calor entre a chama e o material na zona de sinterização dá-se por radiação, que representa entre 70 a 80% do calor transferido pela chama. Esta transferência poderá ser reduzida pelas poeiras do clínquer, o que provoca o alongamento do perfil de temperaturas e, conseqüentemente, o comprimento da zona de cozedura. Estas poeiras sobreaquecidas na chama depositam-se posteriormente na zona de transição formando anéis [13]. A esquematização das trocas de calor que ocorrem no forno é observável na Figura 2.20.

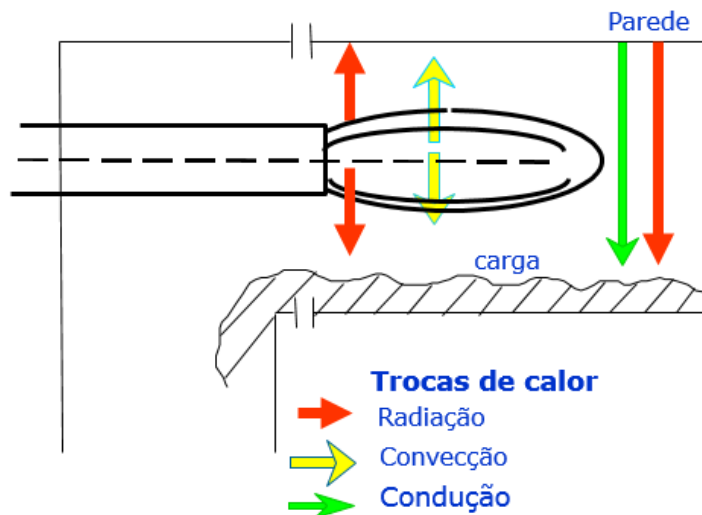


Figura 2.20 - Esquemática das trocas de calor no forno [13]

Vários fatores influenciam a forma e o comprimento da chama, nomeadamente [13]:

- Ajustes do ar primário (impulso e *swirl*);
- Posição e alinhamento do queimador no forno;
- Temperatura do ar secundário;
- Excesso de ar;
- Características do combustível;
- Velocidade de saída do combustível.

De sublinhar a influência das características do combustível: um maior teor de voláteis ou uma menor finura diminuem o tempo e distância de ignição, enquanto um maior teor em cinzas aumenta o tempo e distância de ignição [13].

A combustão de misturas de combustíveis também influenciam a chama, uma vez que, normalmente, o comprimento da chama é maior, já que o ar necessário mistura-se mais rapidamente com um dos combustíveis, reduzindo assim o tempo de combustão. Nas seguintes imagens é possível observar as alterações nas chamas aquando da queima de uma mistura de carvão e combustíveis alternativos (Figura 2.21 e Figura 2.22) [13].

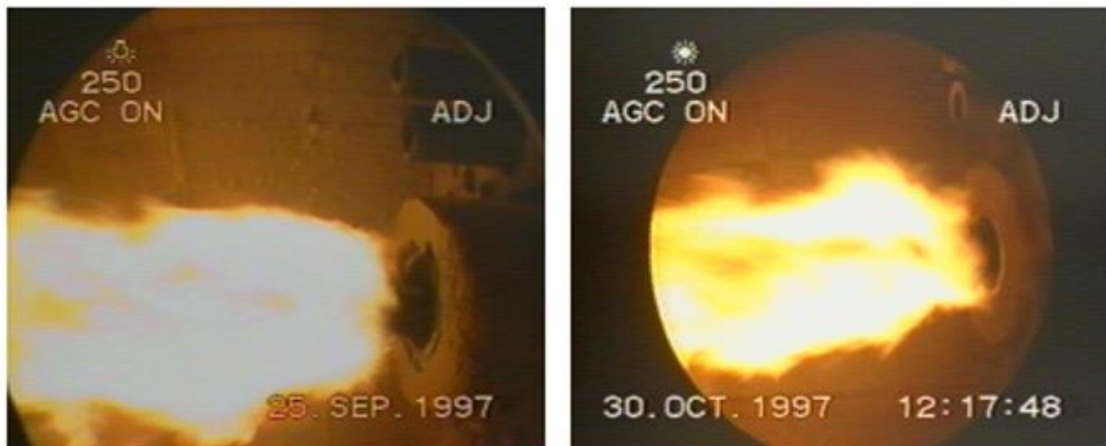


Figura 2.21 - Chama utilizando 100% de carvão (esquerda); Chama 75% de carvão e 25% plásticos (direita) [13]

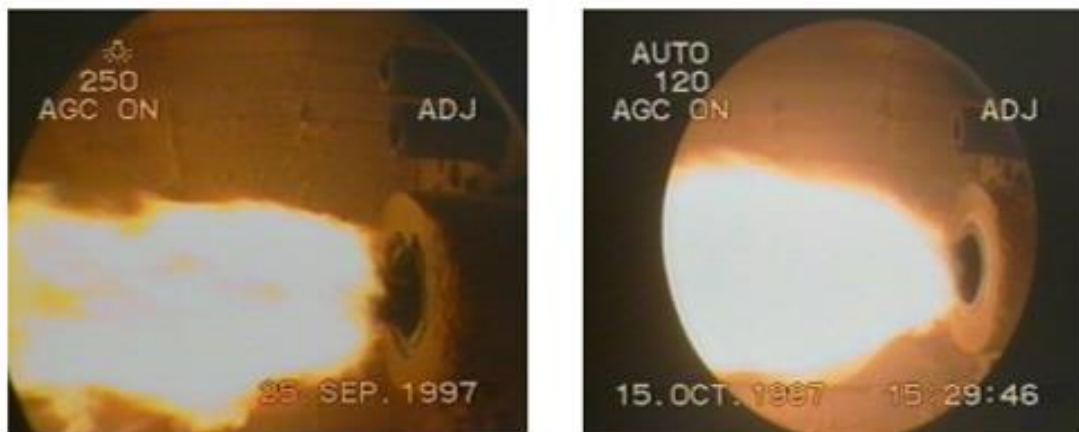


Figura 2.22 - Chama utilizando 100% carvão (esquerda); Chama utilizando 70% carvão e 30% lamas de ETAR (direita) [13]

### Combustíveis

Na sua definição básica um combustível é qualquer material que liberta calor quando reage com o oxigênio. No entanto, é importante referir que, para um material ser rentável como combustível, terá que ter um ponto de ignição a temperaturas moderadas e de ter uma presença no mercado abundante e a preço competitivo.

Na indústria do cimento, os combustíveis tradicionais utilizados poderão ser sólidos (carvão, petcoque), líquidos (fuel óleo) ou gasosos (gás natural). Para o interesse deste estudo, apresenta-se na Tabela 2.3 uma comparação dos diferentes tipos de combustíveis tradicionais mais utilizados [4]:

Tabela 2.3 - Exemplos de composição de combustíveis fósseis [13]

	<b>Petcoque</b>	<b>Carvão</b>	<b>Fuel</b>
<b>Carbono (%)</b>	87	71,1	85,5
<b>Hidrogénio (%)</b>	3,8	3,8	10,5
<b>Enxofre (%)</b>	5,6	0,42	3,5
<b>Cloretos (%)</b>	<0,01	<0,01	<0,01
<b>Oxigénio (%)</b>	1,7	9,85	<0,1
<b>Azoto (%)</b>	1,5	1,5	0,5
<b>Cinzas (%)</b>	0,3	13,1	<0,1
<b>Matérias Voláteis (%)</b>	11,15	25	99,9
<b>Poder calorífico Inferior (kcal/kg)</b>	8200	6830	9600

Na indústria cimenteira, o combustível tradicional mais utilizado é o petcoque uma vez que [13]:

- Em relação ao fuel:
  - Apresenta menos riscos de transporte;
  - É transportado à temperatura ambiente;
  - Possui menos risco de manuseamento;
  - É menos inflamável;
  - Tem menor custo;
  - Possui menor teor de matérias voláteis.
- Em relação ao carvão:
  - É menos inflamável;
  - Possui maior poder calorífico;
  - Tem menor custo;
  - Possui menor teor de cinzas;
  - Possui menor teor de matérias voláteis.

No entanto, a utilização de petcoque possui também desvantagens associadas:

- O teor de azoto é bastante alto, pelo que a queima de petcoque pode aumentar as emissões de NO<sub>x</sub>;
- O teor de enxofre é também bastante alto, o que poderá dificultar o controlo do processo.

É também usual a utilização de combustíveis alternativos, devido à sua competitividade económica no mercado e à necessidade da sua valorização energética. Na Tabela 2.4 é possível observar a comparação entre o petcoque e os principais combustíveis alternativos utilizados [13]:

Tabela 2.4 - Exemplos de composição de combustíveis alternativos em comparação com o petcoque [13]

	<b>Petcoque</b>	<b>Pneus</b>	<b>CDR</b>	<b>Farinha Animal</b>
<b>Carbono (%)</b>	87	81	53,08	43,8
<b>Hidrogénio (%)</b>	3,8	6,7	7,26	5,3
<b>Enxofre (%)</b>	5,6	1,7	0,8	0,5
<b>Cloretos (%)</b>	<0,01	0,1	1,2	0,6
<b>Oxigénio (%)</b>	1,7	3	19,5	16,9
<b>Azoto (%)</b>	1,5	0,3	0,47	8,9
<b>Cinzas (%)</b>	0,3	7,5	17,69	20,5
<b>Hg [ppm]</b>	<0,01	<0,01	<1	<0,1
<b>Cd+Ti [ppm]</b>	<10	<20	<20	<10
<b>Σ (Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V) [ppm]</b>	<3000	<2000	<5000	<1000
<b>Matérias Voláteis (%)</b>	11,15	61	65	68,7
<b>Poder calorífico Inferior (kcal/kg)</b>	8200	7040	3500	4775
<b>Humidade (%)</b>	0,11	1	18	3,4

A utilização de combustíveis alternativos poderá ter influência no processo, devido às suas diferentes características em relação aos combustíveis tradicionais [13]:

- As suas propriedades químicas (humidade, cinzas, teor em voláteis) poderão, entre outras, influenciar a queima, o ciclo dos voláteis e o produto final;
- As suas propriedades físicas, nomeadamente a granulometria, poderão influenciar a queima;

Sendo assim, é possível resumir os impactos da queima de combustíveis alternativos na operação do forno [13]:

- Uma vez que possuem uma maior granulometria que os combustíveis tradicionais e a mesma não é constante, a utilização de combustíveis alternativos implica chamas mais longas e “moles”;
- A temperatura máxima da zona de sinterização é mais baixa;
- A temperatura à entrada do forno e ao longo do pré-aquecedor pode aumentar;
- As emissões de NO<sub>x</sub> baixam quando comparadas com as emissões de uma queima a 100% de petcoque;
- Devido ao aumento da humidade e temperatura dos gases de exaustão, a capacidade do forno poderá ficar reduzida por limitação do respetivo ventilador;
- Devido ao teor de enxofre e cloro, aumentam os agarramentos no pré-aquecedor, bem como a tendência para formação de anéis;

- Devido à redução da temperatura da zona de cozedura, poderá existir uma diminuição da formação de alite e um aumento da cal livre.

Analisando mais pormenorizadamente os combustíveis alternativos mais utilizados, estes possuem diferentes especificidades:

- Os Pneus Usados são utilizados a nível mundial na produção de cimento desde os anos 70 do século XX. No coprocessamento de Pneus Usados, a borracha é destruída e a parte inorgânica, incluindo os metais pesados, é incorporada no produto final. Posto isto, este combustível destaca-se pelo pouco impacto nas emissões atmosféricas, sendo comum que as emissões de  $SO_x$ ,  $NO_x$ , HCl, orgânicos, dioxinas e furanos se mantenham ou sofram uma diminuição. O seu teor em ferro também é relevante, pois poderá suprimir alguma da necessidade desta substância no produto final. O principal problema da sua utilização prendesse com a conversão incompleta, devido à necessidade de grandes tempos de residência [3];
- O coprocessamento de Farinhas Animais, combustível derivado de tecidos e gorduras animais, dinamizou-se a partir de 1994, devido à proibição de deposição em aterro e da alimentação deste material a animais, uma vez que tais soluções não são eficazes para controlar a encefalopatia espongiforme bovina. Ainda que seja comum a sua utilização devido ao baixo custo, este combustível destaca-se pelo maior teor em cinzas, cloro, fósforo, sódio, potássio e magnésio, o que poderá ser problemático, como é discutido em capítulos posteriores. O seu alto teor em azoto poderá incrementar as emissões de  $NO_x$ , ainda que tal não seja comum, uma vez que o azoto é libertado na forma de  $NH_3$ , o que reduz o  $NO_x$  em  $N_2$ . O seu alto teor em cálcio poderá ser positivo, uma vez que poderá reter parte do  $SO_2$  produzido [3];
- Os Resíduos de Veículos em Fim de Vida (RVFV) são também comumente coprocessados e são derivados do desmantelamento de veículos e posterior remoção de metais e outras frações não combustíveis, resultando num combustível com alto teor em plásticos e materiais não-metálicos. Este combustível destaca-se pelos teores em Bifenilpoliclorado (PCB), Mercúrio e Cobre, o que poderá contribuir para o aumento das emissões atmosféricas, especialmente de metais pesados e PCDD/F [14];

Os combustíveis alternativos usualmente coprocessados mundialmente são identificados e caracterizados através do seu poder calorífico na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Exemplos de combustíveis alternativos coprocessados na indústria cimenteira [15]

<b>Exemplos de combustíveis ressedais (perigosos e não-perigosos)</b>	<b>Exemplos de poder caloríficos (kcal/kg)</b>
Madeira	Aprox. 3820
Papel e cartão	710 - 3820
Têxteis	Até 9550
Plásticos	4050 - 9550
CDR	2000 - 6000
Borracha/pneus	6200 - 10000
Lamas industriais	1900 - 3300
Lamas de esgoto municipal	2850 - 3820
Farinhas animais	3340 - 4900
Farinhas animais (farinha de carcaças)	3340 - 5150
Resíduos de carvão/carbono	4770 - 7160
Resíduos agrícolas	2860 - 3820
Resíduos sólidos (serradura impregnada)	3340 - 6680
Resíduos de solventes	4770 - 8600
Resíduos de óleo	5970 - 8600
Resíduos de Veículos em Fim de Vida [16]	3500 - 5200
Misturas de óleo betuminoso (85-90%)	Aprox. 2260
Lamas de esgoto (teor em humidade > 10%)	720 - 1900
Lamas de esgoto (teor em humidade <10%)	1900 - 3100

## 2.2 – Combustíveis Derivados de Resíduos

### 2.2.1 – Definição de CDR

Para interpretar corretamente a definição de Combustível Derivado de Resíduo, é importante, antes de mais, definir o que é um resíduo: os resíduos são definidos pelo Decreto-Lei nº 178/2006, que estabelece o regime geral de gestão de resíduos, como “qualquer substância ou objeto de que o detentor se desfaz ou tem a intenção ou a obrigação de se desfazer, nomeadamente os identificados na Lista Europeia de Resíduos”.

No mesmo Decreto-Lei são também definidos dois termos importantes para esta dissertação: “Resíduo urbano: o resíduo proveniente de habitações bem como outro resíduo que, pela sua natureza ou composição, seja semelhante ao resíduo proveniente de habitações” e “Resíduo industrial: o resíduo gerado em processos produtivos industriais, bem como o que resulte das atividades de produção e distribuição de eletricidade, gás e água”.

Com o incremento da produção de resíduos, surge a necessidade de uma gestão eficiente dos mesmos, com base no Princípio da hierarquia das operações de gestão de resíduos, que pode ser observada na Figura 2.23 [17].



Figura 2.23 – Hierarquia da gestão de resíduos [18]

Nesta hierarquia estabelecesse que a prioridade deverá ser sempre a prevenção e minimização da produção de resíduos, seguida da reutilização e da reciclagem dos mesmos. Nesta hierarquia, a valorização surge como penúltima opção, sendo importante sublinhar que deve apenas realizar-se como alternativa para os resíduos não recicláveis. A eliminação dos resíduos, nomeadamente da deposição em aterro, surge como última opção, justificando-se apenas quando as opções de maior prioridade sejam inviáveis técnica ou financeiramente.

Esta hierarquia é a base da política nacional de resíduos que “assenta no paradigma da promoção do resíduo como fonte de valor, de materiais e de energia no pressuposto de que a sustentabilidade se promove pela maximização da retenção dos recursos naturais em uso na

economia e seu adequado tratamento e valorização antes de serem devolvidos ao ambiente” [19].

Surge assim a valorização energética dos resíduos, que permite então cumprir os pressupostos de hierarquia de gestão de resíduos e de uma política de valorização dos mesmos, que potencia uma substituição dos combustíveis fósseis, com vantagens ambientais e energéticas, através da incineração ou co-incineração de CDR.

A designação Combustível Derivado de Resíduo (em Inglês *Refused Derived Fuel* ou *Solid Recovered Fuel*) engloba, por todo o mundo, um vasto leque de diferentes combustíveis alternativos, uma vez que é possível produzir combustíveis tendo por base diferentes resíduos, não obedecendo a características específicas [20].

Para minimizar a generalização do termo e para regularizar a produção de CDR, a Comissão Europeia publicou em 2006 a especificação CEN/TS 15357, que define o CDR como um combustível sólido preparado tendo por base resíduos não-perigosos, produzidos com o intuito de recuperação de energia em instalações de incineração ou co-incineração e que obedeça à classificação e especificações apresentadas na especificação CEN/TS 15359, sendo identificados na Lista Europeia de Resíduos pelo código LER 19 12 10.

Em Portugal, o termo CDR é utilizado maioritariamente para combustíveis produzidos com base em Resíduos Urbanos (RU) ou Resíduos Industriais Banais (RIB).

As especificações obrigatórias apresentadas na especificação CEN/TS 15359 tem como base algumas das características físicas e químicas do CDR: o tamanho e forma das partículas, o teor de humidade, a percentagem de cinzas, o PCI, o teor em cloro e o teor em metais pesados [21].

Relativamente a classificação apresentada na especificação CEN/TS 15359, esta é composta por três parâmetros distintos, referentes às principais propriedades do CDR, que permitem avaliar deste logo a viabilidade da sua utilização e o impacto que a mesma terá no processo de incineração ou co-incineração. Os parâmetros são apresentados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Parâmetros de especificação CEN/TS 15359 [21]

Parâmetro	Apresentação de Dados	Tipo de Parâmetro	
<b>Poder Calorífico Inferior (PCI)</b>	Média aritmética em base tal e qual	Económico	Um maior PCI permite indicar uma maximização do rendimento térmico do CDR
<b>Teor em CI</b>	Média aritmética em base seca	Técnico	Um baixo teor em CI indica um baixo efeito de corrosão nas incineradoras ou menores agarramentos aquando da coincineração em, por exemplo, fornos de cimento
<b>Teor em Mercúrio (Hg)</b>	Mediana e valor do percentil 80 em base tal e qual	Ambiental	Baixo teor em Mercúrio indica menores níveis de emissões. O mercúrio é selecionado entre os metais pesados presentes nos CDR devido à sua baixa volatilidade

A classificação mandatada na especificação CEN/TS 15359 assenta nos valores limites de cada um dos parâmetros, mediante a atribuição de um número numa escala de 1 a 5 para cada parâmetro. A classificação pode ser observada na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Quantificação dos parâmetros de especificação CEN/TS 15359 [21]

Parâmetro	Média Estatística	Unidades	Classes				
			1	2	3	4	5
<b>PCI</b>	Média	MJ/kg (t.q.)	≥ 25	≥ 20	≥ 15	≥ 10	≥ 3
<b>Teor em CI</b>	Média	% (b.s.)	≤ 0,2	≤ 0,6	≤ 1,0	≤ 1,5	≤ 3
<b>Teor em Hg</b>	Mediana	mg/MJ (t.q.)	≤ 0,02	≤ 0,03	≤ 0,08	≤ 0,15	≤ 0,50
	Percentil 80	mg/MJ (t.q.)	≤ 0,04	≤ 0,06	≤ 0,16	≤ 0,30	≤ 1,00

Sendo assim, após a análise do CDR, é atribuída uma classificação extrapolada da tabela anterior. Tome-se como exemplo um CDR com um valor médio de PCI de 18 MJ/kg, com uma percentagem de cloro de 0,1%, com uma mediada de Teor em Hg de 0,05% e 0,20 de valor de percentil de Hg. Este CDR será classificado como PCI 2; CI 1; Hg 4. É importante sublinhar que, muito embora a Mediada do Teor em Hg classificasse o CDR como classe 3, o valor do Percentil 80 classifica-o como classe 4, pois prevalece sempre o maior valor estatístico entre os dois.

## 2.2.2 – Descrição do processo de produção de CDR

É possível obter CDR através de dois processos distintos de tratamento de resíduos [20]:

- Tratamento Mecânico e Biológico (TMB)
- Processo de Estabilização Seca

No entanto, é importante sublinhar que o CDR proveniente de RU pode ser obtido tanto por Tratamento Mecânico e Biológico ou pelo Processo de Estabilização Seca, enquanto o CDR proveniente de RIB, poderá requerer apenas algumas das fases integrantes do Tratamento Mecânico, ainda que seja usual que se execute integralmente o mesmo, devido ou às necessidades do material ou à pré-existência de linhas de Tratamento Mecânico.

No TMB (Figura 2.24), os metais e inertes são separados no Tratamento Mecânico, sendo a fração orgânica extraída para posterior valorização orgânica no Tratamento Biológico, por compostagem (que decompõe a fração orgânica com recurso a microrganismos aeróbios, decompondo os resíduos em dióxido de carbono e composto), associada ou não a Digestão anaeróbia (que decompõe os componentes biodegradáveis da fração orgânica para formar biogás e adubo). No TMB também é produzida uma fração residual composta principalmente por resíduos secos de plástico, papel e têxteis com elevado poder calorífico, que dá então origem ao CDR.

No processo de Estabilização Seca (Figura 2.24), os metais e inertes são também separados no Tratamento Mecânico, sendo os resíduos restantes secos e estabilizados no Tratamento Biológico, por um processo de secagem biológica, resultando numa massa residual com elevado poder calorífico. Este processo de bio-secagem dá-se através do rápido aquecimento devido à ação dos microrganismos aeróbios, resultando numa rápida secagem dos resíduos, resultando num CDR seco e leve [22].

É importante distinguir o processo de compostagem do processo de bio-secagem: enquanto no primeiro o objetivo é a completa degradação da matéria orgânica, no segundo o calor produzido é utilizado para secar a fração orgânica do material preservando o seu poder calorífico. Na compostagem, a temperatura, oxigénio e humidade devem ser mantidos num intervalo ótimo de modo a aumentar a degradação do material orgânico, na bio-secagem devem ser geridos de forma a acelerar a secagem e reduzir a degradação do material orgânico [23].

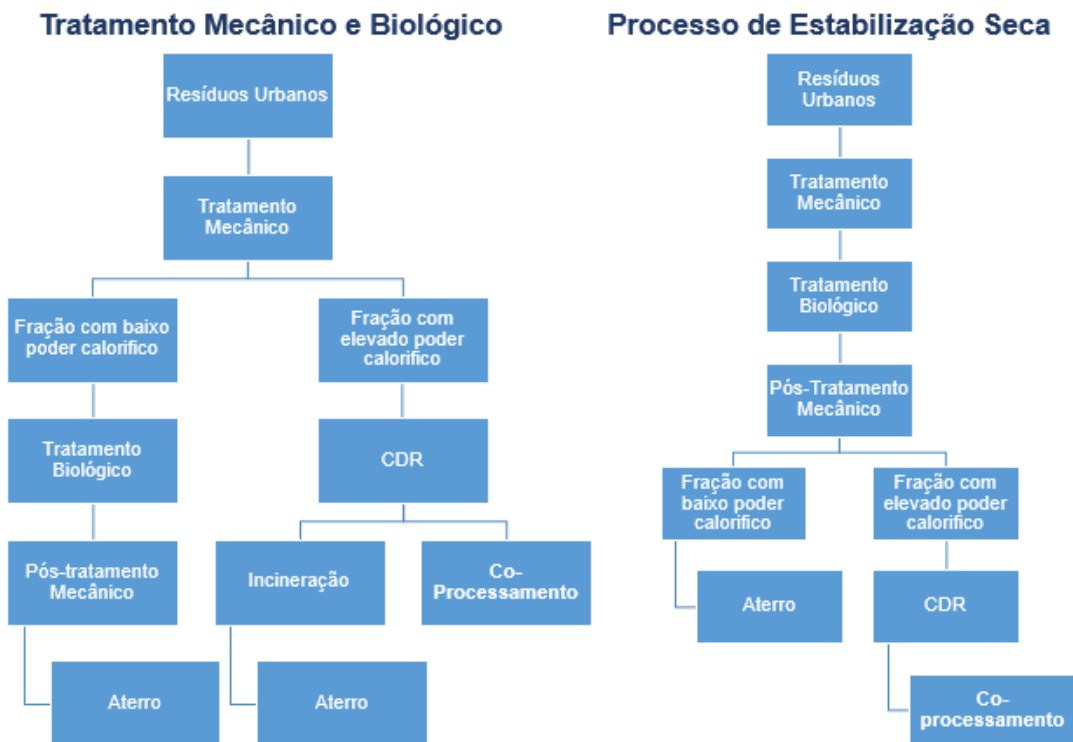


Figura 2.24 – Esquematização do processo de Tratamento Mecânico-Biológico e do Processo de Estabilização seca [24]

É importante sublinhar o Tratamento Mecânico que, além de ser basilar para ambos os tratamentos, é também o processo mais comum para obter CDR em Portugal. Na Figura 2.25 é possível observável um esquema de produção de CDR através do Tratamento Mecânico [25].

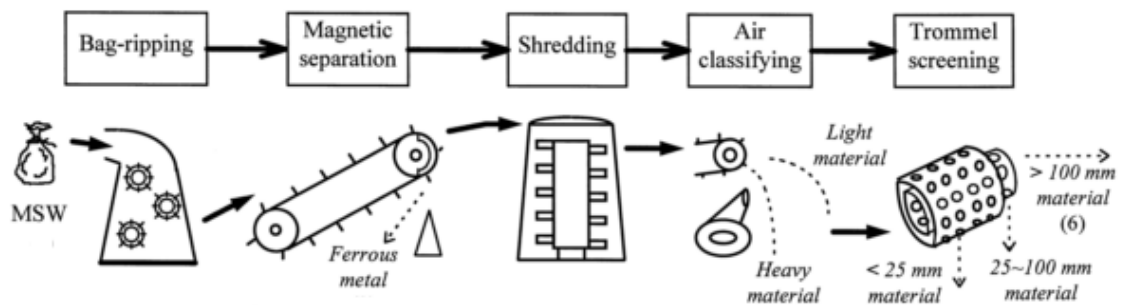


Figura 2.25 – Esquematização simplificada de uma estação de tratamento mecânico [25]

É importante sublinhar que, à priori do Tratamento Mecânico, é usual existir uma triagem de material reciclável, quer seja ela manual ou num sistema de pré-tratamento mecânico.

O Tratamento Mecânico inicia-se quando os resíduos obtidos após a triagem são alimentados, normalmente por correia mecânica ou garra, ao **Triturador Primário**, ou Abre-Sacos. Esta tecnologia poderá existir na forma de um Moinho de Martelos (a) na forma de um destroçador de rotor simples, de veio duplo ou de veio quádruplo (b) ou na forma de um Moinho de *Flail* (c), como representado na Figura 2.26 [26].

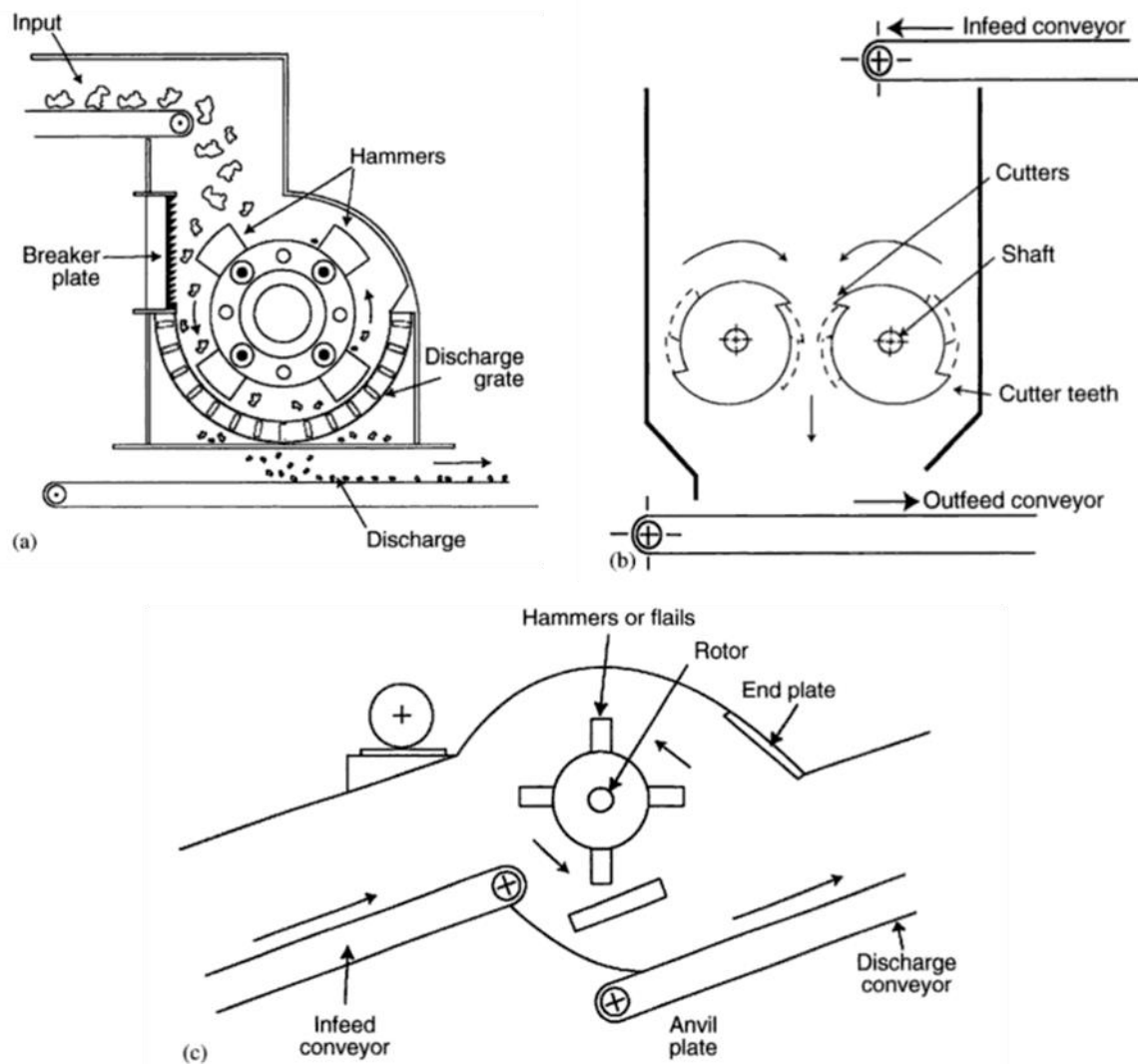


Figura 2.26 - Moinho de Martelos (a) Destroçador (b) Moinho de Flail (c) [27]

Esta trituração inicial é vital pois diminui significativamente o volume e dimensões dos resíduos, tornando-os também mais homogêneos e facilitando os processos a jusante [26].

O material triturado é depois recolhido por uma tela transportadora [28], sendo posteriormente alimentada a um **Separador de Metais Ferrosos**. Este passo permite a recuperação de um material com valor económico e potencia a produção de um CDR com maior poder calorífico. Esta Separação poderá ser constituída por diferentes tecnologias, ainda que todos os modelos sejam constituídos por um ou mais eletroímãs, como é possível observar na Figura 2.27.

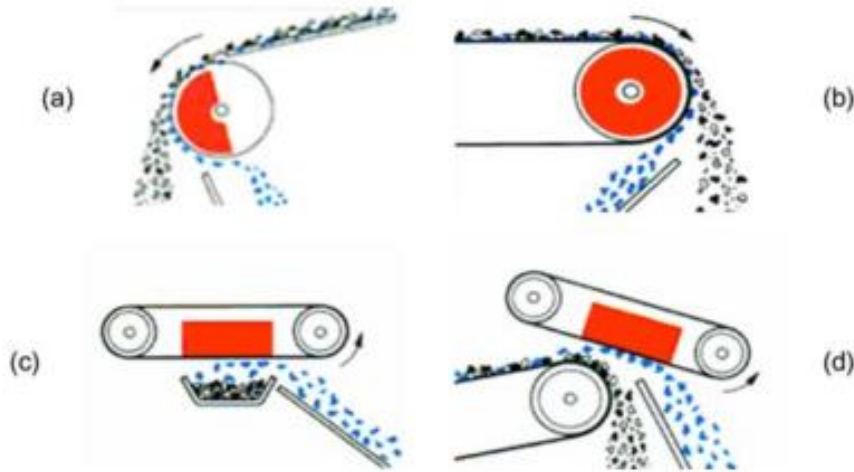


Figura 2.27 - Tecnologias de separação magnética de metais – (a) tambor magnético rotativo, (b) pulley magnético, (c) separador em cross belt, (d) separador in line [28]

Os metais ferrosos são desde logo separados para uma unidade de armazenamento para posterior reciclagem.

Após a separação de Metais Ferrosos, poderá ter lugar uma segunda trituração no **Triturador Secundário**, com o intuito de facilitar a separação seguinte, ainda que esta possa também acontecer apenas no fim do processo.

Posteriormente, os resíduos são encaminhados para a **Separação Gravimétrica e Densimétrica**, que poderá ocorrer, por exemplo, através de um separador de ar ou separador de balística. Esta separação é também de elevada importância, pois separa a fração leve, usualmente com maior poder calorífico (papel, plástico, madeira, etc.) da fração pesada (metais, vidro, pedras, etc.) [26].

Relativamente aos Separadores de Ar, existem genericamente dois tipos distintos: Os Separadores de Ar Horizontais (Figura 2.28) e os Separadores de Ar Verticais (Figura 2.29). No primeiro caso, ambas as frações são arrastadas pelo fluxo de ar, no segundo apenas a fração leve acompanha o fluxo de ar.

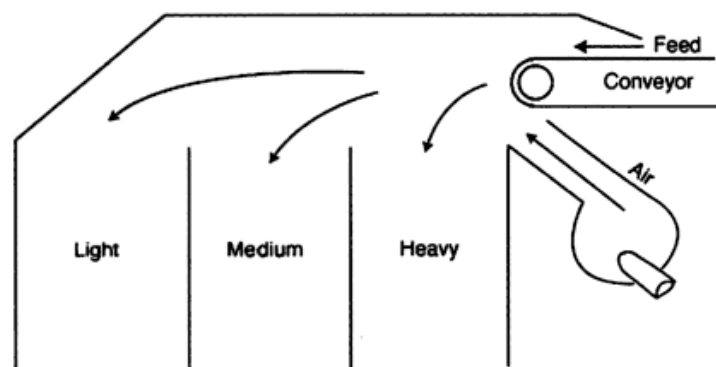


Figura 2.28 – Separador de ar horizontal [27]

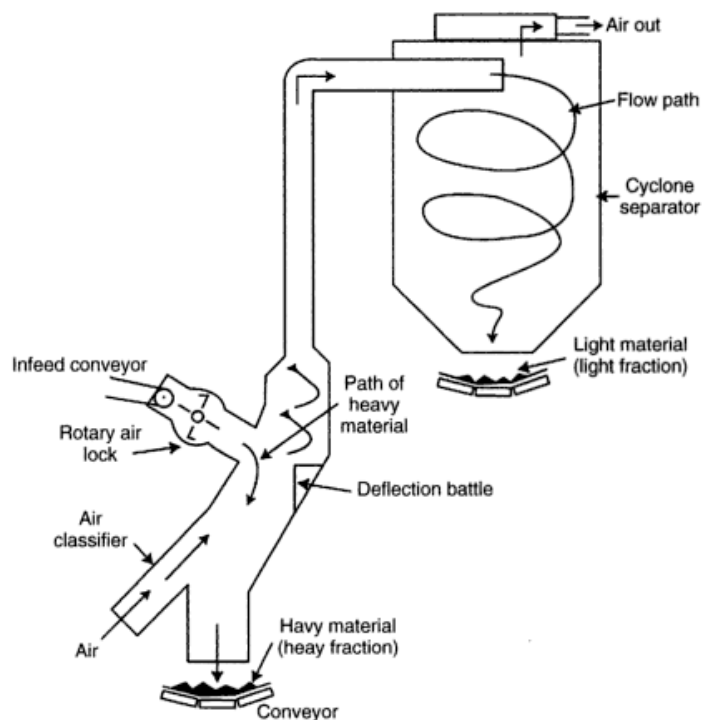


Figura 2.29 – Separador de ar vertical [27]

É ainda possível realizar a Separação Gravimétrica e Densimétrica através de uma separação balística, ilustrada na Figura 2.30.

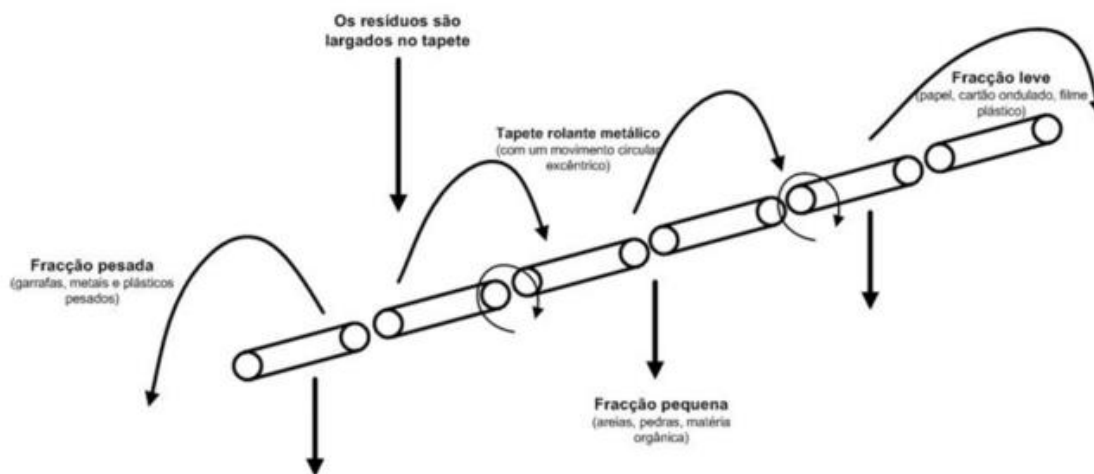


Figura 2.30 – Separação balística [28]

Após a separação Gravimétrica, a fração leve é encaminhada para o último passo do processo de tratamento, enquanto a fração pesada é considerada como refugo, sendo isolada em contentores ou em áreas específicas para o efeito [29].

Por fim, realiza-se a **Crivagem e Peneiração**. Esta pode ser realizada por um Tambor rotativo como o apresentado na Figura 2.31, ou através de uma malha no Triturador Secundário, caso a trituração supracitada ocorra apenas nesta fase.

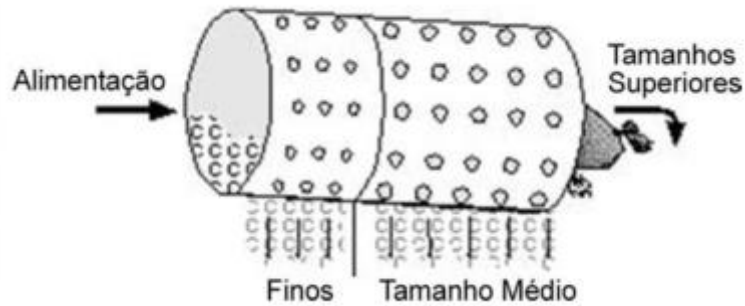


Figura 2.31 – Tambor Rotativo ou Trommel [28]

É ainda possível, muito embora não seja comum em Portugal, realizarem-se outras fases, nomeadamente [28]:

- Secagem - para reduzir o teor de humidade do CDR, podendo ser realizada utilizando secadores ou realizando compostagem;
- Homogeneização e densificação – para facilitar a armazenagem, transporte e combustão do CDR, podendo ser realizada através de um processo de compressão do material em grânulos que podem ser pellets ou briquettes (Figura 2.32).

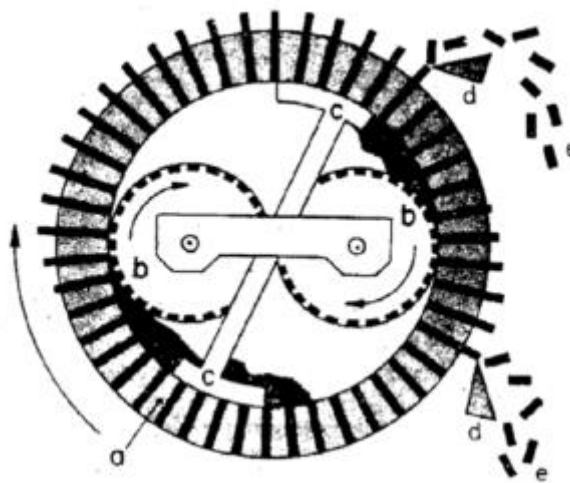


Figura 2.32 – Tecnologia de densificação [28]

### 2.2.3 – Tecnologias de valorização de CDR

No que diz respeito às tecnologias de valorização energética do CDR, estas são em tudo semelhantes às tecnologias correntes utilizadoras de combustíveis fósseis pelo que, em teoria, as tecnologias já existentes para a combustão destes poderiam ser utilizadas na valorização de CDR. No entanto, devido à heterogeneidade das características físicas e químicas dos CDR, poderão existir entraves técnicos à sua valorização em unidades projetadas para combustíveis fósseis [30].

Posto isto, existem 4 tipos de tecnologia passíveis de utilização na valorização de CDR sem entraves técnicos de maior, ainda que cada uma possua os seus requisitos específicos relativamente ao PCI e a granulometria dos CDR [28]:

- Gasificação
- Pirólise
- Incineração
- Coincineração

### **Gaseificação**

A gasificação, tecnologia utilizada há mais de um século mas onde apenas recentemente se iniciou o uso de CDR, consiste no aquecimento de um combustível sólido para produzir um combustível gasoso (*syngas*) [31], composto essencialmente por Hidrogénio ( $H_2$ ) e monóxido de Carbono ( $CO$ ), por frações minoritárias de Metano ( $CH_4$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), e água ( $H_2O$ ), por pequenas quantidades de outros hidrocarbonetos e por inertes [32]. O *syngas* produzido poderá ser usado para produzir calor e/ou energia elétrica.

A gaseificação permite obter maiores eficiências energéticas, comparativamente à incineração, uma vez que, em grandes sistemas, a produção de energia é realizada a partir de ciclos combinados com turbina a gás. Ainda assim, a gasificação perde por ainda possuir elevados custos [32].

No entanto, este processo para possuir uma eficiência satisfatória necessita de combustíveis com homogeneidade adequada e elevado teor em carbono. Posto isto, é comum os CDR gasificados sofrerem pré-tratamentos de preparação antes de serem utilizados.

Existem três tipos principais de gasificação: De leito móvel em contracorrente, de leito móvel em corrente paralela e de leito fluidizado [28].

Na Gasificação de Leito Móvel (Figura 2.33), o fluxo de combustível sólido dá-se no sentido contrário ao fluxo dos gases. Inicialmente as partículas do combustível sólido são secas, iniciando-se os processos de pirólise a partir de uma determinada temperatura, gerando os gases que surgirão à superfície. As partículas descentes entram então em contacto com os gases de combustão ascendentes, ocorrendo a oxidação e redução entre o sólido e a mistura gasosa. Por fim, os dois gases gerados misturam-se, sendo retirados no topo do gaseificador [28].

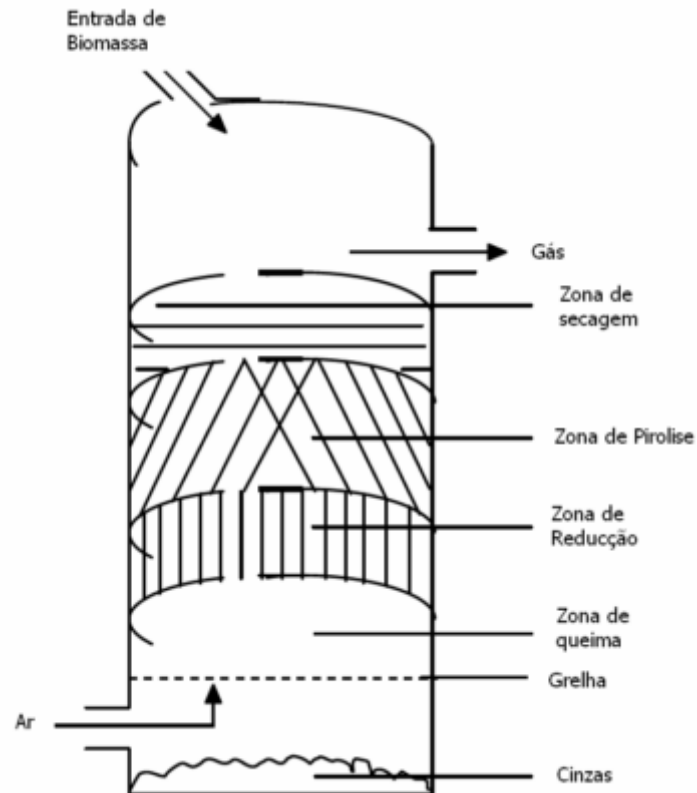


Figura 2.33 – Gaseificador de Leito Móvel em Contra Corrente GASNET [28]

Na gaseificação de Leito Móvel com corrente paralela (Figura 2.34), o processo é semelhante ao anterior, ainda que os fluxos de combustível sólido e de gás possuam o mesmo sentido. A secagem e pirólise mantem-se nas suas zonas, sendo aquecidas por radiação e pela convecção proveniente da queima de uma fração das partículas sólidas na zona de queima. Após a zona da queima, as cinzas das partículas sólidas queimadas depositam-se, continuando as restantes partículas sólidas e os produtos da combustão na zona de redução, libertando assim o CO e o H<sub>2</sub> [28].

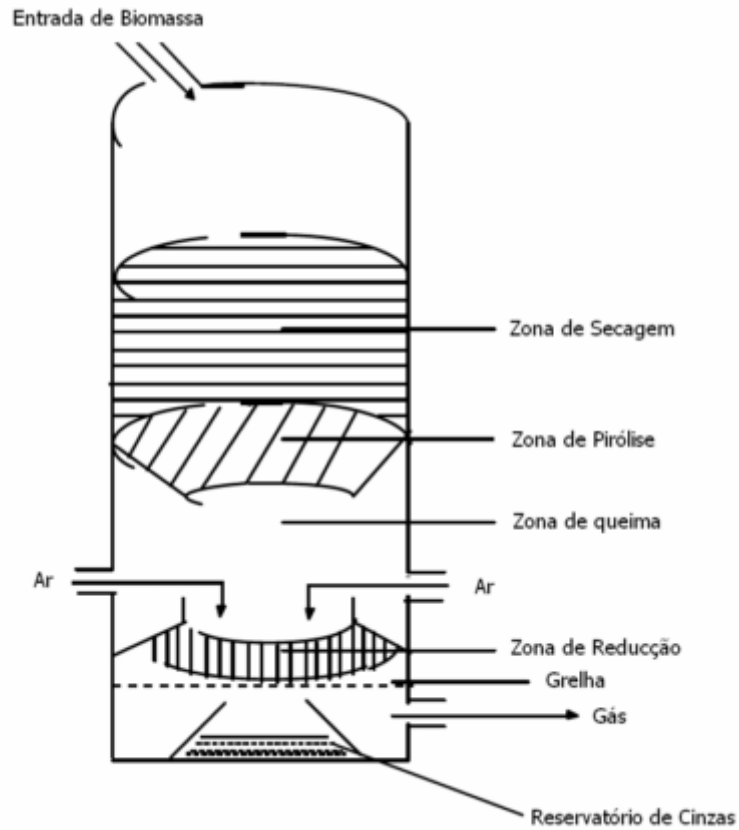


Figura 2.34 - Gaseificador de Leito móvel com corrente paralela [28]

Na gasificação de leito fluidizado (Figura 2.35) não existem zonas distintas do processo, ocorrendo a secagem, pirólise, oxidação e redução em todas as zonas do gaseificador. As partículas do combustível sólido são sujeitas a todas as fases imediatamente após a entrada, coexistindo com os produtos da pirólise, sendo as suas cinzas arrastadas para o exterior pelos gases emergentes [28].

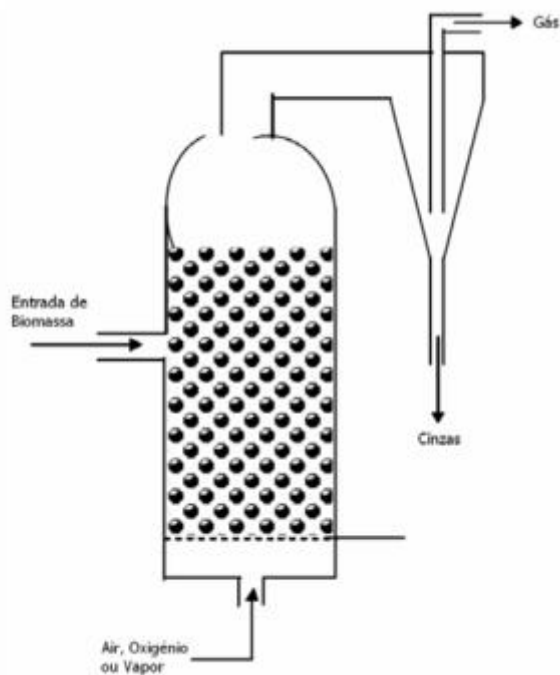


Figura 2.35 - Gaseificador de Leito Fluidizado [28]

Na Tabela 2.8 são comparados os tipos de gaseificação apresentados.

Tabela 2.8 – Tabela comparativa dos diferentes tipos de gaseificação [28]

Característica	Processo de Gaseificação	
	Leito móvel	Leito fluidizado
<b>Granulometria do Combustível (mm)</b>	10 – 100	0 – 20
<b>Teor em cinzas do combustível (%)</b>	< 6	< 25
<b>Temperatura de operação (°C)</b>	800 - 1400	750 – 950
<b><i>Turndown</i></b>	4:1	3:1
<b>Tempo de <i>start-up</i></b>	minutos	horas
<b>Capacidade (MWh)</b>	< 2,5	1 – 50
<b>Teor em alcatrão (g/Nm<sup>3</sup>)</b>	<3	<5
<b>PCI (kcal/Nm<sup>3</sup>)</b>	1975	1220

### Pirólise

A pirólise consiste na decomposição térmica na ausência de oxigênio, quebrando e reduzindo as moléculas de maior massa molecular, através de temperaturas moderadas e pressões semelhantes à atmosférica. A aplicação de Pirólise aos CDR é estudada desde os anos de 1960, uma vez que a sua elevada fração orgânica seria adequada ao processo.

Os produtos da pirólise são uma mistura de sólidos (escória), líquidos (óleos oxigenados) e um gás (*syngas*) constituído por Hidrogénio (H<sub>2</sub>), monóxido de Carbono (CO), Metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), e por frações minoritárias de butano, propano, propeno e etanol. Tanto os óleos oxigenados como gás gerado poderão ser utilizados numa caldeira para produzir energia ou refinados para outros fins [31].

A pirólise é controlada pela modificação da temperatura e velocidade do processo, pelos que a composição dos seus produtos é afetada por estes fatores. Posto isto, a pirólise é constituída essencialmente por três etapas: Primariamente dá-se a decomposição inicial dos sólidos, seguida de uma decomposição mais extensa numa zona de pirólise de baixa temperatura onde são produzidos os óleos oxigenados. Por fim dá-se a decomposição final dos sólidos e líquidos numa zona de pirólise a maior temperatura, formando o *syngas* [29].

### Incineração

A incineração é a tecnologia há mais tempo estabelecida para valorização energética de resíduos.

Existem 3 tipos principais de Incineração: Combustão de Partículas em Suspensão, Combustão em Sistema de Grelha e Combustão em Leito Fluidizado.

A incineração por Combustão em Grelha (Figura 2.36) é a mais comum Incineração de resíduos mundialmente, necessitando de reduzidos ou até nenhuns pré-tratamentos aos combustíveis [28].

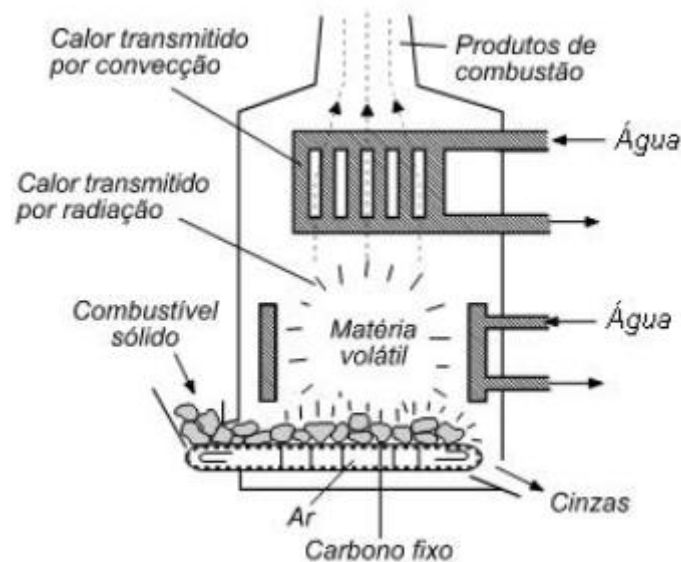


Figura 2.36 - Caldeira com Combustão em Grelha Móvel [28]

Neste tipo de incineração ocorrem várias fases de combustão: Inicialmente a humidade do combustível é reduzida na fase de preparação. De seguida dá-se a queima dos combustíveis, o que oxida o material e o carbono fixo, ainda que, como esta combustão se dá em condições onde

o ar necessário à combustão total não é fornecido inicialmente (apenas é fornecido 30% a 80% do oxigénio necessário), apenas existe uma combustão parcial. Estas condições promovem a formação de gases de pirólise, que entrarão mais tarde em contacto com ar em excesso fornecido numa zona distinta da incineradora, permitindo assim uma combustão completa. O calor produzido nestas diferentes fases de combustão é então transferido para água que circula no permutador, através de convecção e radiação, que será depois transportada para uma turbina, onde será gerada energia [31].

Na Incineração por Combustão de Partículas em Suspensão (Figura 2.37), que é comum em centrais termoelétricas, as caldeiras funcionam através da suspensão das partículas do combustível numa corrente de ar, isto é, a caldeira funciona através da pulverização de partículas tão finas que a sua queima é semelhante à de um gás. O combustível é injetado na caldeira em suspensão no ar de transporte, misturando-se com o ar de combustão previamente aquecido, dando-se assim a combustão, o que permite então a transferência de calor por convecção e radiação para o líquido do permutador, promovendo a produção de energia de maneira semelhante à incineração em grelha [28].

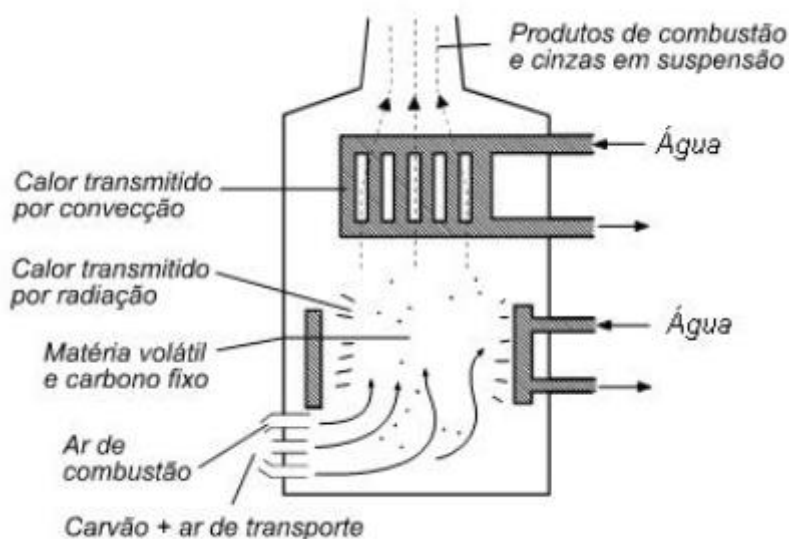


Figura 2.37 - Caldeira de combustão de partículas em suspensão [28]

Um aspeto importantíssimo desta incineração é a estabilidade da chama, pelo que o uso de CDR poderá ser complexo, já que a chama é altamente influenciada pelo tamanho das partículas, sendo necessário partículas tão finas que possam ser pulverizadas, o que exige um pré-tratamento altamente dispendioso ao CDR [28].

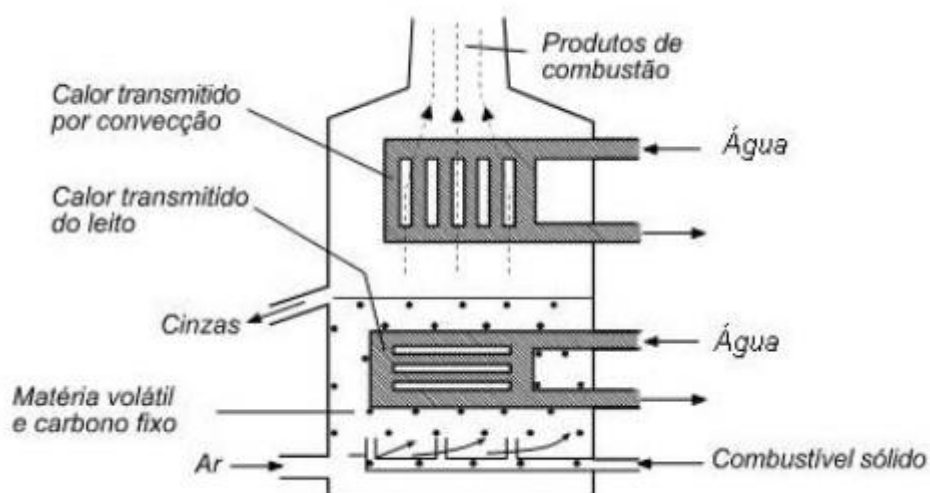


Figura 2.38 - Caldeira de combustão em Leito Fluidizado [28]

A incineração por Combustão em Leito Fluidizado (Figura 2.38), à semelhança da Incineração por Partículas em Suspensão, também exige um pré-tratamento que promova a homogeneização e uma granulometria regular e reduzida dos resíduos [29].

A incineração inicia-se quando o combustível é alimentado à caldeira, acima ou abaixo do leito fluidizado, constituído normalmente por material inerte, como por exemplo areia, fluidizado por ar. De seguida dá-se a secagem e combustão dos combustíveis enquanto estes se encontram no leito fluidizado, fazendo com que os gases de combustão se depositem acima da zona do leito. Posto isto, o calor é transferido para o permutador presente no leito por radiação e para o permutador sobre o leito por convecção, promovendo a produção de energia através de uma turbina, como nos casos anteriores [33].

Na Tabela 2.9 são comparados os diferentes tipos de Incineração [28]:

Tabela 2.9 - Comparação dos diferentes tipos de incineração [28]

Característica	Processo de Incineração		
	Suspensão	Grelha	Leito Fluidizado
<b>Eficiência de combustão (%)</b>	99	70 – 90	90 – 99
<b>Eficiência térmica global (%)</b>	35 – 45	25 – 35	40 – 55
<b>Excesso de ar (%)</b>	15 – 50	20 – 40	10 – 25
<b>Granulometria do combustível (mm)</b>	< 0,5	12 – 20	8
<b>Temperatura de operação (°C)</b>	1400 – 1700	1400 – 1700	800 – 1000
<b>Captura de SO<sub>x</sub> (%)</b>	–	–	80 – 90
<b>Turdown</b>	5:1	3:1	3:1

### **Coincinação**

A coincinação, ou coprocessamento, é um conceito que se destingue dos supracitados métodos de valorização energética uma vez que subentende que esta valorização será promovida em instalações com outro fim primordial que não essa mesma valorização. A coincinação dá-se normalmente sobre condições muito semelhantes às referidas para a Combustão de Partículas em Suspensão. Exemplos desta tecnologia são as centrais termoelétricas e a indústria cimenteira, constituindo a última a base desta dissertação.

A coincinação é vantajosa, pois permite não só evitar as metodologias de valorização energética anteriormente referidas, o que implica eliminar as emissões atmosféricas que seriam consequência dessas metodologias, como também reduzir as emissões das instalações de coprocessamento. Adicionalmente, como as cinzas do CDR são incorporadas no produto final no caso do coprocessamento, é também uma vantagem a não criação de resíduos derivados da incineração, gerando assim, adicionalmente à valorização energética, uma valorização material. Na Figura 2.39 é observável uma representação esquemática das vantagens do coprocessamento em comparação com a incineração.

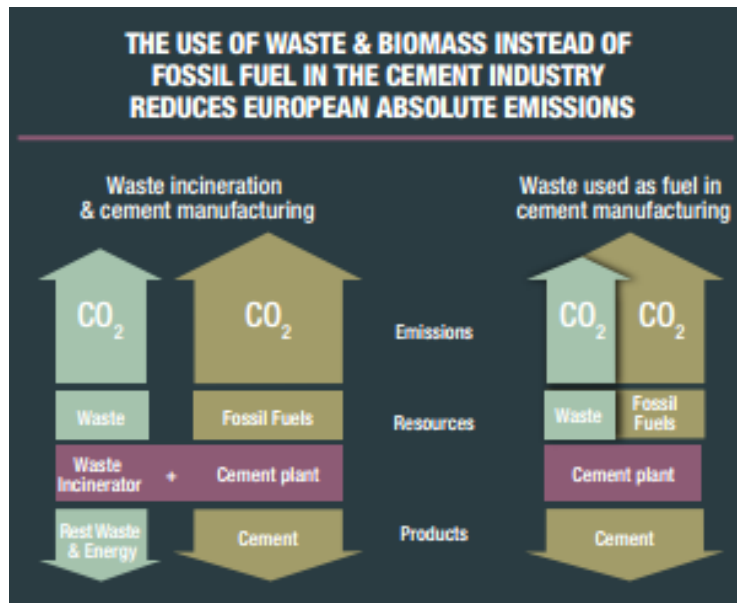


Figura 2.39 – Representação ilustrativa da redução de emissões atmosféricas potenciadas pelo coprocessamento de CDR na produção de cimento em comparação com a incineração [34]

#### 2.2.4 – Potencial do CDR em Portugal

Com o intuito de analisar o potencial do CDR em Portugal é necessário, antes de mais, analisar a estratégia nacional para o mesmo, integrada na política de gestão de resíduos. Em 2009 foi elaborada a Estratégia para os Combustíveis Derivados de Resíduos, aprovada pelo despacho nº 21295/2009, de 26 de Agosto, publicado no Diário da República, 2ª série – Nº184 – 22 de Setembro de 2009, criado como um complemento ao Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos - PERSU II – para o período de 2007 – 2016.

Esta estratégia, aplicada apenas a Portugal Continental, define um conjunto de medidas que visa a potenciação do CDR e do seu mercado, como são exemplo medidas no âmbito da otimização do processo de produção, da limitação e restrição da deposição de resíduos em aterros, do reforço de instrumentos fiscais, da otimização do processo de implementação das unidades de produção e da sensibilização e promoção junto de potenciais utilizadores [30]. Neste enquadramento, e consubstanciando-se a Visão da Estratégia na valorização do CDR como um recurso, foram delineados 4 eixos estratégicos de intervenção aos quais se associa um conjunto de medidas de atuação, conforme se apresenta na Tabela 2.10 [19].

Tabela 2.10 - Eixos de intervenção da estratégia nacional para os combustíveis derivados de resíduos [19]

	<b>Eixos de Intervenção</b>	<b>Medidas de Atuação</b>	<b>Horizonte</b>	<b>Responsabilidade</b>
<b>I</b>	Potenciar a valorização dos resíduos e utilização de recursos energéticos endógenos de modo a minimizar a quantidade de resíduos a depositar em aterro	Assegurar o cumprimento do PERSU II no que respeita a infraestruturas de gestão de resíduos	2010	Sistemas Gestão RU
		Potenciar a valorização da fração resto e otimizar a produção de CDR	2012	Sistemas Gestão RU
		Fortalecer os instrumentos económicos e financeiros (taxa de gestão de resíduos e tarifário elétrico)	2012	Administração Central
		Inibir a deposição de CDR em aterro	2013	Administração Central
<b>II</b>	Assegurar a harmonização na oferta e procura do CDR	Evidenciar compromissos formais para a valorização de CDR	2009	Sistemas Gestão RU
		Reforçar os instrumentos legais e de regulação	2010	Administração Central e Regional
		Promover a simplificação administrativa no licenciamento da produção de CDR	2009 – 2020	Administração Regional
<b>III</b>	Concretizar os princípios de autossuficiência e da proximidade	Concretizar os princípios de autossuficiência e da proximidade	2009 – 2020	?
<b>IV</b>	Desenvolver o conhecimento e a inovação tecnológica promovendo competitividade e a qualificação dos intervenientes	Desenvolver ensaios e estudos piloto	2009 – 2020	Sistemas Gestão RU
		Promover ações de informação, sensibilização e comunicação	2009 – 2020	Administração Central
		Assegurar a monitorização e recolha de informação	2009 – 2020	Administração Central
		Acompanhar e participar no desenvolvimento da matéria a nível comunitário	2009 – 2020	Administração Central

Com esta estratégia, que implica um investimento compreendido entre os 550 e os 730 milhões de euros, o estado português pretende a dinamização do mercado dos CDR no horizonte temporal compreendido entre 2009 e 2020 [19].

O último relatório público relativo ao PERSU II, publicado em Dezembro de 2013 e referente ao ano de 2012, apresenta um incremento na produção de CDR de 400% relativamente ao ano anterior, como é observável na Tabela 2.11 [35].

*Tabela 2.11 - Quantitativos de CDR e material para CDR produzido [35]*

<b>Produção de CDR</b>	<b>2011</b>	<b>2012</b>
<b>Estações de triagem (t)</b>	-	-
<b>Centrais de Tratamento Mecânico (t)</b>	-	5,709
<b>Centrais de Tratamento Mecânico-Biológico (t)</b>	5412	27153
<b>Total</b>	<b>5412</b>	<b>32862</b>

Todavia, é possível extrapolar que estes valores são díspares com a realidade de 2014, uma vez que apenas existiam em Portugal Continental em 2012 quatro sistemas de gestão de resíduos a produzir CDR, nomeadamente a AMARSUL, SULDOURO, TRATOLIXO e VALNOR [35].

A última avaliação estatal do potencial de produção de CDR em Portugal, parte integrante da Estratégia para os Combustíveis Derivados de Resíduos, é referente ao ano de 2013. Nesta avaliação é apresentado o potencial para o ano 2013 não só numa perspetiva relativa às diferentes origens técnicas (nomeadamente, CDR com origem nos refugos das unidades de TMB, de TM e de triagem de RU), que pode ser observado na Tabela 2.12, como também à origem geográfica, que pode ser observado na Figura 2.40 [19].

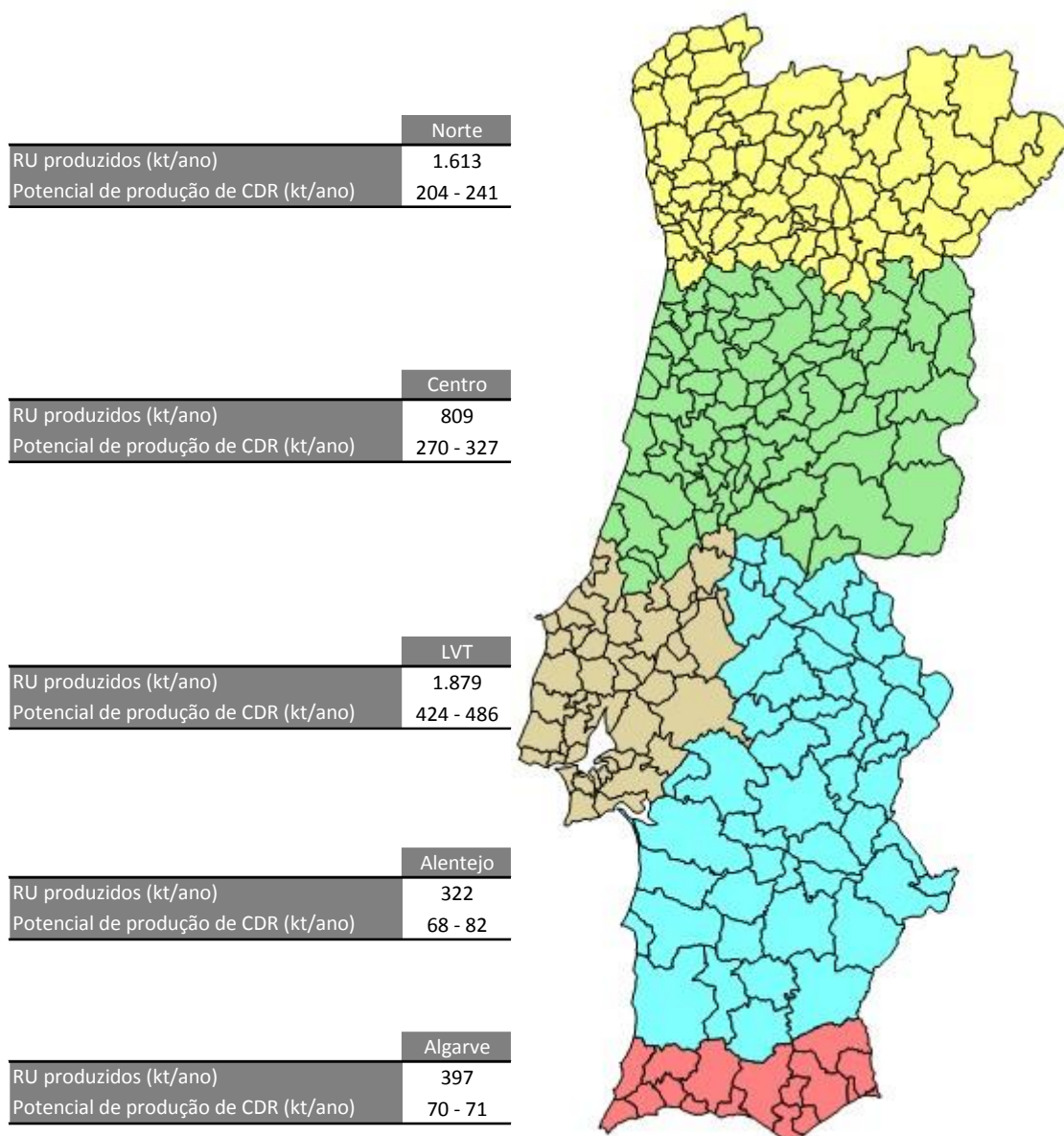


Figura 2.40 – Distribuição geográfica do potencial de produção de CDR em Portugal continental para o ano de 2013 [19]

Tabela 2.12 – Previsão da produção de CDR em Portugal para 2013 [19]

<b>Potencial de Produção de CDR</b>	<b>2013</b>
<b>Estações de triagem (t)</b>	105000
<b>Centrais de Tratamento Mecânico (t)</b>	162000
<b>Centrais de Tratamento Mecânico-Biológico (t)</b>	769000
<b>Total (t)</b>	<b>1036000</b>

É observável que o maior potencial de produção de CDR existe em unidades de TMB, com capacidade potencial de produção na ordem das 769000 toneladas, com a região de Lisboa e Vale do Tejo a destacar-se com cerca de 41% da capacidade total de produção, com um valor máximo de 486000 toneladas por ano.

No mesmo documento é também observável o potencial de produção de CDR, em 2013, por Sistema de Gestão de Resíduos Urbanos, como é apresentado na Tabela 2.13 [19].

Tabela 2.13 - Potencial de produção de CDR, em 2013, por Sistema de Gestão de RU, no Continente [19]

Sistemas	Produção RU		Potencial para produção de CDR, por origem, em 2013			
	2006	2013	RSM	TMB	TM	Total
<b>NORTE</b>	<b>1.525.575</b>	<b>1.612.584</b>	<b>37.897</b>	<b>165.949</b>	<b>0</b>	<b>203.845</b>
VALORMINHO	36.434	38.729	488	0	0	488
RESULIMA	128.667	156.708	2.833	0	0	2.833
BRAVAL	105.339	114.550	3.992	28.069	0	32.060
AMAVE	183.916	190.244	5.375	59.130	0	64.505
RESAT	39.232	42.391	524	3.375	0	3.899
REBAT	53.839	59.763	985	3.375	0	4.360
VALE DOURO NORTE	44.405	46.852	873	3.375	0	4.248
RESIDUOS DO NORDESTE	58.730	64.151	813	20.250	0	21.063
RESIDOURO	36.312	39.325	526	3.375	0	3.901
LIPOR	522.489	500.161	13.519		0	13.519
AMBISOUSA	133.367	159.825	4.302	22.500	0	26.802
SULDOURO	182.845	199.885	3.668	22.500	0	26.168
<b>CENTRO</b>	<b>770.802</b>	<b>809.157</b>	<b>15.887</b>	<b>254.250</b>	<b>0</b>	<b>270.137</b>
ERSUC	396.897	403.074	8.726	171.000	0	179.726
ECOBEIRÃO	131.623	150.820	3.090	56.250	0	59.340
RESIESTRELA	77.867	80.075	1.002	15.750	0	16.752
VALORLIS	122.342	133.115	2.673	11.250	0	13.923
RAIA PINHAL	42.073	42.073	396	0	0	396
<b>LVT</b>	<b>1.716.063</b>	<b>1.878.913</b>	<b>37.941</b>	<b>281.282</b>	<b>104.500</b>	<b>423.723</b>
RESIOESTE	197.652	209.079	3.668	11.250	0	14.918
ECOLEZIRIA	63.721	68.144	1.049	29.250	0	30.299
RESITEJO	92.514	88.937	2.551	36.000	0	38.551
AMTRES	455.032	429.605	11.306	135.482	0	146.788
VALORSUL	547.632	713.544	12.202	0	0	12.202
AMARSUL	359.512	369.604	7.165	69.300	104.500	180.965
<b>ALENTEJO</b>	<b>300.534</b>	<b>332.203</b>	<b>5.858</b>	<b>62.070</b>	<b>0</b>	<b>67.928</b>
VALNOR	81.660	97.804	1.894	31.500	0	33.394
GESAMB	87.414	93.024	1.758	13.500	0	15.258
AMBILITAL	64.962	74.371	963	6.720	0	7.682
AMCAL	14.566	15.000	225	2.250	0	2.475
RESIALENTEJO	51.932	52.004	1.018	8.100	0	9.118
<b>ALGARVE</b>	<b>328.129</b>	<b>397.460</b>	<b>7.545</b>	<b>5.195</b>	<b>57.000</b>	<b>69.740</b>
ALGAR	328.129	397.460	7.545	5.195	57.000	69.740
<b>Portugal Continental</b>	<b>4.641.103</b>	<b>5.030.317</b>	<b>105.127</b>	<b>768.746</b>	<b>161.500</b>	<b>1.035.373</b>

Para completar a avaliação potencial, é também apresentada na Estratégia para os Combustíveis Derivados de Resíduos a expectativa de consumo de CDR por diferentes tecnologias de valorização energética, como apresentado na Tabela 2.14 [19].

Tabela 2.14 - Expectativa de consumo de CDR, em 2013, por sistema de valorização energética

Unidades		Consumo potencial de CDR (t/ano)
Sector de Gestão de Resíduos	Incineração dedicada de CDR	350000
	Incineração dedicada de CDR (coincineração de lamas)	640000
Outros sectores de atividade económica	Sector industrial (cimento, cerâmica, papel)	635000
	Sector de produção de energia	100000
Total		1725000

Numa perspetiva a longo prazo mas com um âmbito mais generalista de gestão de resíduos, a E. Value publicou em 2012 um estudo que apresenta cenários para a gestão de resíduos urbanos de 2010 a 2050, sintetizados na Tabela 2.15 [36].

Tabela 2.15 - Cenários de produção e gestão de RU no período 2010 a 2050, com estimativas de cenário alto (C. Alto) e cenário baixo (C. Baixo) [36]

		2005	2010	2020	2030	2040	2050
<b>Produção de Resíduos Urbanos</b>	C. Baixo (kt)	4766	5369	4863	4372	4117	4047
	<i>Per capita (kg)</i>	457	509	460	422	410	425
	C. Alto (kt)	-	5352	4593	4246	4364	4525
	<i>Per capita (kg)</i>	-	507	422	378	378	385
<b>Deposição direta em aterro</b>	C. Baixo (kt)	2838	3180	1118	519	0	0
	(%)	60%	59%	23%	12%	0%	0%
	C. Alto (kt)	-	3141	785	216	0	0
	(%)	-	59%	17%	5%	0%	0%
<b>Recolha Seletiva de Materiais</b>	C. Baixo (kt)	-	481	924	1093	1235	1457
	(%)	-	9%	19%	25%	30%	36%
	C. Alto (kt)	-	481	873	1274	1527	1901
	(%)	-	9%	19%	30%	35%	42%
<b>Recolha Seletiva de Orgânicos</b>	C. Baixo (kt)	-	109	438	503	618	607
	(%)	-	2%	9%	12%	15%	15%
	C. Alto (kt)	-	109	413	488	655	679
	(%)	-	2%	9%	12%	15%	15%
<b>Tratamento Mecânico e Biológico</b>	C. Baixo (kt)	-	527	1313	1180	1029	607
	(%)	-	10%	27%	27%	25%	15%
	C. Alto (kt)	-	527	1240	1146	1091	905
	(%)	-	10%	27%	27%	25%	20%
<b>Valorização Energética</b>	C. Baixo (kt)	-	1072	1070	1077	1235	1376
	(%)	-	20%	22%	25%	30%	34%
	C. Alto (kt)	-	1094	1282	1121	1091	1041
	(%)	-	20%	28%	26%	25%	23%

Este estudo estima uma produção de 4 a 4,5 megatoneladas de resíduos urbanos em 2050, que terão como destino primordial a Recolha Seletiva de Materiais, com a valorização energética, o Tratamento Mecânico e Biológico e a recolha seletiva de orgânicos em segundo plano [36].

Após 2030, com o fim da deposição direta em aterro, a opção de valorização (energética, orgânica e multimaterial) têm um incremento significativo, com a valorização energética a perspetivar-se como vital nesta fase de transição. No mesmo estudo é também apresentado um incremento sustentado da Recolha Seletiva (tanto de materiais como de orgânicos), que terá necessariamente de aumentar devido aos baixos níveis nacionais comparados com os níveis da União Europeia (em 2009, a recolha seletiva em Portugal foi de 101 kg per capita e a média na EU 27 foi de 200 kg per capita), tornando-se a longo prazo a solução primordial para os resíduos [36].

Aos cenários de produção e gestão de resíduos, estão associados tratamentos biológicos (Compostagem e Digestão Anaeróbia) de duas origens (recolha seletiva e indiferenciada), e são gerados três grandes subprodutos ou *trade-offs*: os recicláveis (com origem na recolha seletiva, no Tratamento Mecânico-Biológico e valorização energética), os CDR (com origem na recolha seletiva e no Tratamento Mecânico-Biológico) e o Composto (com origem em Resíduos Sólidos Urbanos). Os cenários para os tratamentos biológicos associados e para os subprodutos são apresentados na Tabela 2.16 [36].

Tabela 2.16 - Cenários de tratamentos biológicos e subprodutos, no período 2020 a 2050, com estimativas de cenário alto (C. Alto) e cenário baixo (C. Baixo) [36]

		2020	2030	2040	2050
<b>Compostagem</b>	C. Baixo (kt)	230	264	325	319
	C. Alto (kt)	217	257	344	357
<b>Digestão Anaeróbia</b>	C. Baixo (kt)	208	238	293	288
	C. Alto (kt)	196	232	310	322
<b>Compostagem (Tratamento Mecânico-Biológico)</b>	C. Baixo (kt)	409	368	321	189
	C. Alto (kt)	387	357	340	282
<b>Digestão Anaeróbia (Tratamento Mecânico-Biológico)</b>	C. Baixo (kt)	904	812	708	418
	C. Alto (kt)	853	789	751	623
<b>Recicláveis</b>	C. Baixo (kt)	836	968	1079	1241
	C. Alto (kt)	793	1115	1320	1616
<b>CDR</b>	C. Baixo (kt)	888	846	788	596
	C. Alto (kt)	839	860	875	840
<b>Composto</b>	C. Baixo (kt)	193	195	206	170
	C. Alto (kt)	182	189	218	208

Tais cenários confirmam as conclusões anteriormente apresentadas que indicam um forte crescimento de resíduos que tem como destino a reciclagem, mas com elevada relevância da valorização energética nos próximos 20 anos.

### 2.2.5 – Caracterização física e química dos CDR

O CDR, como foi exposto em outros capítulos, é um combustível que, devido à sua origem variável, apresenta variações elevadas nas suas características físicas e químicas.

Antes de mais, é importante perceber quais são realmente as frações presentes nos CDR. Devido à sua origem nos resíduos urbanos e/ou resíduos industriais banais, os CDR podem conter diferentes frações presentes em diferentes percentagens no material, ainda que na literatura seja possível encontrar estimativas para as mesmas, como apresentado na Tabela 2.17 [37], [38].

Tabela 2.17 - Frações presentes em amostragens médias de CDR [37][38]

<b>Fração</b>	<b>Teor no CDR (%)</b>
<b>Papel/cartão</b>	40 – 55
<b>Material Orgânico</b>	5 – 20
<b>Plásticos</b>	5 – 20
<b>Madeira e derivados</b>	2 – 5
<b>Material Têxtil</b>	5 – 15
<b>Outros</b>	5 – 20

Posto isto, é deduzível que, por exemplo, a percentagem de humidade está intrinsecamente ligada a frações orgânicas, mas também à recolha dos resíduos e à sua exposição às intempéries. A densidade do CDR também está intimamente ligada às diferentes frações que o constituem, não sendo homogénea devido à presença de frações com diferentes densidades. O Poder Calorífico também é influenciado pelas diferentes frações presentes no combustível, sendo maior quanto maior for, por exemplo, as frações de têxteis, cartão/papel e madeira. O teor em cloro está também intrinsecamente dependente das frações constituintes do CDR, por exemplo, aumentando com uma maior fração de plásticos.

Na Tabela 8.1, incluída no capítulo em anexo “Fontes de contaminação de cloro nos CDR”, são apresentadas as diferentes fontes de cloro nos CDR, estudo executado pela AVE – Gestão Ambiental e Valorização Energética com vista à diminuição do teor em cloretos neste combustível.

A Organização Europeia dos Combustíveis Sólidos Recuperados apresenta intervalos de valores para as características base dos CDR, através da avaliação destes combustíveis nos estados membros da EU. Tal estudo confirma, por exemplo, o maior poder calorífico inferior e o maior teor cloro em CDR Industrial em comparação com CDR Urbano [39]:

O tamanho e forma das partículas constituintes dos CDR, à semelhança das outras características físicas, são também altamente heterogéneas. Em 2006, realizou-se um estudo que utilizou dois métodos distintos, um de peneiração e um outro método de Análise da Imagem da Partícula (*PIAM – Particile Image Analysis Method*), que podem ser observados na Figura 2.41.

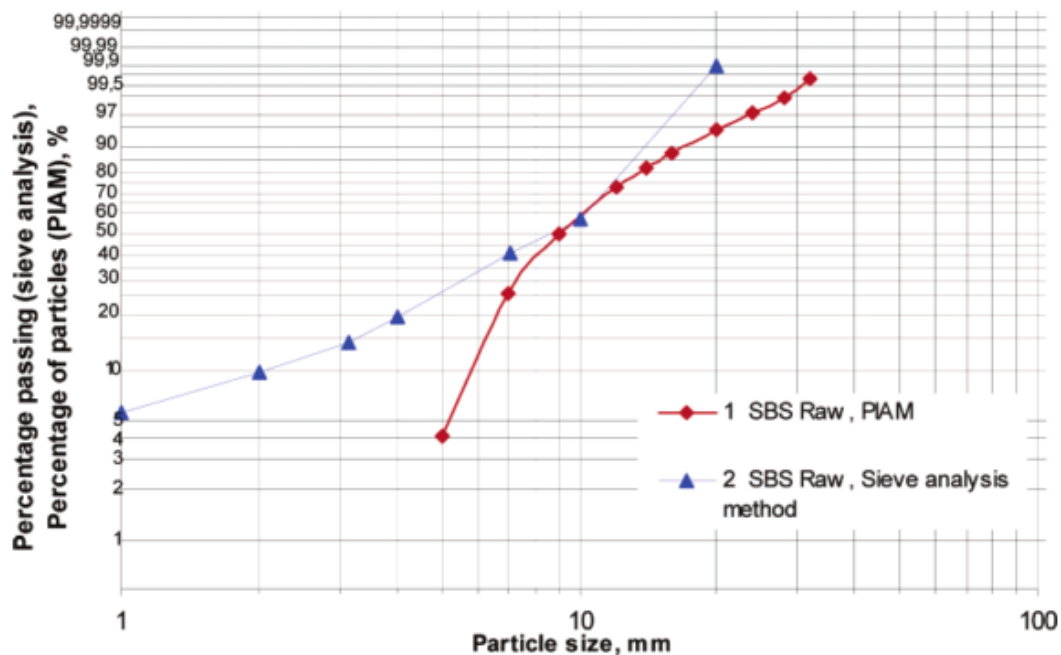


Figura 2.41 - Análise da Imagem da Partícula (PIAM – Particle Image Analysis Method) de CDR [37]

Sublinhe-se que o autor do estudo considera que o PIAM é o método mais adequado a este estudo, devido a heterogeneidade do material. Posto isto, ainda que estes valores não possam ser extrapolados para todos os CDR, é possível observar que as partículas de CDR possuem uma grande amplitude de diâmetros e/ou formas, o que prejudica a sua pulverização enquanto combustível.

Esta variação de tamanho e forma das partículas irá afetar a aerodinâmica das mesmas quando pulverizadas em incineradoras ou em instalações de coprocessamento. Quanto maiores as partículas menor será a sua velocidade de sedimentação, acontecendo o inverso a partículas menores, o que afetará, por consequência, a forma e comprimento da chama e a trajetória das partículas dos combustíveis pulverizadas pelo queimador [37].

É também importante refletir sobre a volatilização do combustível: devido às suas características, aquando da combustão de CDR, a energia libertada via volatilização é semelhante à perda de massa. De sublinhar também que a maior parte do carbono presente nos CDR é libertada em conjunto com os voláteis, devido a natureza orgânica do mesmo. O mesmo é verificado para o hidrogénio. Quanto ao nitrogénio, grande parte do mesmo é convertido nas cinzas do CDR, o que é importante na formação e redução de NO<sub>x</sub> [38].

### 2.2.6 – Transporte e armazenamento de CDR

Relativamente ao transporte, este deve ser realizado cumprindo as leis do estado português, em camiões ou meios de transporte equivalentes que permitam o transporte do CDR. O CDR deve ser coberto e protegido, com o objetivo de não só não ser exposto as condições climáticas, como também para não expor as populações a este tipo de combustível. É aconselhável a existência de procedimentos pré-definidos, nomeadamente do percurso do meio de transporte

escolhido no interior do centro fabril, de descarga, manuseamento e armazenamento do CDR [40].

Nas zonas de descarga de combustível, devem existir instalações de filtros de ar e de captura de gases para minimizar os impactos aquando da descarga [41].

Quanto ao armazenamento do CDR na instalação de coprocessamento, este deve ser armazenado em silos ou baias. Tal é necessário essencialmente para manter as características do CDR constantes, como por exemplo a humidade, mas é também importante para minimizar os impactos visuais e odoríferos [24].

Ainda relativamente ao armazenamento, é importante que este seja realizado sobre apertadas condições de segurança, nomeadamente de emergência contra incêndios, uma vez que poderá ocorrer autoignição do combustível. Tal acontece devido à fração orgânica biodegradável presente que, através de reações microbiológicas exotérmicas, provoca um aumento de temperatura até 60-75°C no interior das pilhas de combustível, potenciando o processo de auto-oxidação e provocando então a ignição do combustível. A manutenção destes espaços deve também ser realizada com elevada segurança, uma vez que trabalhos comuns como a soldura e corte, trabalhos de reparação elétricos e até qualquer outra exposição ao ar destes espaços poderá acarretar problemáticas devido à qualidade do ar e à presença de material inflamável [42].

Relativamente ao transporte no interior da instalação de coprocessamento, este pode ocorrer através de transporte mecânico ou pneumático, mediante as necessidades da instalação e os sistemas instalados, mas é relevante aferir a necessidade de adaptação devido a características específicas do combustível alternativo, nomeadamente de corrosão e de necessidade de higienização [40].

Quando à dosagem e alimentação ao sistema de transporte, poderá ser de várias tipos, desde que otimizada para diferentes combustíveis e para minimizar os encravamentos dos mesmos no sistema. Por exemplo, é possível utilizar para dosagem sistemas de tremonhas ou um sistema em parafuso e para a alimentação um sistema de tela transportadora ou outro método semelhante [24].

## 2.3 – Coprocessamento de CDR na produção de Cimento

### 2.3.1 – Contexto do coprocessamento de combustíveis Alternativos

A convenção de Basileia definiu em 2011 o coprocessamento como o uso de combustíveis alternativos e/ou matérias-primas alternativas com o objetivo da recuperação energética e/ou material [43]. O coprocessamento é não só vantajoso na perspectiva ecológica da valorização de resíduos, como também na perspectiva da indústria cimenteira, que pode assim reduzir os custos de produção.

O Gabinete Europeu para a Prevenção e o Controlo Integrado da Poluição identificou em 2010 as principais vantagens do coprocessamento de resíduos na produção de cimento, na perspectiva da valorização dos resíduos [24]:

- Temperaturas máximas de aproximadamente 2000°C nos fornos rotativos (Temperatura da chama dos queimadores principais);
- Tempo de residência até 8 segundos e temperaturas superiores a 1200°C para os gases nos fornos rotativos;
- Temperatura do material na zona de sinterização superior a 1450°C;
- Atmosfera oxidante no forno rotativo;
- Tempo de residência no pré-calcinador superior a 2 segundos, com temperaturas superiores a 850°C;
- Temperatura no valor de 850°C das farinhas do pré-calcinador;
- Destruição de poluentes orgânicos devido às altas temperaturas e longos tempos de residência;
- Condições uniformes de *burnout* para flutuações de alimentação devido às altas temperaturas e longos tempos de residência;
- Sorção de componentes gasosos, como o Cloreto de Hidrogénio (HCl), Dióxido de Enxofre (SO<sub>2</sub>) e o Fluoreto de Hidrogénio (HF), nos reagentes alcalinos;
- Alta capacidade de retenção de metais pesados;
- Curto tempo de residência dos gases de exaustão, o que reduz a exposição dos mesmos às temperaturas precursoras de dioxinas e furanos;
- Incorporação no clínquer das cinzas dos resíduos coprocessados;
- Ausência de resíduos secundários, uma vez que todo o material é incorporado na matriz do clínquer, com exceção feita aos fornos possuidores de *bypass*;
- Incorporação dos metais pesados não voláteis na matriz do clínquer.

É também importante tomar em consideração alguns fatores não diretamente relacionados com o processo para viabilizar o coprocessamento, tendo a Holcim definido em 2006 princípios para esta atividade, identificados na Tabela 2.18.

Tabela 2.18 - Princípios gerais do coprocessamento na produção de cimento [44]

I	<p><b>O coprocessamento respeita a hierarquia dos resíduos:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• O coprocessamento não deve impedir os esforços pela redução na geração dos resíduos, que não devem ser usados nos fornos de cimento se houver alternativas de reciclagem económica e ambientalmente mais adequadas;</li> <li>• O coprocessamento deve ser encarado como parte integrante da gestão de resíduos, na medida em que proporciona uma opção de recuperação positiva do ponto de vista ambiental;</li> <li>• O coprocessamento está inserido nos padrões estabelecidos por relevantes acordos internacionais sobre o meio ambiente, como os estabelecidos nas Convenções de Basileia e Estocolmo.</li> </ul>
II	<p><b>Emissões adicionais e impactos negativos sobre a saúde humana devem ser evitados:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Deve-se impedir, ou manter no nível mínimo absoluto, os efeitos negativos da poluição do ambiente e os riscos para a saúde humana;</li> <li>• Em termos estatísticos, os níveis de emissão não devem ser mais altos que os da produção de cimento com combustível tradicional.</li> </ul>
III	<p><b>A qualidade do cimento produzido não deve sofrer alteração:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• O clínquer, o cimento e o betão não devem conter teores excessivos de metais pesados;</li> <li>• O cimento não deve trazer qualquer impacto negativo para o meio ambiente, conforme demonstrado nos testes de lixiviação;</li> <li>• A quantidade do cimento deve permitir reciclagem até o final da sua vida útil.</li> </ul>
IV	<p><b>As empresas envolvidas no coprocessamento devem ser qualificadas:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Devem ter registos positivos quanto a segurança e meio ambiente, e fornecer informações relevantes ao público e às autoridades competentes;</li> <li>• Devem dispor de pessoal, processos e sistemas que demonstrem compromisso com a segurança, a proteção do meio ambiente e a saúde;</li> <li>• Devem assegurar que todos os requisitos estão de acordo com as leis, regras e regulamentos específicos;</li> <li>• Devem ser capazes de controlar as entradas no sistema e os parâmetros exidos para o coprocessamento eficaz de resíduos;</li> <li>• Devem manter boas relações com o público e outros envolvidos no processo de gestão de resíduos, a nível local, nacional e internacional.</li> </ul>
V	<p><b>A implementação do coprocessamento deve estar de acordo com as características do país:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• As exigências e necessidades específicas de cada país devem estar refletidas nos regulamentos e procedimentos;</li> <li>• Uma implementação gradual permite que se desenvolva a capacidade exigida e se estabeleçam os acordos institucionais;</li> <li>• A introdução do coprocessamento deve ser feita em harmonia com outros processos na área de gerenciamento de resíduos de um país.</li> </ul>

Ainda assim, é importante sublinhar que nem todos os resíduos podem e devem ser coprocessados na indústria do cimento, sendo exemplos resíduos nucleares, resíduos hospitalares perigosos ou resíduos urbanos não tratados [24]. Tal decisão deve ser tomada tendo por base as características químicas e físicas do resíduo, como é exemplo o fluxograma de decisão (Figura 2.42) utilizado para avaliar a viabilidade do coprocessamento de um resíduo na produção de cimento [45].

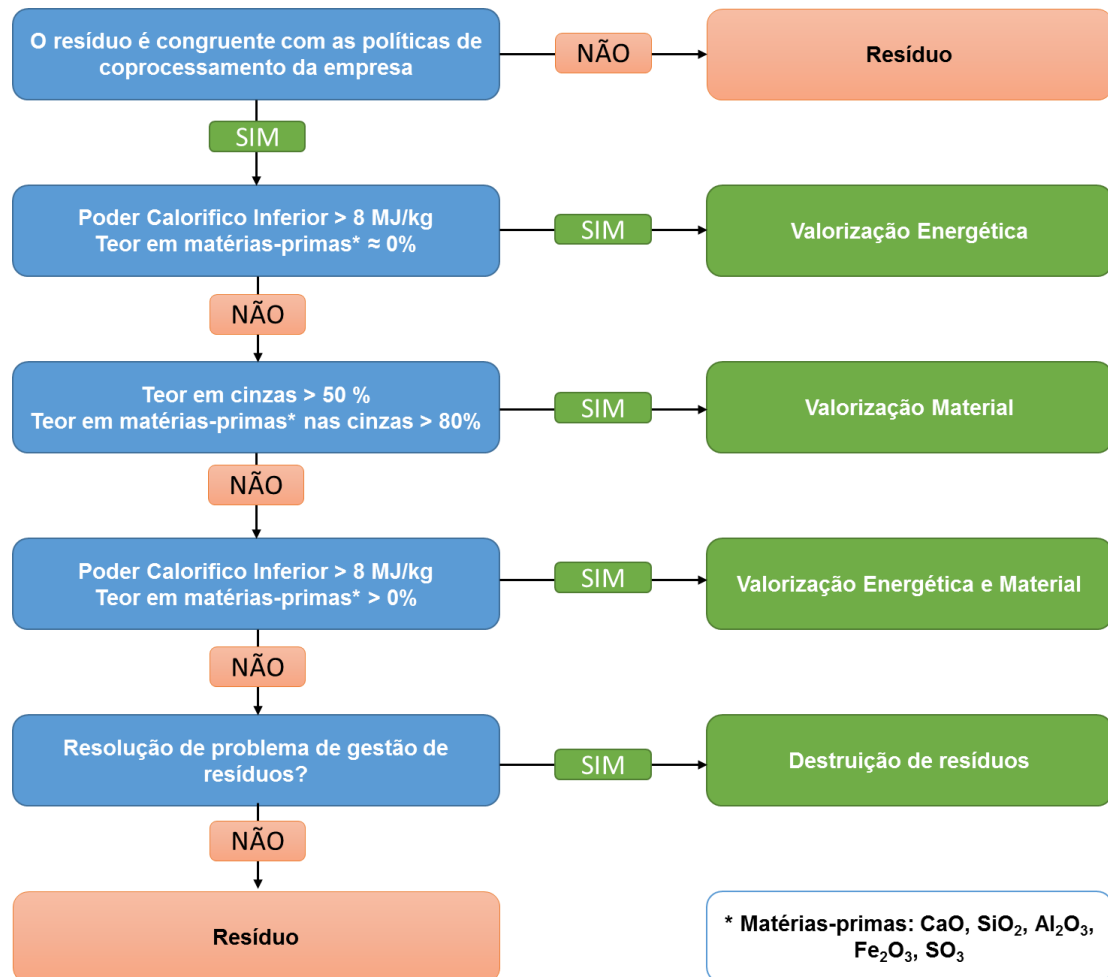


Figura 2.42 – Fluxograma de aceitação de resíduos [45]

Sintetizando, o coprocessamento é uma opção vantajosa tanto na perspetiva da gestão de resíduos, uma vez que permite a redução de material enviado para aterro e incineração, como também para a industria cimenteira, que reduz assim os seus gastos com combustíveis, uma vez que o crescente preço dos combustíveis fosseis inviabiliza o seu uso exclusivo no futuro, e também para a sociedade como um todo, uma vez que permite a redução da utilização de combustíveis não-renováveis e as emissões de gases de estufa, como é o caso do CO<sub>2</sub> [46].

Contudo, o coprocessamento poderá requerer algumas adaptações e considerações técnicas [24]:

- Ponto de Alimentação do Combustível Alternativo – Dependendo da configuração instalada, a alimentação do combustível poderá ser realizada no queimador principal, no

pré-calcinador ou em outro ponto instalado (como por exemplo, ainda que pouco comum, uma possível alimentação de combustível a meio do forno ou num queimador secundário na base da torre de ciclones) e deverá ter em conta a composição do combustível de modo a minimizar as emissões, a permitir uma combustão completa e a permitir uma incorporação total das cinzas no produto final. No entanto, é fundamental sublinhar que aquando do coprocessamento de resíduos, deverá ser utilizado um tempo de residência mínimo de 2 segundos e uma temperatura mínima de 850°C, com exceção de resíduos perigosos com teor de substâncias orgânicas halogenadas superior a 1 %, que deverão ser coprocessados com temperaturas mínimas de 1100 – 1200°C [47];

- Caso não seja possível suprimir as necessidades referidas de tempo de residência e temperatura, o coprocessamento de resíduos não se deve realizar durante as operações de arranque e paragem do forno;
- Queimador – Os queimadores utilizados poderão requerer substituição por um queimador multicanal que permita a queima de diferentes combustíveis simultaneamente;
- Pré-calcinador – Poderá ser necessário realizar alterações para garantir diferentes tempos de residência, como a instalação de uma câmara de combustão, caso não esteja presente, o que aumenta a descarbonatação, minimizando o ciclo dos voláteis e as incrustações no forno;
- Uma vez que a difusão de oxigénio limita mais a combustão de combustíveis alternativos do que a dos combustíveis fósseis e que existe usualmente uma tendência para uma estratificação dos gases no forno, nomeadamente de gases mais ricos em O<sub>2</sub> na parte superior do forno e gases mais ricos em CO<sub>2</sub> na parte inferior, poderá ser necessário instalar uma tecnologia de mistura de ar (Figura 2.43);

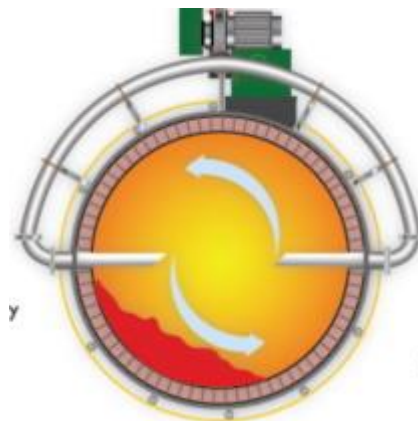


Figura 2.43 – Tecnologia de mistura de ar [48]

- Devido às diferentes características físicas dos combustíveis alternativos, nomeadamente a sua densidade e granulometria, poderá ser necessário a adição de tecnologia controladora do *swirl* da chama no queimador principal.

De igual importância é a reflexão sobre o diferente poder calorífico dos combustíveis alternativos: Enquanto o PCI do petcoque é da aproximadamente 8200 kcal/kg, o PCI dos combustíveis alternativos é normalmente inferior, como no caso do CDR, que normalmente se situa entre os 2000 e os 6000 kcal/kg. Consequentemente, a substituição térmica dos combustíveis fósseis terá que ser realizada através de um maior débito de alimentação dos combustíveis alternativos para manter as mesmas temperaturas [49].

Para terminar, é também necessário avaliar as alterações provocadas pela utilização de resíduos no sistema, nomeadamente nas seguintes áreas:

- Quais os incrementos no ciclo dos voláteis provenientes da utilização de resíduos, nomeadamente de cloro, alcalis ou enxofre;
- Qual o conteúdo mineral no resíduo e nas suas cinzas, uma vez que serão incluídos no produto final. Averiguar a necessidade de adaptação do material alimentado ao sistema;
- Qual o impacto dos resíduos nas emissões finais do processo.

### **2.3.2 – Efeito do Coprocessamento de CDR no processo de produção de cimento**

A utilização de CDR como combustível alternativo na produção de cimento, ainda que vantajosa economicamente, uma vez que poderá contribuir para uma substituição térmica no valor de 40%, sendo 10% conseguida no queimador principal [50] (ainda que a substituição térmica possa aumentar com o coprocessamento de outros combustíveis em simultâneo com o CDR), é precursora de problemas técnicos a discutir neste capítulo, nomeadamente: Distribuição de Calor deficiente, operação do pré-calcinador instável, agarramentos na câmara de fumos, obstrução nos ciclones e formação de anéis na junta de entrada do forno. Adicionalmente, a utilização de CDR poderá trazer alterações à composição do clínquer. Tal deve-se ao facto da produção de cimento ser afetada não só pela composição da matéria-prima, mas também pelas características físico-químicas dos combustíveis utilizados [3].

#### **Agarramentos na câmara de fumos, obstrução nos ciclones e formação de anéis**

Para ser possível analisar os agarramentos na câmara de fumos, a obstrução nos ciclones e a formação de anéis é necessário, antes de mais perceber a origem destes fenómenos. Estas deposições de material ocorrem devido ao ciclo de voláteis, onde alguns constituintes minoritários (enxofre, alcalis e cloro) se comportam como elementos voláteis. Ainda que estes fenómenos ocorram também sem utilização de CDR, os mesmos são agravados devido à alta percentagem de cloro presente nos mesmos, em comparação com outros combustíveis.

Os metais alcalinos  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  tem uma grande afinidade ao  $\text{SO}_3$ , o que proporciona, em clínquer rico em sulfatos, que os metais alcalinos estejam presentes, por exemplo na forma de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{O}_4$  ou  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ , afetando assim a reatividade do cimento. Adicionalmente, a recirculação dos voláteis dá-se em larga escala em sistemas sem *bypass*, podendo atingir níveis de 150-200% (em comparação com o adicionado ao sistema) de  $\text{K}_2\text{O}$ , 100-150% de  $\text{Na}_2\text{O}$  e 350-400% de sulfatos alcalinos, devido à volatilização em zonas mais

quentes do processo (forno) dos alcalis, do cloro e de alguns metais pesados, que de seguida se precipitam na farinha em zonas menos quentes, regressando ao forno incorporados na farinha e recomeçando o ciclo [11].

Alguns destes alcalis volatilizados no forno, zona de elevada temperatura, condensam posteriormente em zonas menos quentes, como na torre de ciclones, formando depósitos de material. Estes depósitos atraem as poeiras, formando depósitos cada vez maiores, o que em caso extremos poderá bloquear parcialmente o fluxo de material sólido e gasoso, o que torna importante sangrar os sulfatos do sistema.

No caso da adição de cloro, através de matérias-primas ou, como é caso do CDR, através de combustíveis, o ponto de ebulição dos sulfatos é reduzido, o que promove a formação de  $C_2S.CaSO_4$ , composto estável em temperaturas 900-1200°C e associado à formação de anéis no interior do forno e aos depósitos na torre de ciclones [3].

É também reportado em algumas fontes que, em casos onde existem torre de ciclones, no máximo 20% do cloro fornecido ao sistema é incluído no clínquer (ainda assim esta presença menor do cloro poderá contribuir para um betão com corrosão acelerada em casos extremos), contribuindo para uma recirculação de 400-500% do cloro, o que potencia o problema referido anteriormente de formação de agarramentos, fenómeno que poderá ocorrer aquando do coprocessamento de CDR com teor em cloretos a partir dos 0,2-0,5 %.

A avaliação da potencial formação de agarramentos pode ser realizada através da análise da concentração de Cl e  $SO_3$  farinha quente, como é observável na Figura 2.44, onde se apresenta as percentagens limite destas substâncias.

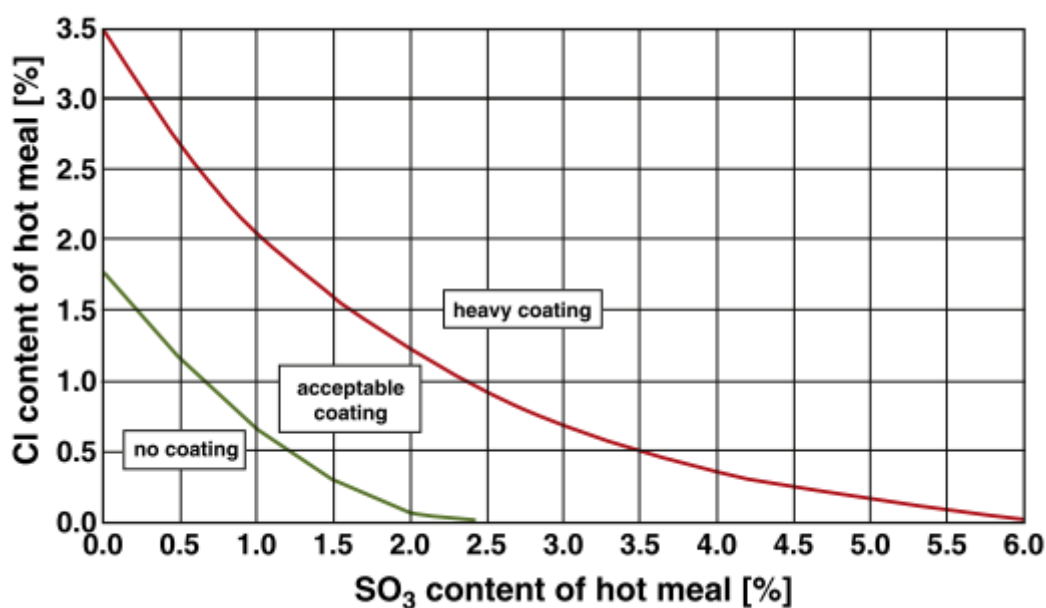


Figura 2.44 – Concentrações limite de Cl e  $SO_3$  na farinha quente [51]

Relativamente à origem do cloro presente no CDR, teorizasse que este possui duas proveniências principais: plásticos, principalmente PVC, fonte principal de cloro orgânico, e resíduos domésticos, fonte principal de cloro inorgânico (NaCl, KCl). A energia de ligação do primeiro é de 397 kJ/mol, sendo que para os segundos é respetivamente de 787 kJ/mol e 717 kJ/mol. Tal contribui para que o PVC, através de decomposição térmica e despolimerização, inicie a libertação de HCl entre os 200°C e os 360°C, estando quase completamente decomposto a 550°C, passo que a volatilização do NaCl e do KCl se dá a 800°C, apenas com uma parte sobre a forma de HCl, sendo que esta percentagem diminui com o aumento da temperatura devido ao aumento da constante de equilíbrio, o que contribui para os fenómenos de volatilização de cloro. No entanto, é importante sublinhar que a percentagem de cloro presente nas frações compostas por plásticos é superior ao existente em frações orgânicas [52].

### **Alterações na chama e distribuição de calor deficiente**

A distribuição de calor deficiente, combustão incompleta e condições instáveis no pré-calcinador são consequências que poderão advir da utilização de CDR [53].

Passo que no caso dos combustíveis tradicionais, as chamas atingem um perfil de temperaturas superior junto ao queimador, a chama do CDR, quando co-processado, apresenta um perfil de temperaturas mais baixo que a do petcoque junto do queimador, mas que aumenta ao longo do eixo da chama até uma certa distância do mesmo. Quanto ao petcoque, este é consumido junto à saída do queimador, com combustão quase completa, criando chamas curtas, sendo que no caso do CDR, a combustão se estende ao longo do forno para zonas mais distantes da saída do queimador, formando chamas longas, nunca atingindo combustão completa de todas as partículas, o que contribuirá para a incorporação de material proveniente do CDR no clínquer. Tal deve-se não só aos diferentes tamanhos das partículas do CDR como também aos seus diferentes voláteis quando comparados com os combustíveis tradicionais. Ainda assim, estes efeitos poderão ser minimizados através da adaptação do queimador ou através da implementação da tecnologia abordada no capítulo anterior [54].

O tamanho e forma das partículas constituintes dos CDR, como foi discutido anteriormente, também poderão afetar o desempenho deste combustível: Esta variação de tamanho e forma das partículas irá afetar a aerodinâmica das mesmas quando pulverizadas. Gregory Dunnu teorizou em 2010 que o Coeficiente de Resistência Aerodinâmica das partículas soltas de CDR é da ordem dos 0,6 aos 2, com uma média de 1,5 na região de escoamento laminar ( $500 < Re < 2 \times 10^5$ ), sendo este coeficiente afetado principalmente por 3 fatores: a transferência de massa devido à combustão (que potencia o espessamento da camada limite e reduz o coeficiente de resistência), ao gradiente de temperatura entre as partículas e o meio ambiente (que afeta as propriedades físicas do fluido) e as reações superficiais e volumétricas que ocorrem na partícula e na sua camada limite. Todos estes fatores contribuem para a alteração da velocidade de sedimentação, para o comprimento da chama e a para trajetória das partículas do combustível [37].

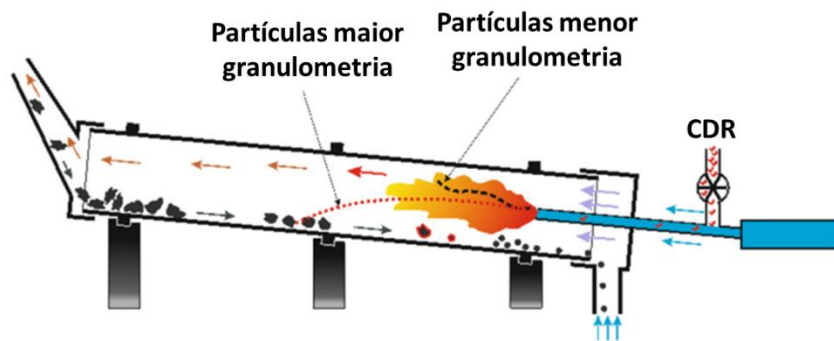


Figura 2.45 – Representação do comportamento no forno de partículas de CDR com diferentes granulometrias [55]

Adicionalmente, um tamanho ótimo de partículas de combustível é também relevante pois partículas excessivamente pequenas potencializam as emissões atmosféricas de partículas e partículas maiores e irregulares, de difícil combustão, potencializam a formação de cal livre e a flutuação do débito de combustível [51].

Relativamente à combustão de CDR no pré-calcinador, os problemas referidos anteriormente não são recorrentes devido às distintas e menos exigentes características da chama. Ainda assim, atendendo ao fato de os pré-calcinadores serem geralmente projetados para que exista uma atmosfera redutora que permita a redução de  $\text{NO}_x$  e que, quando do coprocessamento de CDR seja possível que exista uma combustão de baixa eficiência, poderá existir uma promoção de uma atmosfera redutora na cabeça do forno, aumentando a volatilização do enxofre [3].

### **Incorporação de cinzas dos CDR no Clínquer**

Aquando do coprocessamento de CDR na produção de cimento, as cinzas provenientes da combustão do CDR são depositadas no clínquer que dará origem ao cimento. É portanto importante averiguar se as cinzas do CDR não afetam a qualidade do produto final e se não provocam consequências ambientais [24].

Relativamente à fração orgânica, esta é em teoria totalmente destruída, devido às altas temperaturas do forno, pelo que não é incorporada no clínquer. Os problemas poderão surgir com as frações inorgânicas do CDR, como os metais, que poderão alterar a percentagem de metais no produto final, e plásticos, que sendo ricos em cloro, potencializam a corrosão do betão armado, acelerar a presa do cimento e incrementar a resistência inicial.

Considerando a caracterização obtida por G.Genon e E.Brizio em 2007 presente na Tabela 2.19, é mais facilmente aferível o real impacto da incorporação de CDR e das suas cinzas no clínquer.

Tabela 2.19 – Comparação das substâncias minoritárias presentes no CDR e nos combustíveis tradicionais [49]

	CDR		Carvão		Petcoque	
	Min (mg/MJ)	Max (mg/MJ)	Min (mg/MJ)	Max (mg/MJ)	Min (mg/MJ)	Max (mg/MJ)
<b>Sb</b> <i>Antimónio</i>	0,419	0,685	0,036	0,036	0,006	0,006
<b>As</b> <i>Arsénio</i>	0,042	0,410	0,018	0,355	0,014	0,014
<b>Cd</b> <i>Cádmio</i>	0,008	0,121	0,002	0,355	0,003	0,009
<b>Cr</b> <i>Crómio</i>	0,527	6,524	0,018	2,133	0,059	3,071
<b>Co</b> <i>Cobalto</i>	0,028	0,186	0,018	0,711	-	-
<b>Mn</b> <i>Manganês</i>	1,305	9,786	0,178	10,665	-	-
<b>Hg</b> <i>Mercúrio</i>	0,005	0,19	0,001	0,156	0,001	0,003
<b>Ni</b> <i>Níquel</i>	0,040	0,979	0,018	3,555	5,906	8,859
<b>Pb</b> <i>Chumbo</i>	1,165	7,316	0,036	10,665	0,071	2,953
<b>Cu</b> <i>Cobre</i>	2,097	12,396	0,178	2,133	-	-
<b>Sn</b> <i>Estanho</i>	0,186	1,282	0,355	0,355	-	-
<b>Tl</b> <i>Tálio</i>	0,001	0,023	0,036	0,036	0,001	0,089
<b>V</b> <i>Vanádio</i>	0,014	0,326	0,036	3,555	11,812	69,161
<b>Zn</b> <i>Zinco</i>	10,485	15,844	0,036	35,549	0,201	0,201

Como é observável, o CDR possui um conteúdo mais elevado em Antimónio, Mercúrio, Cádmio, Arsénico, Chumbo, Cobre, Crómio e Zinco do que o presente no petcoque.

É possível aferir o impacto de cada um destes elementos que se destacam no CDR no produto final [56][57]:

- **Antimónio (Sb)** – Considerado um semimetal, é comum a sua incorporação no clínquer, mas também se pode combinar com as poeiras do forno, não sendo conhecido o seu impacto no produto final;
- **Arsénico (As)** – Considerado um não-metal, este elemento pode tornar-se num composto volátil e incorporar as poeiras do forno ou incorporar diretamente o clínquer, devido ao excesso de CaO, às condições oxidantes e às altas temperaturas.  
Ainda que a consequência da sua incorporação no clínquer não seja conhecida, a sua emissão em forma de gás poderá ser problemática devido às suas características voláteis e tóxicas, que poderão prejudicar as populações próximas
- **Cádmio (Cd)** – Classificado como semimetal, uma grande percentagem deste elemento irá terminar nos ciclones, nos sistemas que os possuem, ou nas poeiras do forno. No primeiro caso, 74 a 88% do cádmio é incorporado no clínquer e no segundo 25 a 64%. Esta incorporação poderá aumentar o tempo de secagem e reduzir as forças compressivas do produto final. A presença em argamassas poderá também reduzir a força do material. A presença em cimentos e betões poderá potenciar a lixiviação. Tendo também uma natureza tóxica, é importante controlar as emissões deste elemento.
- **Crómio (Cr)** – Classificado como um metal, devido à sua baixa volatilidade, é normalmente incorporado no clínquer, ainda que seja possível a sua incorporação nas poeiras do forno.  
A presença deste elemento no produto final poderá estar ligada à resistência à compressão, sendo que a aumenta nas primeiras idades mas a diminui a 28 dias. Outras consequências são o aumento da temperatura de hidratação, o encolhimento da pasta a 24 horas e a diminuição da velocidade de hidratação nos primeiros dois dias.  
A sua toxicidade também pode se problemática, uma vez que a sua lixiviação poderá acontecer com relativa facilidade.
- **Mercúrio (Hg)** – Classificado como o metal, é um elemento volátil, pelo que estará essencialmente presente nas poeiras do forno e nas emissões gasosas do sistema, não sendo conhecidos os seus impactos no produto final.  
Ainda assim, é conhecida a hipótese da sua lixiviação caso se forme HgO, pelo que o seu impacto ambiental tem que ser tomado em consideração.
- **Chumbo (Pb)** – Classificado como um semimetal, este é um elemento altamente volátil, o que potencia a sua presença nas poeiras do forno e nas emissões do sistema, ainda que a sua incorporação no clínquer também seja comum.  
A presença deste elemento no clínquer, está ligada ao aumento do tempo de secagem, mas também ligado ao aumento das resistências a 28 dias.  
Como é também um elemento tóxico, o seu impacto ambiental também deve ser equacionado, ainda que a lixiviação deste não seja provável.
- **Cobre (Cu)** – Classificado como um metal, é um elemento volátil, pelo que normalmente se conjuga com as poeiras do forno.

No entanto, quando a sua incorporação no clínquer acontece, esta poderá provocar alterações no produto final, nomeadamente alteração na cor e nas propriedades de hidratação, nomeadamente no retardamento da velocidade e diminuição do calor libertado na mesma.

- **Zinco (Zn)** – Classificado como um metal, cerca de 10 a 20% deste elemento é volatilizado no forno, sendo incorporado nas poeiras do mesmo. Em sistemas onde as poeiras do forno são recirculadas, virtualmente todo o ZnO é retido no clínquer. Quando o zinco é capturado e recirculado nas poeiras do forno, é possível que este se deposite na torre de ciclones e/ou no forno, formando assim anéis. Além do mais, é também possível observar, aquando da presença de zinco no produto final, um aumento das resistências a 5 e 10 anos, uma diminuição das resistências nas primeiras idades, um decréscimo do encolhimento da pasta a 1 e 28 dias e uma possível mudança de cor no clínquer. Quando presente numa percentagem na ordem dos 0,01 a 0,2%, poderá potenciar um aumento do tempo de secagem, ainda que não afete profundamente as propriedades mecânicas.

Na Tabela 2.21, é possível observar de forma sucinta como os elementos em causa, bem como outros elementos que poderão estar presentes nos CDR em menor quantidade ou em outros combustíveis alternativos, podem afetar as propriedades do cimento aquando do aumento da sua concentração. A simbologia utilizada na Tabela 2.21 pode ser observada na Tabela 2.20.

*Tabela 2.20 - Simbologia da Tabela 2.21*

	<b>Simbologia</b>
<b>Aumento significativo</b>	↑↑
<b>Aumento moderado</b>	↑
<b>Diminuição significativa</b>	↓↓
<b>Diminuição moderada</b>	↓

Tabela 2.21 - Efeito do aumento de concentração dos elementos no cimento [56]

	Resistências < 28 dias	Resistências a 28 dias	Resistências > 28 dias	Tempo de Secagem	Calor de Hidratação	Retração	Demanda de água	Lixiviação
<b>Alcalis</b>	↑↑		↓↓	↓↑		↑		
<b>Antimônio</b>								
<b>Arsênio</b>								Sim
<b>Bário</b>		↑↑				↑	↓	
<b>Berílio</b>								
<b>Boro</b>								
<b>Bromo</b>								
<b>Cádmio</b>	↓	↓	↓	↓				Sim
<b>Carbono</b>								
<b>Cloro</b>								
<b>Crômio</b>	↓↑	↓↓		↓↓	↓↑	↑		
<b>Cobalto</b>	↓	↓	↓				↑	
<b>Cobre</b>				↓↓	↓↓			
<b>Flúor</b>		↓↑		↓↓				
<b>Chumbo</b>		↑		↓↓				Sim
<b>Lítio</b>								
<b>Magnésio</b>	↓	↓	↓					
<b>Manganês</b>	↓↑	↓↑	↓					
<b>Mercúrio</b>								Sim
<b>Molibdênio</b>		↓↑		↓				
<b>Níquel</b>	↑↑↓	↑↑	↑↑	↑				
<b>Nitrogênio</b>								
<b>Fósforo</b>	↓↓	↓↓	↓↓	↓↓	↓↓	↓		
<b>Rubídio</b>	↓	↓	↓			↑	↑	
<b>Estrôncio</b>	↓	↓	↓		↓	↑		
<b>Enxofre</b>	↓	↓	↓	↓↑				
<b>Tálio</b>								Sim
<b>Titânio</b>	↓↑		↑	↓			↑	
<b>Vanádio</b>		↓↓		↓			↑	
<b>Zinco</b>	↓↑	↓↑	↓↑	↓↓	↑↑	↓		
<b>Zircônio</b>	↑	↑	↑		↑		↓	

Para terminar, é ainda importante analisar a mistura de partículas de diferentes tamanhos provenientes de CDR no leito do forno. Tal análise tem por base o conhecimento prévio dos objetivos básicos da utilização do forno, nomeadamente a transferência de calor das paredes e gases do forno para as partículas de material no leito do forno e a mistura dessas mesmas partículas para potenciar as reações que produzem o clínquer, e da consequente dedução de que as partículas no exterior do leito estão diretamente ligadas a um isolamento das partículas no interior, influenciado assim o coeficiente de transferência de calor. Posto isto, Anders Nielsen avaliou o impacto da incorporação das maiores partículas de CDR no leito composto por menores

partículas de clínquer e a possibilidade de estas se manterem à superfície potenciando o efeito isolador, tendo concluído que a maioria das partículas se encontra abaixo da superfície do leito do forno após uma estadia de 30 segundos na superfície do mesmo. Ainda assim, comprovou que fatores como a presença de partículas com formas irregulares e/ou de baixa densidade, o baixa nível de leito e a baixa velocidade de rotação do forno poderão aumentar a permanência de partículas na superfície do leito. Contudo, esta permanência não apresenta ser, na prática, um problema, sendo até alguns destes fatores uma vantagem, como por exemplo o coprocessamento de partículas de formas irregulares, que permite um maior contacto com a fase gasosa, melhorando assim o processo de combustão [58].

### **2.3.3 – Efeito do Coprocessamento de CDR nas emissões atmosféricas**

Todo o processo de produção de cimento é sujeito a monitorização de emissões, não só de modo a verificar o cumprimento dos limites legais de emissões, como também de modo a aferir através dessas emissões variações no processo que possam ser prejudiciais ao mesmo. Para exemplificar a relevância do controlo das emissões, é teorizado que um centro de fabricação de cimento que produza 1 milhão de toneladas por ano de cimento possui emissões na ordem dos 1,5 biliões de metros cúbicos no mesmo período [56].

Para controlar as emissões, são recolhidos continuamente valores para as seguintes substâncias: Óxidos de Nitrogénio ( $\text{NO}_x$ ), Dióxido de Enxofre ( $\text{SO}_2$ ), Monóxido de Carbono (CO), Cloreto de Hidrogénio (HCl), Fluoreto de Hidrogénio (HF), Carbono Orgânico Total (COT) e Total de Partículas [59].

São também recolhidos periodicamente, usualmente semestralmente, valores para as emissões de metais pesados (Hg, Cl, Tl, Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni e V), bem como de Dibenzodioxinas Policloradas e Furanos (PCDD/Fs) [59].

Ainda que a composição e grandeza das emissões dependam das características e idiosincrasias de cada centro de produção, poderá generalizar-se os 3 fatores mais relevantes para as mesmas: A composição química das matérias-primas, as propriedades físicas e químicas dos combustíveis e as condições de operação do forno. Consequentemente, neste subcapítulo será analisado o impacto do co-processamento de CDR nas emissões gasosas de um centro de produção de cimento.

#### **Monóxido de Carbono (CO) e Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ )**

É vital controlar as emissões destas duas substâncias na indústria cimenteira, uma vez que o Dióxido de Carbono é um dos principais agentes responsáveis pelo efeito de estufa. Sendo a indústria cimenteira responsável por 5 % do  $\text{CO}_2$  emitido para a atmosfera, esta indústria está sobre forte controlo das agências ambientais [60].

O  $\text{CO}_2$  tem origem em dois componentes fundamentais da produção de cimento: a combustão dos combustíveis fósseis e a calcificação, que ocorre tipicamente no pré-calcinador, que contribuem sensivelmente com a mesma percentagem de  $\text{CO}_2$ . O CO é produzido durante a

combustão, quando os combustíveis não são totalmente consumidos devido a uma mistura insuficiente de combustível e oxigênio e/ou quando se dá uma rápida descida de temperatura local abaixo da temperatura de ignição [56].

Portanto, a formação destas duas substâncias está intimamente ligada aos tipos de combustíveis utilizados no processo, o que, por consequência, poderá ser potenciada pela utilização de CDR, especialmente pela supracitada incapacidade de se realizar uma combustão completa com os mesmos. Ainda assim, a literatura não é explícita sobre as emissões destas substâncias, ainda que os resultados existentes aparentem confirmar um aumento de emissões de CO e uma diminuição das emissões de CO<sub>2</sub> [49]. O estudo de J. Conesa realizado em 2011 nos centros de produção da CEMEX, Espanha aparentam confirmar esta conclusão [61].

### **Óxidos de Nitrogênio (NO<sub>x</sub>)**

Existem duas grandes implicações na emissão de NO<sub>x</sub> para a atmosfera: a combinação do NO<sub>2</sub> emitido (ainda que a maioria do NO<sub>x</sub> formado no forno seja NO, este é convertido em NO<sub>2</sub> na atmosfera) com a humidade na atmosfera para formar ácido nitroso e ácido nítrico, compostos primários nas chuvas ácidas, e a combinação de NO<sub>x</sub> com hidrocarbonetos na presença de radiação solar, que forma *smog* [56].

As formas mais comuns de Óxidos de Nitrogênio encontradas nas emissões de um centro de produção de cimento são o NO e o NO<sub>2</sub>. Tipicamente, cerca de 95% do NO<sub>x</sub> emitido é composto por NO, sendo o restante constituído essencialmente por NO<sub>2</sub> [56]. À semelhança do CO e do CO<sub>2</sub>, as emissões de NO<sub>x</sub> estão diretamente ligadas as condições de operação do forno, nomeadamente: Tipo de Combustível (e a sua composição em azoto), Débito de Combustível, quantidade de fluxo de ar, temperaturas na zona de chama e tipos de queimador [24].

Posto isto, existem 2 mecanismos primordiais que formam NO<sub>x</sub> no forno: NO<sub>x</sub> térmico, e NO<sub>x</sub> combustível [62]. O NO<sub>x</sub> térmico (maioritariamente NO) é a fonte maioritária de NO<sub>x</sub> no forno, sendo formado quando o azoto atmosférico presente no ar de combustão é oxidado na presença de temperaturas elevadas de, no mínimo, 1400°C, com grande parte desta substância a ser formada na zona de chama onde estas temperaturas são facilmente atingíveis. O NO<sub>x</sub> combustível é formado quando o azoto presente nos combustíveis é oxidado devido à combustão o que, por consequência, implica que desde que a temperatura seja superior à de ignição do combustível, existe formação de NO<sub>x</sub>. Como a quantidade de azoto presente nos combustíveis é muito inferior à presente no ar de combustão, a contribuição do NO<sub>x</sub> térmico é reduzida na zona de chama, sendo muito maior na zona do pré-calcinador, onde as temperaturas atingidas são muito inferiores e não potenciam a formação de NO<sub>x</sub> térmico [56].

Existem ainda duas fontes menores de NO<sub>x</sub>: o NO<sub>x</sub> precoce, que se dá através da fixação do azoto em zonas ricas de chama, de forma mais rápida que o NO<sub>x</sub> térmico, com suporte dos hidrocarbonetos do combustível [63], e o NO<sub>x</sub> proveniente do azoto presente nas matérias-primas. A formação de NO<sub>x</sub> é neste segundo caso muito semelhante ao anteriormente descrito para o NO<sub>x</sub> combustível, uma vez que se dá quando o azoto quimicamente ligado às matérias-

primas se liberta e oxida, o que ocorre a temperaturas no intervalo dos 300°C – 800 °C, sendo possível atingir níveis onde até 50% do azoto presente nas matérias-primas se transforma em NO<sub>x</sub> [56]. No entanto, esta fonte de NO<sub>x</sub> não costuma ser representativa uma vez que a presença de azoto nas matérias-primas costuma ser reduzida e, em caso contrário, poderá ser combatida através da utilização de matérias-primas alternativas de menor teor em azoto [24].

Posto isto, a influência dos combustíveis alternativos nas emissões de NO<sub>x</sub> são reduzidas, uma vez que a maioria desta substância tem origem no NO<sub>x</sub> termal. Ainda assim, como o CDR tem habitualmente teores de azoto baixos (0,3 a 0,5%) quando comparado com os combustíveis fósseis (1,5 a 2%) é possível que se potencia uma redução das emissões em NO<sub>x</sub>, essencialmente de origem NO<sub>x</sub> combustível, principalmente em sistemas onde existe um pré-calcinador instalado [24]. É também possível que exista uma redução das emissões de NO<sub>x</sub> de origem NO<sub>x</sub> termal, devido a uma diminuição de temperatura de chama, fenómeno muitas vezes observado em sistema que realizam coprocessamento de combustíveis alternativos [59].

Os estudos realizados são conclusivos: L. Tokheim conclui num estudo realizado em 2001 no centro de produção Norcem Brevik, Noruega, que existe um decréscimo nas emissões de NO<sub>x</sub> aquando da utilização de CDR [64]. E. Brizio obteve resultados que corroboram essa redução, num estudo realizado em 2008, em Piedmont, Itália [49].

### **Óxidos de Enxofre (SO<sub>x</sub>)**

O controlo das emissões de Óxidos de Enxofre para a atmosfera é de elevada importância, uma vez que quando estas substâncias são emitidas poderão ocorrer vários fenómenos negativos, sendo os mais relevantes a combinação do SO<sub>2</sub> com a humidade na atmosfera que resulta na formação de Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), um componente importante nas chuvas ácidas, e a permanência do SO<sub>x</sub> numa forma sólida, resultando na chamada deposição seca, que é constituída por pequenas partículas que poderão ser inaladas por seres humanos e animais, sendo prejudiciais para o sistema respiratório e potencialmente fatais [56].

As duas formas mais comuns de Óxidos de Enxofre na indústria do cimento são o Dióxido de Enxofre (SO<sub>2</sub>) e o Trióxido de Enxofre (SO<sub>3</sub>), sendo que no entanto, é comum que até 99% das emissões de SO<sub>x</sub> sejam na forma de SO<sub>2</sub> [56].

O SO<sub>2</sub> emitido na indústria cimenteira é produzido pela oxidação do enxofre que é introduzido no forno, tanto nos combustíveis como nas matérias-primas. No entanto, a quantidade de SO<sub>2</sub> emitida é altamente variável devido a vários fatores, nomeadamente as condições de operação do forno e a presença de outros elementos, como o cloro e os alcalis. Posto isto, ainda que quantidades significativas desta substância sejam emitidas para a atmosfera, a maioria do enxofre que é introduzido no forno possui diferentes destinos, nomeadamente a incorporação no clínquer, normalmente na forma de sulfatos alcalinos, ou a deposição no forno e/ou torre de ciclones na forma de depósitos e anéis, sendo estes os destinos de 50 a 90% do enxofre introduzido no forno [56].

Consequentemente, o teor em enxofre dos combustíveis utilizados é de elevada importância. Ainda assim, como no CDR mais comum o teor de enxofre (0,1 a 0,2%) é muito inferior que ao teor em enxofre dos combustíveis fósseis (3 a 5%), não é expectável que existam aumentos nas emissões de Óxidos de Enxofre devido ao coprocessamento de CDR, sendo possível até que exista uma redução das mesmas [24]. Os estudos realizados comprovam a conclusão supracitada, como o estudo de J. Conesa realizado em 2011 nos centros de produção da CEMEX, Espanha, que conclui que os valores de SO<sub>2</sub> diminuem com o aumento da percentagem de CDR coprocessada [61] e o estudo realizado por E. Brizio em 2008, em Piedmont, Itália, que conclui que as emissões de SO<sub>2</sub> não sofrem alterações devido à utilização de CDR [49].

### **Compostos Inorgânicos Voláteis (CIVs)**

A emissão Compostos Inorgânicos Voláteis, categoria composta por 2 grupos distintos, nomeadamente Ácidos (ex. HCl e HF) e Alcalinos (ex. NH<sub>3</sub>), exige também ponderação, principalmente devido à relação que se supõe existir entre os combustíveis alternativos e a síntese destas substâncias no sistema de produção de cimento. As emissões de Cloreto de Hidrogénio (HCl) e Fluoreto de Hidrogénio (HF), gases altamente corrosivos e de efeitos semelhantes no ambiente, poderão danificar estruturas metálicas e edifícios compostos de calcário, como também poderão tornar-se altamente tóxico para qualquer ser vivo em depósitos aquíferos onde se depositem. São também tóxicos quando em contacto com seres humanos. As emissões de Amónia (NH<sub>3</sub>) contribuem para um efeito de bruma/neblina nas regiões próximas aos centros de produção de cimento, reduzindo também a qualidade do ar e água [65].

A emissão de Cloreto de Hidrogénio e Fluoreto de Hidrogénio é recorrente primordialmente nas primeiras etapas do processo de cozedura do cimento, como por exemplo no topo do pré-calcinador, quando os compostos inorgânicos presentes nas matérias-primas ou nos combustíveis são volatilizados, respetivamente, por aquecimento ou por combustão, sendo apenas parcialmente oxidados [63].

A formação de HCl e HF no processo de produção de cimento está intimamente ligada à presença de cloro, quer nas matérias-primas como nos combustíveis [24]. Todavia, O cloro tem tendência a ser incorporado na matriz alcalina do clínquer ou, com maior frequência, a volatilizar e a manter-se no sistema, sendo reciclado e potenciado os problemas de operação discutidos anteriormente, não potenciado a formação destas substâncias em larga escala [24]. Os estudos realizados não comprovam um aumento de elevadas dimensões das emissões destas substâncias aquando da utilização de combustíveis alternativos com maiores teores em cloro, ainda que picos de emissões tenham sido observados aquando do coprocessamento de CDR [46], [49].

A formação de NH<sub>3</sub> está associada à pirolise do azoto existente nos combustíveis e nas matérias-primas. Em instalações com sistema de controlo de NO<sub>x</sub> por injeção de Amónia, o NH<sub>3</sub> que não reage pode também ser emitido para a atmosfera [66]. No entanto, devido ao baixo teor em azoto

nos combustíveis alternativos, o aumento das emissões de NH<sub>3</sub> não deverá ocorrer quando do coprocessamento CDR.

### **Total de Carbono Orgânico**

Os compostos orgânicos voláteis são substâncias que, quando emitidas, são potenciadoras de diferentes efeitos ambientais, como o ozono troposférico e o efeito de estufa, sendo também algumas delas tóxicas para os humanos [65].

Designa-se por Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) ou Total de Carbono Orgânico (COT) a soma de todas as substâncias orgânicas contidas no gás de exaustão. Estes podem ter origem nas matérias-primas (argilas, xistos, areias de fundição, etc.) ou nos combustíveis (Condições reductoras, alto teor em material orgânico) [63].

O COT tem origem no processo de aquecimento no pré-calcinador, entre os 400°C e 600°C, quando o carbono orgânico é parcialmente “queimado”, volatilizando e abandonando o sistema nos gases de exaustão. O COT está também intimamente associado à combustão incompleta. No entanto, as emissões de COT poderão ser minimizadas: modificando algumas condições de operação, através de condições estacionárias de operação, tempos de residência longos, elevadas temperaturas e excesso de oxigénio; modificando as entradas no sistema, nomeadamente a seleção de matérias-primas e combustíveis com menor propensão para formação de COVs [63].

Consequentemente, é relevante analisar o impacto do coprocessamento de CDR nas emissões de COT, uma vez que estes tendem a possuir um elevado teor em matéria orgânica.

Os estudos realizados são inconclusivos, estando intrinsecamente não só ligados aos combustíveis utilizados, mas também ao centro de produção onde são realizados: R. Oleniacz concluiu no estudo realizado na indústria cimenteira polaca em 2012 um aumento nas emissões de COT quando da utilização de CDR, mas nos centros de produção onde o estudo se realizou os picos de COT ocorreram também em circunstâncias onde nenhum combustível alternativo foi utilizado [59]; L. Tokheim conclui num estudo realizado em 2001 no centro de produção Norcem Brevik, Noruega, que poderá ocorrer um aumento significativo, mas controlável através de uma maior alimentação de ar, para potenciar uma combustão mais completa [64]; E. Brizio obteve resultados que corroboram o aumento referido, num estudo realizado em 2008, em Piedmont, Itália [49]; Ainda assim, M. Kara obteve resultados que contradizem as conclusões anteriores no seu estudo de 2012 realizado na Turquia, obtendo uma ligeira diminuição das emissões de COT paralelamente ao aumento progressivo da percentagem de CDR coprocessada [46].

### **Partículas**

A emissão de partículas, pequenos sólidos que se encontram em suspensão nos gases, também deverá ser monitorizada quando da utilização de alternativos, pois as substâncias constituintes destas partículas são variáveis, bem como os elementos que estas adsorvem, uma vez que a sua origem no sistema também é variável [67].

Ainda assim, nos sistemas atualmente instalados, com eficientes sistemas de filtração, não são teorizadas alterações nas emissões de partículas aquando da utilização de CDR [24], [46].

Não obstante, na literatura é recorrente a sugestão da instalação de filtros de mangas em detrimento dos electrofiltros aquando do coprocessamento de resíduos, não só por estes serem tipicamente mais eficientes, mas também para evitar problemáticas relativas a emissões de partículas em possíveis falhas elétricas [59].

### **Metais Pesados**

O impacto causado pelas emissões de metais pesados poderá ser composto por várias consequências, uma vez que muitas substâncias são incluídas neste grupo. No entanto, as maiores ameaças estão associadas as emissões de chumbo (associado a problemas no sistema nervoso, na medula óssea e nos rins), cádmio (associado a problemas renais), mercúrio (associado a problemas na síntese de proteínas e nos rins) e Arsénio (associado a problemas nos sistemas respiratórios, cardiovasculares e nervoso), ainda que outras espécies tenham também impactos nocivos [68].

Grande parte dos Metais Pesados presentes no forno, com origem no combustível e/ou nas matérias-primas, são retidos no clínquer e não geram emissões. Estes metais não-voláteis, como alguns dos metais semi-voláteis, são usualmente encontrados na matriz do clínquer, ainda que os últimos, onde se incluem por exemplo o chumbo, possam também ser incorporado nas partículas que são posteriormente retidas nos filtros [24].

Não obstante, a grande preocupação no controlo das emissões de metais pesados são os metais voláteis, como o mercúrio e o cádmio, também com origem nos combustíveis e matérias-primas, que tendem a vaporizar e a abandonar o sistema. Ainda que a emissão destas substâncias seja sobejamente conhecida, o controlo das mesmas ainda está subdesenvolvido. Atualmente, as tecnologias utilizadas são os filtros electrostáticos e os filtros de manga, sendo que se teoriza que estes apenas retêm, respetivamente, 25% e 50% do Mercúrio vaporizado no processo [24].

Consequentemente, as emissões de metais pesados, deverá estar diretamente relacionadas ao teor de metais pesados presente nos combustíveis utilizados, nomeadamente no caso do CDR [56]. Posto isto, o aumento das emissões de metais pesados resultante do coprocessamento do CDR dependerá totalmente da sua composição, sendo esta variável, não sendo simples retirar uma conclusão definitiva. Ainda assim, é comum observar aumentos nas emissões de alguns metais, como por exemplo de cádmio e, em maior abundância, de mercúrio, devido ao comum maior teor relativamente ao existente em combustíveis fósseis [59].

### **Dioxinas e Furanos (PCDD/F)**

As emissões de Dioxinas e Furanos estão entre as emissões que poderão limitar mais a utilização de combustíveis alternativos, uma vez que os seus impactos são de elevada importância, já que a ingestão destas substâncias é extremamente prejudicial para humanos e animais. A ingestão por parte Humana dá-se normalmente através do consumo dos animais, e

poderá resultar em irritação ocular, dermatite, perturbações gastrointestinais, danos nos rins e fígado e maior propensão para cancro [56].

As Dibenzodioxinas policloradas (PCDD) e os Dibenzofuranos Policlorados (PCDF) são hidrocarbonetos aromáticos halogenados, que são subprodutos da combustão abaixo de 400°C e de processos químicos na presença de cloro. Ainda que a sua origem não esteja totalmente identificada, os seus precursores poderão incluir o Policloreto de Vinila ((C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl)<sub>x</sub> - PVC) e o Cloreto de Sódio (NaCl) [56].

Consequentemente, a produção de PCDD/Fs está intimamente ligada a presença de cloro nos combustíveis e/ou nas matérias-primas utilizadas na produção de cimento. Ainda assim, a sua produção poderá ser reduzida através das altas temperaturas e longos tempos de residência típicos dos fornos de cimento ou pela limitação de orgânicos nas matérias-primas. No entanto, a sua produção também pode aumentar no pré-calcinador, uma vez que pode não atingir temperaturas e tempos de residência da mesma grandeza [24].

Todavia, nos estudos realizados, o coprocessamento de CDR, combustível com elevados teores em cloro, ou de outros combustíveis alternativos, não parece afetar grandemente as emissões de PCDD/Fs. Tal deve-se não só às capacidades supracitadas de atingir temperaturas e tempos de residência da ordem de grandeza necessária, como também à tendência do cloro de se associar a outras espécies (como por exemplo cálcio, potássio e sódio, formando CaCl<sub>2</sub>, KCl e NaCl) e a capacidade de reter estas emissões com filtros de alta eficiência (não só devido à tecnologia implementada, como também devido à elevada capacidade de absorção das partículas alcalinas de elevada área superficial específica geradas no filtro). Não obstante, o controlo dos níveis de cloro nos combustíveis utilizados e o controlo das temperaturas do sistema devem ser monitorizados para evitar estas emissões, sendo que com o aumento do coprocessamento a instalação de um *bypass* deve ser considerada [69].

## **3 – Caso de Estudo**

### **3.1 – Enquadramento**

Como foi descrito anteriormente nesta dissertação, o Centro de Produção de Alhandra encontrava-se no início da mesma a realizar a instalação da tecnologia necessária para realizar o coprocessamento de CDR nos queimadores principais de ambas as linhas de produção. Consequentemente, o caso de estudo apresentado propunha a realização de ensaios industriais com o objetivo de prever o impacto da queima de CDR no queimador principal no processo de produção, nas emissões atmosféricas e na qualidade do produto final.

Assim, os ensaios industriais foram planeados de forma a replicar do modo mais preciso possível o coprocessamento de CDR no queimador principal, pese embora o facto de, como a instalação da tecnologia necessária não estava concluída, os ensaios se terem realizado no pré-calcinador do forno 7. Tal implica que as conclusões terão necessariamente de ser adaptadas, pois não só a queima de CDR no pré-calcinador se dá numa fase diferente do processo do que no caso de esta se realizar no queimador principal, como também as condições de queima são diferentes, nomeadamente a temperatura e as características da chama.

É importante destacar que, como os ensaios decorreram no pré-calcinador, apenas foi possível realizar no âmbito destes ensaios industriais o coprocessamento de 2 combustíveis alternativos em simultâneo. Tal facto deve-se ao sistema que permite a alimentação de combustíveis alternativos ao pré-calcinador do forno 7 ser constituído de modo geral por: duas zonas de receção, o que permite a descarga de dois combustíveis alternativos de forma consecutiva, sendo também possível utilizar as mesmas como armazenamento temporário; três baias, o que permite o armazenamento individual de três combustíveis alternativos distintos; duas tremonhas de distribuição, o que permite a alimentação de até dois combustíveis alternativos em simultâneo ao pré-calcinador.

Para finalizar, destaca-se também a importância da entrega dos combustíveis alternativos, realizada por entidades externas ao CPA, não só por estas necessitarem de planeamento atempado devido à disponibilidade do mercado, como também pela capacidade máxima de cada entrega de uma carga entre as 20 e as 25 toneladas. Consequentemente, os ensaios que envolveram um mesmo combustível alternativo foram planeados para uma utilização de cerca de 40 toneladas de cada combustível, o que equivale a 2 cargas a receber de cada um deles, permitindo assim otimizar a receção e armazenamento dos mesmos.

### **3.2 – Ensaio Industriais no Centro de Produção de Alhandra**

Os 11 ensaios industriais planeados, realizados nos dias 19 a 24 de Maio de 2014 nas instalações do Centro de Produção de Alhandra, consistiram no coprocessamento de diferentes tipos de combustíveis alternativos e petcoque no pré-calcinador do Forno 7.

Além dos CDR Urbanos (ensaios 4, 5, 8 e 9) e dos CDR Industriais Banais (ensaios 2, 3, 10 e 11) que são o foco deste estudo, foram também utilizados os seguintes combustíveis alternativos no pré-calcinador:

- Pneus usados, uma vez que são não só o principal combustível alternativo utilizado na produção de cimento, o que permite um maior conhecimento sobre o seu impacto, como também permitem manter o nível de PCI mais adequado às necessidades da produção. Tais factos permitiram que os Pneus Usados fossem utilizados como o único combustível co-processado no ensaio 1, que permitiu a definição de um padrão para os restantes ensaios, e como combustível base para os restantes ensaios;
- Resíduos de Veículos em Fim de Vida, uma vez que é expectável que, num futuro próximo, devido à sua abundância, substituam os Pneus Usados como principal combustível alternativo e foi portanto importante estudar o seu impacto na produção de cimento, individualmente, o que se verificou nos ensaios 6 e 7, e em conjunto com os CDR, o que se verificou nos ensaios 8, 9, 10 e 11.

Os ensaios decorreram em ciclos de 10 horas, tempo considerado suficiente para se dar a estabilização do processo, com exceção feita ao ensaio 1, para definição de padrão, que teve a duração de 20 horas. Os ensaios tiveram também diferentes débitos de cada combustível alternativo utilizado, mantendo sempre como objetivo o coprocessamento de 4 t/h de combustíveis alternativos no pré-calcinador.

Os ensaios tiveram então planeado o débito de Combustíveis Alternativos no pré-calcinador apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Débitos de combustível e horários planejados para os ensaios industriais

		<b>Horário</b>	<b>Débito de Combustíveis ao pré-calcinador</b>
<b>19 de Maio</b>	<b>Ensaio 1</b>	00.00h – 20.00h	4 t/h Pneus Usados
<b>20 de Maio</b>	<b>Ensaio 2</b>	00.00h – 10.00h	2,5 t/h Pneus Usados + 1,5 t/h CDR Industrial
	<b>Ensaio 3</b>	10.00h – 20.00h	1,5 t/h Pneus Usados + 2,5 t/h CDR Industrial
<b>21 de Maio</b>	<b>Ensaio 4</b>	00.00h – 10.00h	2,5 t/h Pneus Usados + 1,5 t/h CDR Urbano
	<b>Ensaio 5</b>	10.00h – 20.00h	1,5 t/h Pneus Usados + 2,5 t/h CDR Urbano
<b>22 de Maio</b>	<b>Ensaio 6</b>	00.00h – 10.00h	2,5 t/h Pneus Usados + 1,5 t/h RVFV
	<b>Ensaio 7</b>	10.00h – 20.00h	1,5 t/h Pneus Usados + 2,5 t/h RVFV
<b>23 de Maio</b>	<b>Ensaio 8</b>	00.00h – 10.00h	2,5 t/h Pneus Usados + 1,5 t/h RVFV e CDR Urbano
	<b>Ensaio 9</b>	10.00h – 20.00h	1,5 t/h Pneus Usados + 2,5 t/h RVFV e CDR Urbano
<b>24 de Maio</b>	<b>Ensaio 10</b>	00.00h – 10.00h	2,5 t/h Pneus Usados + 1,5 t/h RVFV e CDR Industrial
	<b>Ensaio 11</b>	10.00h – 20.00h	1,5 t/h Pneus Usados + 2,5 t/h RVFV e CDR Industrial

Os produtores de cada combustível foram: A VALNOR SA para o CDR Urbano, a Ambitrena SA para o CDR Industrial e a Constantino Fernandes Oliveira & Filhos, SA para o RVFV. A mistura de CDR Urbano com o RVFV foi proveniente da VALNOR SA e a mistura de CDR Industrial com RVFV foi proveniente da Ambitrena SA.

Durante os ensaios, as emissões do forno 7 indicadas na Tabela 3.2 foram monitorizadas usando o sistema de controlo instalado.

Tabela 3.2 - Parâmetros monitorizados durante os ensaios industriais

Parâmetro	Unidades
HCl	mg/Nm <sup>3</sup>
CO	mg/Nm <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>
NH <sub>3</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>
COT	mg/Nm <sup>3</sup>
HF	mg/Nm <sup>3</sup>
Partículas	mg/Nm <sup>3</sup>
NO <sub>x</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>

Para monitorizar o impacto no processo, foi também necessário realizar testes a nível laboratorial. Resumidamente foram realizados os testes apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Análises laboratoriais realizadas no âmbito dos ensaios industriais

Amostra	Ensaio	Norma
<b>Clínquer</b>	Difração por Raio X	-
	Resistência à Compressão	-
	Resistência à Flexão	-
	Percentagem de Cal Livre	-
<b>Farinha ao Forno</b>	Difração por Raio X	-
	Fluorescência por Raio X	-
<b>Farinha Quente</b>	Difração por Raio X	-
	Fluorescência por Raio X	-
<b>Combustíveis Alternativos</b>	Poder Calorífico Inferior	EN 15400:2011
	Percentagem de Humidade	CEN-TS 15414-2:2010
	Densidade aparente	-
	Teor em Cloro	EN 15408:2011
	Teor em Cinzas	EN 15403:2011

Foi também necessário monitorizar algumas das variáveis do processo, apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Variáveis monitorizadas durante os ensaios industriais

<b>Variável</b>	<b>Unidade</b>
Ar primário central	m <sup>3</sup> /h
Ar primário rotacional	m <sup>3</sup> /h
Ar primário axial	m <sup>3</sup> /h
Caudal ar primário	m <sup>3</sup> /h
Débito Petcoque no Queimador Principal	t/h
Farinha ao Forno	t/h
Tiragem do Ventilador do Forno	r.p.m.
Temperatura da Farinha ao Forno no Ciclone 5	°C
Temperatura Gás no Ciclone 5	°C
Percentagem de Oxigénio na Torre de Ciclones	%
Percentagem de CO na Torre de Ciclones	%
Binário (motor)	%
Velocidade forno	r.p.m.
Temperatura do ar secundário - lado Rio	°C
Temperatura do ar secundário - lado Serra	°C
Temperatura Pré-Calcinador	°C
Débito de Farinhas Animais no Queimador Principal	t/h
Débito de Pneus Pré-Calcinador	t/h
Doseador combustível – Lado Serra	t/h
Débito de Petcoque no Pré-Calcinador	t/h

Por fim, foram também monitorizados os contadores do controlo de processo apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Contadores monitorizados durante os ensaios industriais

<b>Contador</b>	<b>Unidade</b>
Débito Petcoque no Queimador Principal	t/h
Débito Petcoque no Pré-Calcinador	t/h
Débito Alimentação ao Forno	t/h
Débito Farinhas Animais no Queimador Principal	t/h
Débito Combustíveis Alternativos no Pré-Calcinador	t/h
Débito de Água	m <sup>3</sup> /h
Débito de Amónia	m <sup>3</sup> /h

## 4 – Apresentação e análise de Resultados

Dando seguimento à metodologia apresentada no capítulo anterior, são apresentados e analisados neste capítulo os resultados dos ensaios industriais realizados no Centro de Produção de Alhandra.

### 4.1 – Caracterização dos Combustíveis Alternativos utilizados

Para contextualizar os resultados dos ensaios industriais, é necessário analisar primeiramente a informação e os resultados laboratoriais obtidos para os combustíveis alternativos utilizados. Esta informação é apresentada nas seguintes tabelas: CDR Urbano (Tabela 4.1) CDR Industrial (Tabela 4.2) Pneus Usados (Tabela 4.3) Chips de Pneus Usados (Tabela 4.4) Farinhas Animais (Tabela 4.5) RVFV (Tabela 4.6) mistura de CDR Urbano e RVFV (Tabela 4.7) e mistura de CDR Industrial e RVFV (Tabela 4.8).

Tabela 4.1 - Informação do CDR Urbano utilizado nos ensaios Industriais


	Designação	Combustível Derivado de Resíduo – CDR Urbano
	Humidade (%)	41,20
PCI b.s. (kcal/kg)	4832	
PCI t.q. (kcal/kg)	2841	
Cloro b.s. (%)	0,571	
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	185,00	
Cinzas b.s. (%)	18,2	
Azoto b.s. (%)	1,27	
Enxofre b.s. (%)	0,23	
Ensaio	4 e 5	

Tabela 4.2 - Informação do CDR Industrial utilizado nos ensaios Industriais

	Designação	Combustível Derivado de Resíduo – CDR Industrial
	Humidade (%)	14,53
PCI b.s. (kcal/kg)	5126	
PCI t.q. (kcal/kg)	4381	
Cloro b.s. (%)	0,481	
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	71,30	
Cinzas b.s. (%)	11,9	
Azoto b.s. (%)	1,57	
Enxofre b.s. (%)	0,23	
Ensaio	2 e 3	

Tabela 4.3 - Informação dos Pneus Usados utilizados nos ensaios Industriais


	Designação	Pneus Usados
	Humidade (%)	0,60
	PCI b.s. (kcal/kg)	7656
	PCI t.q. (kcal/kg)	7610
	Cloro b.s. (%)	0,158
	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	234,90
	Cinzas b.s. (%)	13,5
	Azoto b.s. (%)	0,55
	Enxofre b.s. (%)	1,70
	Ensaio	1, 2, 3, 6, 7, 8, 9, 10 e 11

Tabela 4.4 - Informação dos Chips de Pneus Usados utilizados nos ensaios Industriais

	Designação	Chips de Pneus Usados
	Humidade (%)	0,80
	PCI b.s. (kcal/kg)	7711
	PCI t.q. (kcal/kg)	7649
	Cloro b.s. (%)	0,195
	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	312,35
	Cinzas b.s. (%)	22,9
	Azoto b.s. (%)	0,53
	Enxofre b.s. (%)	1,67
	Ensaio	4 e 5

Tabela 4.5 - Informação das Farinhas Animais utilizadas nos ensaios Industriais

	Designação	Farinhas Animais
	Humidade (%)	3,30
	PCI b.s. (kcal/kg)	4703
	PCI t.q. (kcal/kg)	4548
	Cloro b.s. (%)	0,669
	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	-
	Cinzas b.s. (%)	16,9
	Azoto b.s. (%)	10,45
	Enxofre b.s. (%)	0,53
	Ensaio	5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11

Tabela 4.6 - Informação do RVFV utilizado nos ensaios Industriais



	Designação	Resíduos de Veículos em Fim de Vida - RVFV
	Humidade (%)	5,48
	PCI b.s. (kcal/kg)	5629
	PCI t.q. (kcal/kg)	5320
	Cloro b.s. (%)	0,573
	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	127,36
	Cinzas b.s. (%)	28,1
	Azoto b.s. (%)	1,51
	Enxofre b.s. (%)	0,64
	Ensaio	6 e 7

Tabela 4.7 - Informação da mistura de CDR Urbano e RVFV utilizada nos ensaios Industriais

	Designação	CDR Urbano e RVFV
	Humidade (%)	30,09
	PCI b.s. (kcal/kg)	4711
	PCI t.q. (kcal/kg)	3214
	Cloro b.s. (%)	0,769
	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	180,07
	Cinzas b.s. (%)	29,5
	Azoto b.s. (%)	1,34
	Enxofre b.s. (%)	0,29
	Ensaio	8 e 9

Tabela 4.8 - Informação da mistura de CDR Industrial e RVFV utilizada nos ensaios Industriais

	Designação	CDR Industrial e RVFV
	Humidade (%)	12,45
	PCI b.s. (kcal/kg)	5129
	PCI t.q. (kcal/kg)	4490
	Cloro b.s. (%)	0,346
	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	102,041
	Cinzas b.s. (%)	22,2
	Azoto b.s. (%)	0,92
	Enxofre b.s. (%)	0,12
	Ensaio	10 e 11

Relativamente à humidade dos combustíveis alternativos, é possível observar que, como expectável, a humidade do CDR Urbano é muito superior a humidade do CDR Industrial. Tal

deve-se precisamente à diferente origem dos resíduos, uma vez que os resíduos urbanos não só possuem por base frações com maior percentagem de humidade, como também são mais expostos às intempéries (Gráfico 4.1).

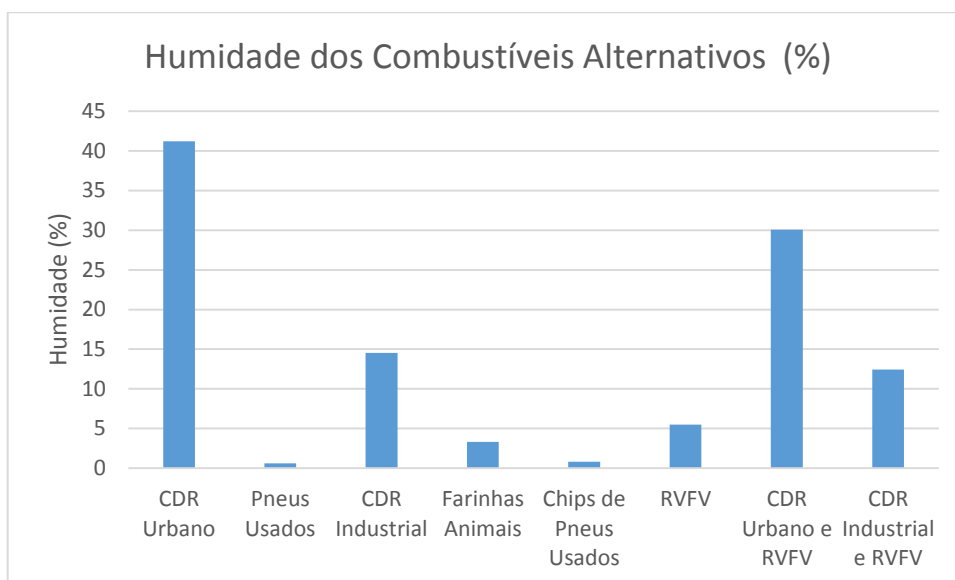


Gráfico 4.1 - Teor em Humidade dos Combustíveis Alternativos (%)

No que respeita às misturas de combustíveis, é relevante observar que comparando a humidade da mistura CDR Industrial/RVFV com os valores individuais de humidade do CDR Industrial e RVFV, a mistura aparenta ter uma proporção equilibrada entre os combustíveis. No entanto, comparando a mistura de CDR Urbano/RVFV com os valores individuais de humidade do CDR Urbano e RVFV, é possível aferir a possibilidade da mistura não ter uma proporção totalmente equilibrada entre os dois combustíveis (Gráfico 4.1).

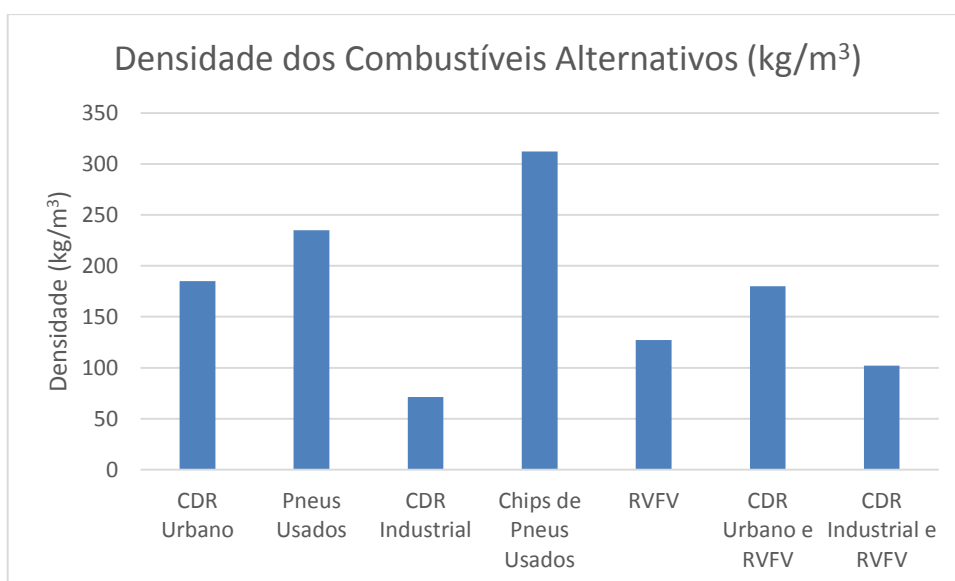


Gráfico 4.2 - Densidade dos Combustíveis Alternativos (kg/m³)

Relativamente às densidades apresentadas no Gráfico 4.2, é importante sublinhar que poderão não ser totalmente representativas, uma vez que a heterogeneidade dos combustíveis

alternativos torna complexa a obtenção de amostras representativas. No entanto, obtendo estes dados, é possível obter uma representação minimamente significativa das diferenças de densidade entre os combustíveis alternativos.

A densidade, como apresentado anteriormente, poderá ter um elevado impacto na utilização de combustíveis alternativos, nomeadamente, dificultando o transporte, o armazenamento e alimentação dos combustíveis aos queimadores. Tome-se como exemplo o caso do ensaio 3 onde, devido ao uso elevado de CDR Industrial, que apresenta uma densidade baixa comparativamente aos restantes combustíveis, existiram encravamentos na caída da balança distribuidora, impedindo a alimentação deste combustível ao pré-calcinador por 2 períodos de 2 horas, o que obrigou ao adiamento do ensaio. Ainda assim, nos restantes ensaios, a densidade não aparentou ter impactos significativos como neste caso específico.

A medição da densidade é também importante para aferir a real proporção de combustíveis presentes nas 2 misturas utilizadas: Comparando a densidade da mistura CDR Industrial/RVFV com a densidade individual do CDR Industrial e do RVFV, é possível fortalecer a aparente equidade destes combustíveis na mistura. No entanto, comparando a densidade da mistura CDR Urbano/RVFV com a densidade individual do CDR Urbano e do RVFV, é reforçada a hipótese aferida através da percentagem de humidade, isto é, que estava presente na mistura uma maior proporção de CDR Urbano.

É também possível observar que, como expectável, o CDR Urbano possui uma densidade maior do que o CDR Industrial, devido à maior percentagem de humidade, o que potencia uma maior compactação do material, bem como devido à sua composição em frações com densidades superiores.

Relativamente aos dois tipos de Pneus utilizados, é importante observar que, ainda que o material de origem seja em tudo semelhante, a diferente granulometria proporciona também uma diferente densidade, o que em conjunto, favorece a utilização de chips de pneus, ainda que tal implique maiores custos de produção do combustível.

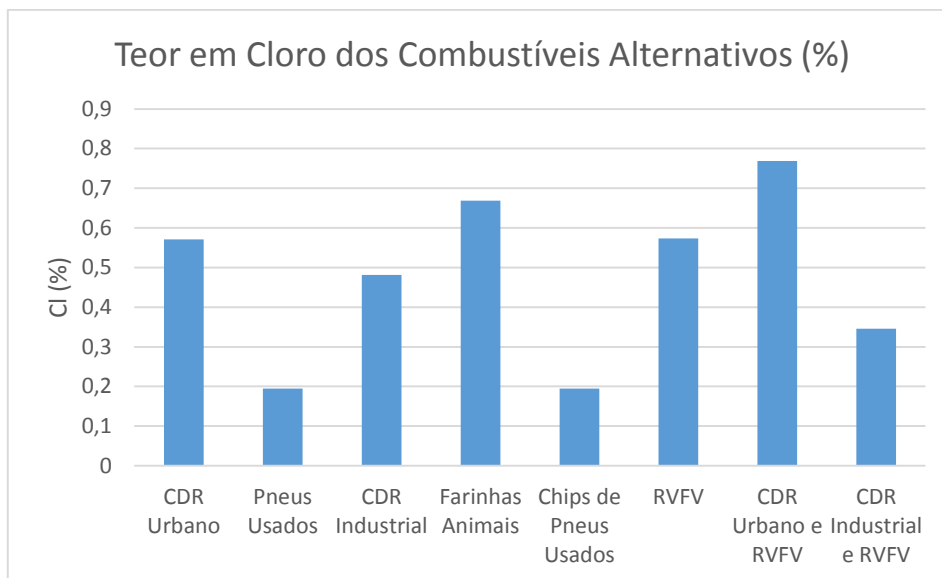


Gráfico 4.3 - Teor em Cloro dos Combustíveis Alternativos (%)

Relativamente ao teor em cloro dos combustíveis alternativos (Gráfico 4.3) é observável que os valores são congruentes com o expectável, destacando-se o facto de o CDR Industrial possuir uma menor teor em Cloretos que o CDR Urbano. Tal dever-se-á ao supracitado trabalho da AVE – Gestão Ambiental e Valorização Energética no âmbito da caracterização dos resíduos incorporados nos CDR com maior teor em cloro, com vista à separação dos mesmos do produto final, que tem vindo a ser aplicado nos CDR Industriais.

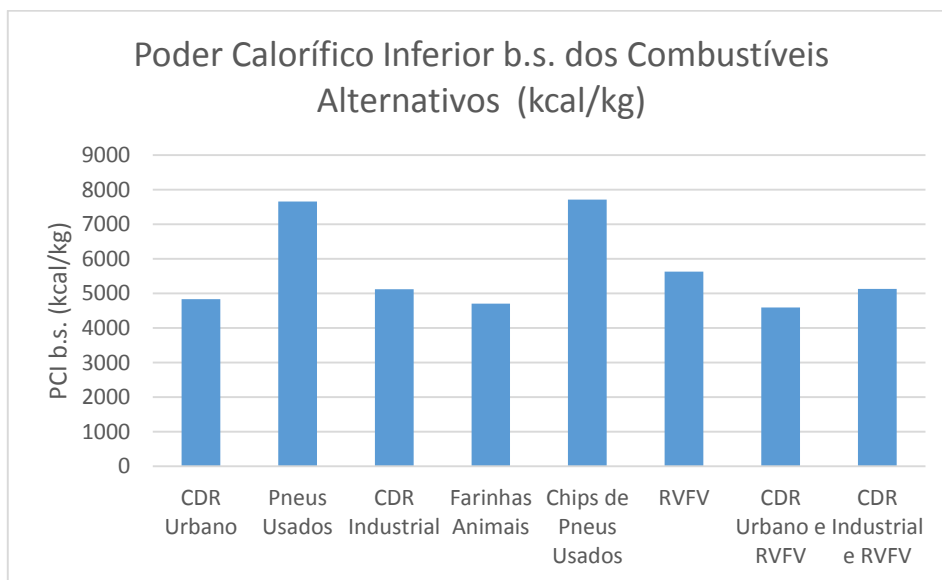


Gráfico 4.4 - Poder Calorífico Inferior b.s. dos Combustíveis Alternativos (kcal/kg)

Quando ao PCI (Gráfico 4.4), os combustíveis alternativos apresentam valores congruentes com o teorizado.

## 4.2 – Variáveis do Processo

Seguidamente, é importante observar as variáveis do processo ao longo dos ensaios industriais.

Na Tabela 4.9 é possível observar o débito dos diferentes combustíveis durante os ensaios industriais.

*Tabela 4.9 – Débitos de Combustíveis Alternativos e fósseis durante os ensaios industriais*

Ensaio	Queimador Principal		Pré-Calcinador			
	Petcoque (t/h)	Farinhas Animais (t/h)	Petcoque (t/h)	Pneus (t/h)	Combustível Alternativo em estudo (t/h)	
<b>Ensaio 1</b>	4,20	-	3,90	4,00	-	-
<b>Ensaio 2</b>	3,80	-	4,60	2,50	1,41	CDR Industrial
<b>Ensaio 3</b>	3,90	-	5,20	1,51	1,77	CDR Industrial
<b>Ensaio 4</b>	4,10	-	4,75	2,49	1,47	CDR Urbano
<b>Ensaio 5</b>	3,60	1,69	4,90	1,52	2,51	CDR Urbano
<b>Ensaio 6</b>	3,60	1,93	4,00	1,49	2,45	RVFV
<b>Ensaio 7</b>	3,30	1,92	3,80	2,46	1,51	RVFV
<b>Ensaio 8</b>	3,50	1,97	4,17	2,49	1,50	RVFV e CDR Urbano
<b>Ensaio 9</b>	3,50	1,92	4,70	1,50	2,47	RVFV e CDR Urbano
<b>Ensaio 10</b>	3,58	1,87	4,83	2,50	1,52	RVFV e CDR Industrial
<b>Ensaio 11</b>	3,20	1,69	4,80	1,51	2,48	RVFV e CDR Industrial

Durante os ensaios, devido às necessidades da fábrica, foi necessário utilizar Farinhas Animais no Queimador Principal. Tal facto é um bom exemplo de como o fornecimento de combustíveis alternativos por parte dos produtores às fábricas ainda possui problemáticas: o planeamento inicial incluía um consumo constante de farinhas animais, mas durante as semanas que precederam os ensaios as existências deste combustível não aparentavam ser suficientes. No entanto, durante os ensaios, o fluxo de entrada de Farinhas Animais no CPA aumentou e, devido à reduzida capacidade de armazenamento, tornou-se uma necessidade utilizar também este combustível.

Relativamente ao débito dos combustíveis no Queimador Principal, não existiram grandes desvios ao planeado inicialmente, tendo sido apenas necessário realizar ajustes no débito de petcoque a partir do Ensaio 5, devido à necessidade de utilizar Farinhas Animais.

Quanto ao débito dos combustíveis no Pré-Calcinador, também não existiram problemas de maior relativamente ao planeado, exceção feita ao problema referido anteriormente no ensaio 3 em que não foi possível atingir o débito de 2,5 t/h de CDR Industrial sem causar encravamentos na balança distribuidora.

É também importante sublinhar a notória variação dos débitos de petcoque no pré-calcinador, isto é, um maior débito de petcoque aquando dos ensaios de 2,5 t/h dos combustíveis alternativos em estudo, devido à necessidade de compensar o menor poder calorífico destes combustíveis relativamente aos Pneus Usados e mantendo assim o mais constante possível o calor fornecido no pré-calcinador.

Na **Error! Reference source not found.** é possível observar a contribuição térmica dos diferentes combustíveis, com destaque para as diferentes substituições térmicas mediante a utilização de combustíveis alternativos com diferentes PCI.

Ensaio	Queimador Principal			Pré-Calcinador				
	Petcoque (%)	Farinha Animal (%)	Total QP (%)	Petcoque (t/h)	Pneus (t/h)	Combustível Alternativo em estudo (t/h)		Total PC (%)
<b>Ensaio 1</b>	35,6	-	<b>35,6</b>	33,0	31,4	-	-	<b>64,4</b>
<b>Ensaio 2</b>	36,2	-	<b>36,2</b>	43,9	12,7	7,2	CDR Industrial	<b>63,8</b>
<b>Ensaio 3</b>	35,8	-	<b>35,8</b>	47,8	7,7	8,7	CDR Industrial	<b>64,2</b>
<b>Ensaio 4</b>	35,1	-	<b>35,1</b>	40,7	19,9	4,4	CDR Urbano	<b>64,9</b>
<b>Ensaio 5</b>	30,7	8,0	<b>38,7</b>	41,8	12,1	7,4	CDR Urbano	<b>61,3</b>
<b>Ensaio 6</b>	30,9	9,2	<b>40,1</b>	34,4	11,9	13,7	RVFV	<b>59,9</b>
<b>Ensaio 7</b>	28,9	9,3	<b>38,2</b>	33,3	20,0	8,6	RVFV	<b>61,8</b>
<b>Ensaio 8</b>	30,0	9,4	<b>39,4</b>	35,8	19,8	5,0	RVFV e CDR Urbano	<b>60,6</b>
<b>Ensaio 9</b>	30,1	9,2	<b>39,3</b>	40,4	12,0	8,3	RVFV e CDR Urbano	<b>60,7</b>
<b>Ensaio 10</b>	28,4	8,2	<b>36,6</b>	38,3	18,4	6,6	RVFV e CDR Industrial	<b>63,4</b>
<b>Ensaio 11</b>	27,4	8,0	<b>35,4</b>	41,0	12,0	11,6	RVFV e CDR Industrial	<b>64,6</b>

É observável que, como expectável, em ensaios que envolveram combustíveis alternativos com maior PCI foi possível atingir uma maior substituição térmica recorrendo aos mesmos.

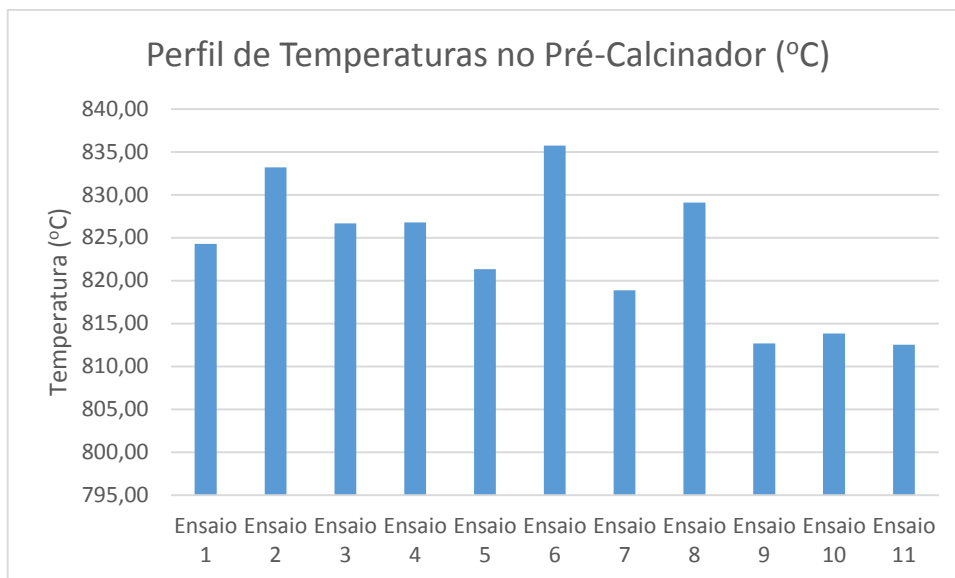


Gráfico 4.5 - Média de temperaturas no pré-calcinador durante os ensaios industriais (°C)

É possível verificar no Gráfico 4.5, que mesmo aumentando o débito de petcoque, em todos os ensaios onde o débito dos combustíveis em estudo é de 2,5 t/h, a temperatura no pré-calcinador é menor do que nos ensaios onde o débito dos combustíveis em estudo é de 1,5 t/h. Este é possivelmente um dos maiores obstáculos ao aumento da substituição térmica através de CDR, uma vez que o seu reduzido PCI implica ou um elevado débito, ou uma compensação utilizando combustíveis com maior PCI.

Tabela 4.10 – Variáveis principais monitorizadas durante os ensaios industriais

Ensaio	Alimentação do Forno (t/h)	Clínquer (t/h)	Água (m <sup>3</sup> /h)	Amónia (m <sup>3</sup> /h)
<b>Ensaio 1</b>	210,65	120,88	0,67	0,28
<b>Ensaio 2</b>	209,60	120,98	0,35	0,27
<b>Ensaio 3</b>	210,10	120,74	0,61	0,27
<b>Ensaio 4</b>	209,20	120,74	1,66	0,19
<b>Ensaio 5</b>	212,10	120,90	0,86	0,34
<b>Ensaio 6</b>	208,60	121,08	1,84	0,27
<b>Ensaio 7</b>	211,30	120,78	1,55	0,29
<b>Ensaio 8</b>	210,42	121,03	1,41	0,55
<b>Ensaio 9</b>	210,50	120,72	1,25	0,31
<b>Ensaio 10</b>	211,83	121,08	0,92	0,41
<b>Ensaio 11</b>	209,20	120,87	0,97	0,38

Na Tabela 4.10 é possível observar as restantes variáveis monitorizadas nos controladores. É observável que tanto a Farinha Alimentada ao Forno como o Clínquer produzido foram mantidos a valores contantes para permitir que os ensaios decorressem em condições semelhantes. São também relevantes as variações de Amónia, uma vez que a mesma poderá afetar as emissões de NO<sub>x</sub>, já que a Amónia é utilizada como agente redutor desta substância.

Tabela 4.11 - Variáveis monitorizadas durante os ensaios industriais

Ensaio	Ventilador Forno (r.p.m.)	Ar Primário (m <sup>3</sup> /h)	Farinha Ao forno (°C)	Gás Ciclone 5 (°C)
Ensaio 1	845,94	2973,51	900,61	842,68
Ensaio 2	846,03	2951,25	900,22	841,49
Ensaio 3	850,97	2871,03	892,07	848,98
Ensaio 4	853,38	2871,66	885,58	846,60
Ensaio 5	868,49	2843,70	887,78	836,38
Ensaio 6	872,26	2857,19	890,54	835,13
Ensaio 7	865,13	2697,85	894,76	835,57
Ensaio 8	871,65	2657,16	891,84	834,25
Ensaio 9	868,33	2602,31	883,36	852,78
Ensaio 10	867,06	2654,32	886,35	850,80
Ensaio 11	867,06	2605,26	879,23	860,83

Na Tabela 4.11 são observáveis as restantes variáveis relevantes para os ensaios: A ventilação do forno tem uma influência direta nas emissões de COT e CO e as temperaturas da farinha ao forno e do Gás do Ciclone 5 merecem atenção por teoricamente se poder verificar um aumento destas temperaturas aquando da utilização de combustíveis alternativos.

### 4.3 – Controlo das Emissões Atmosféricas

Após a análise das variáveis do processo e dos combustíveis utilizados, é então possível analisar neste capítulo as emissões atmosféricas dos ensaios industriais.

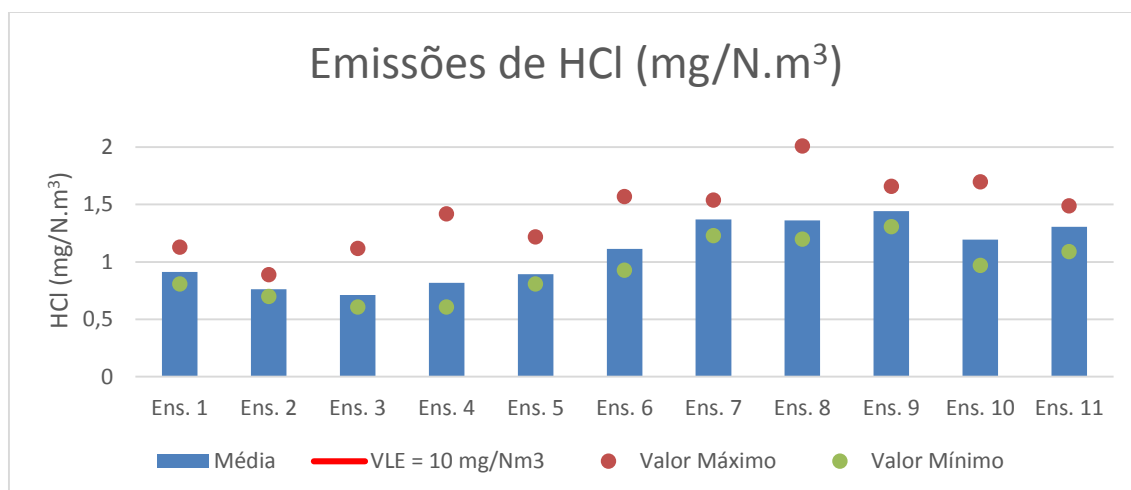


Gráfico 4.6 - Emissões de HCl (mg/N.m<sup>3</sup>)

Relativamente às emissões de HCl (Gráfico 4.6), é expectável que estas aumentem ligeiramente com a utilização de combustíveis com uma maior percentagem de cloro. Posto isto, é observável que existiram valores superiores a partir do ensaio 5, onde se iniciou o coprocessamento de Farinhas Animais, e nos ensaios que envolveram RVFV, ambos com o maior teor de cloro entre os combustíveis alternativos estudados, não atingindo no entanto valores próximos do VLE.

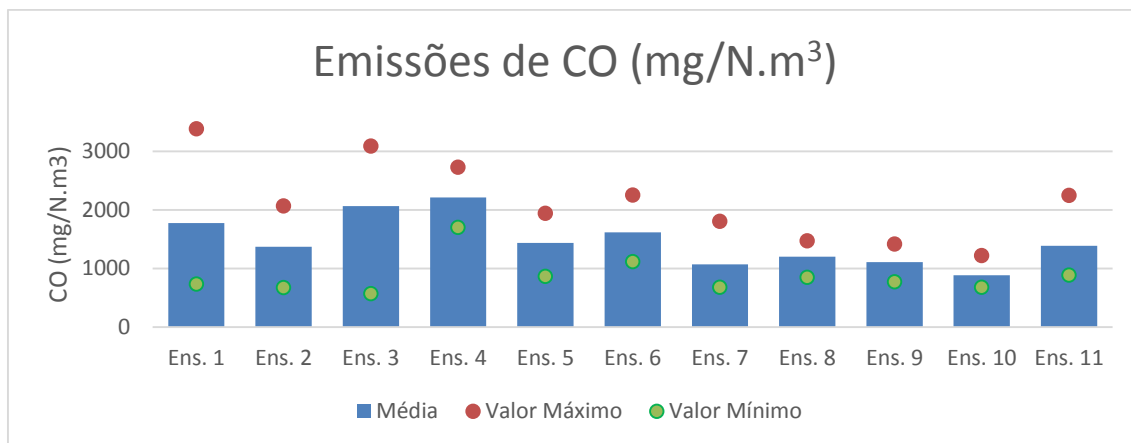


Gráfico 4.7 - Emissões de CO (mg/N.m<sup>3</sup>)

Relativamente às emissões de Monóxido de Carbono (Gráfico 4.7), seria expectável que existisse um aumento das mesmas com o uso dos combustíveis alternativos em estudo, especialmente para aqueles que potenciam a combustão incompleta. No entanto, tal aparenta apenas acontecer aquando do uso de CDR Industrial.

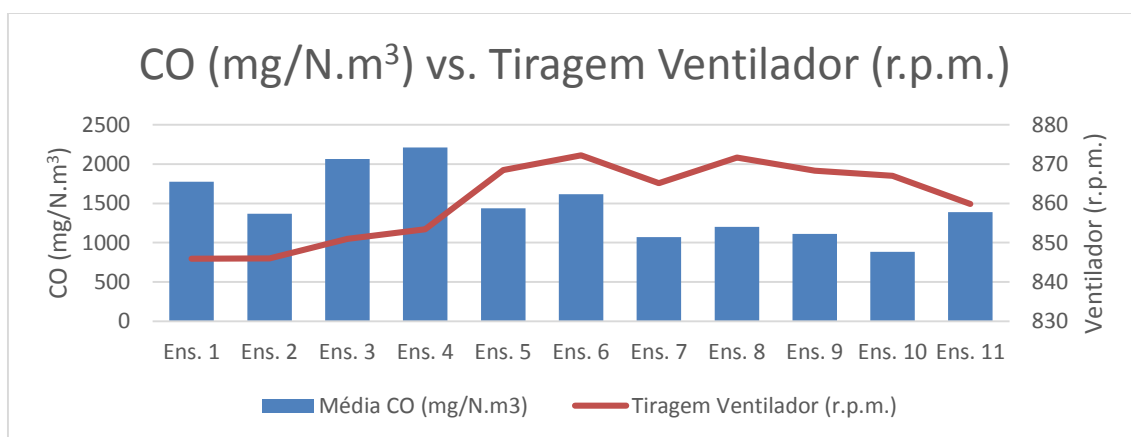


Gráfico 4.8 - Comparação das emissões de CO (mg/N.m<sup>3</sup>) e a tiragem do ventilador (r.p.m.)

Tal facto deve-se ao aumento da Tiragem do Ventilador do Forno, por opção dos responsáveis pelo controlo do processo. Observando o Gráfico 4.8, é possível extrapolar que, para manter os níveis de CO dentro da normalidade, foi necessário aumentar a Tiragem do Ventilador. Tome-se como exemplo os ensaios 4 e 5, onde foi utilizado CDR Urbano, onde é possível observar que foi necessário um aumento da Tiragem do Ventilador de 853,38 r.p.m. para 868,49 r.p.m. para se manter os valores de CO semelhantes ao do ensaio 1.

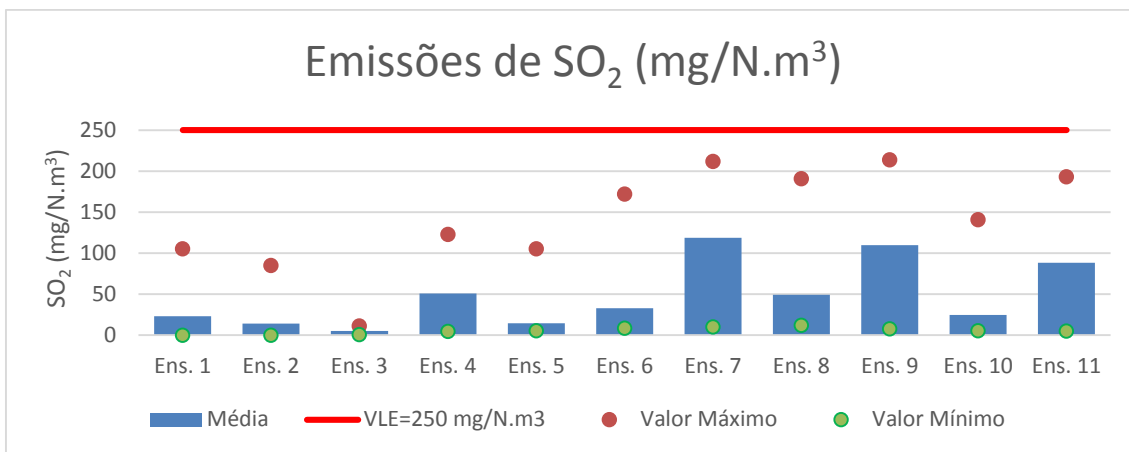


Gráfico 4.9 - Emissões de SO<sub>2</sub> (mg/N.m<sup>3</sup>)

Quanto às emissões de SO<sub>2</sub> (Gráfico 4.9) é observável que existe um aumento aquando da utilização de RFFV, sendo que tal poderia ser problemático caso o uso deste combustível fosse mais intensivo, uma vez que apenas com um débito de 2,5 t/h já foi atingido 46% do VLE. Relativamente à utilização de CDR, este aumento não é significativo, como era previsto.

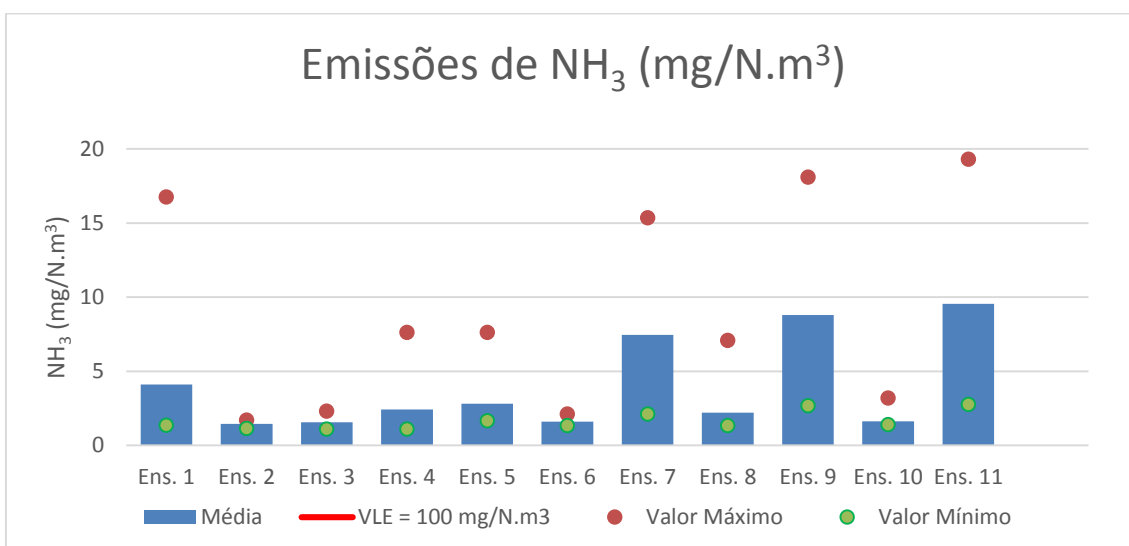


Gráfico 4.10 - Emissões de NH<sub>3</sub> (mg/N.m<sup>3</sup>)

À semelhança das emissões de SO<sub>2</sub>, as emissões de NH<sub>3</sub> (Gráfico 4.10) sofrem também aumentos quando existe um maior coprocessamento de RFFV, sendo que no entanto os valores mais altos estão ainda longe de atingir o VLE. As emissões nos ensaios que envolvem CDR são mais uma vez diminutas.

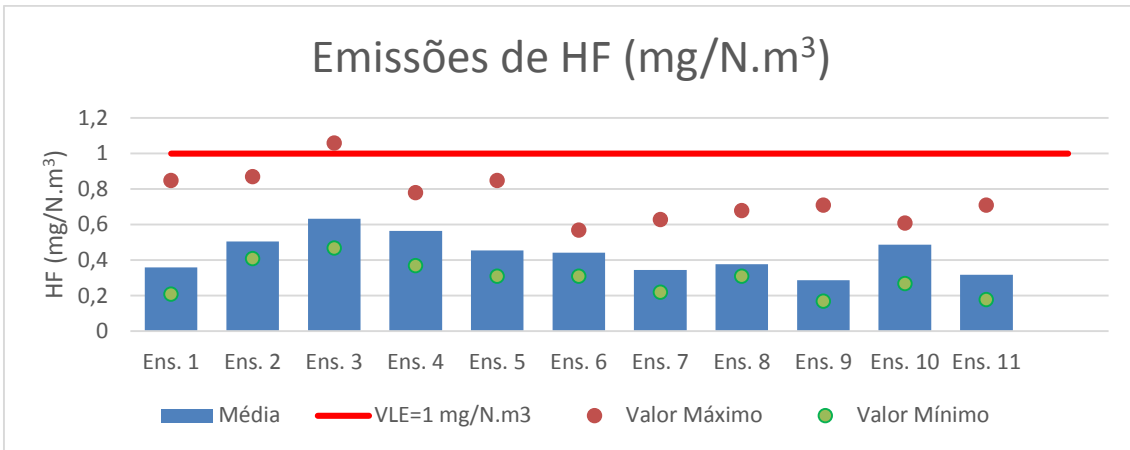


Gráfico 4.11 - Emissões de HF (mg/N.m<sup>3</sup>)

Quanto às emissões de HF (Gráfico 4.11), estas aparentam ser relativamente estáveis. No entanto é observável um pico nos ensaios onde o CDR Industrial foi utilizado.

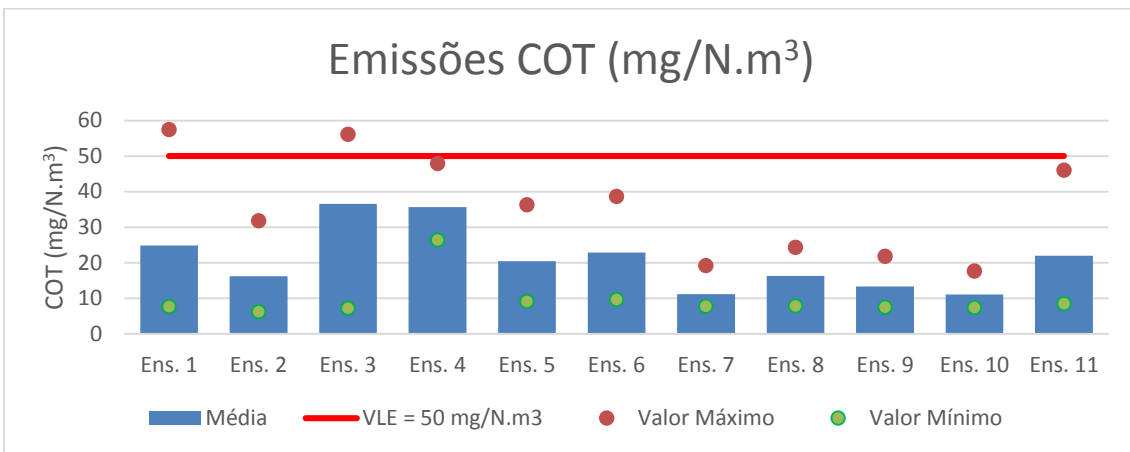


Gráfico 4.12 - Emissões de COT (mg/N.m<sup>3</sup>)

Relativamente às emissões de COT (Gráfico 4.12), era expectável que estas aumentassem com combustíveis com maior percentagem orgânica, mas aparentemente apenas existiram picos nos ensaios 3 e 4 onde, respetivamente, foram coprocessadas 2,5 t/h de CDR Industrial e 1,5 t/h de CDR Urbano.

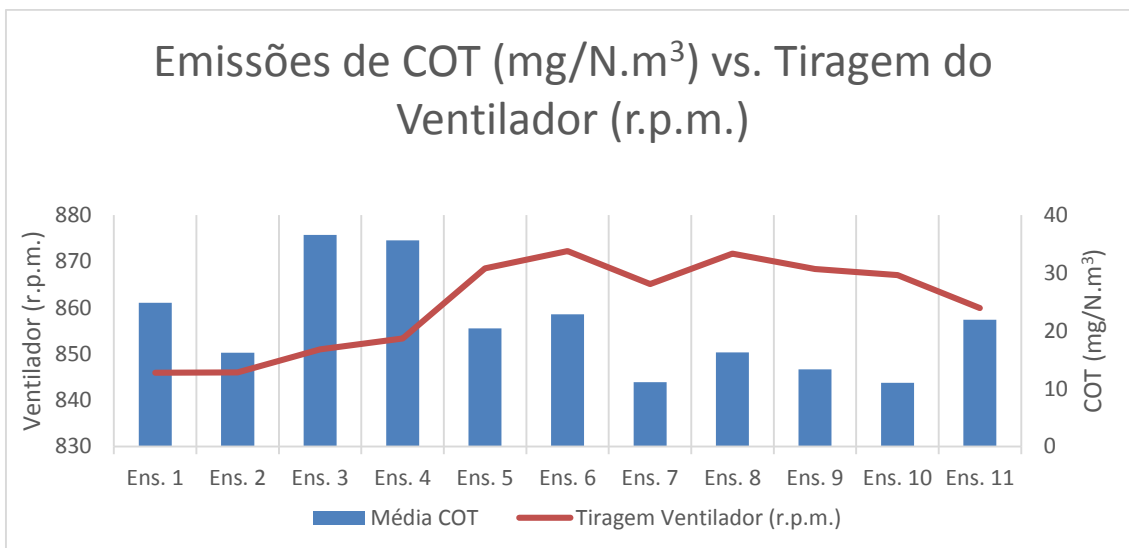


Gráfico 4.13 - Comparação das emissões de COT ( $\text{mg}/\text{N}.\text{m}^3$ ) com a Tiragem do Ventilador (r.p.m.)

No entanto, como no caso das emissões de CO, as emissões de COT são altamente influenciadas pela tiragem do Ventilador, uma vez que um aumento desta variável aumenta a atmosfera oxidante, ou seja, diminui a atmosfera redutora, o que implica uma diminuição das emissões de COT (Gráfico 4.13). Sendo assim, é possível extrapolar pela comparação das médias de emissões de COT com a Tiragem do Forno, que caso não tivesse existido um aumento desta variável, os ensaios com CDR com maior percentagem orgânica teriam causado um aumento significativo nas emissões de COT. De sublinhar que as emissões do ensaio 3 e 4 onde, respetivamente, foram coprocessadas 2,5 t/h de CDR Industrial e 1,5 t/h de CDR Urbano, são muito semelhantes pese embora o menor débito de CDR Urbano, o que aparenta corroborar que este combustível provocará potencialmente maior impacto nas emissões de COT do que o CDR Industrial, uma vez que a sua percentagem orgânica é necessariamente superior.

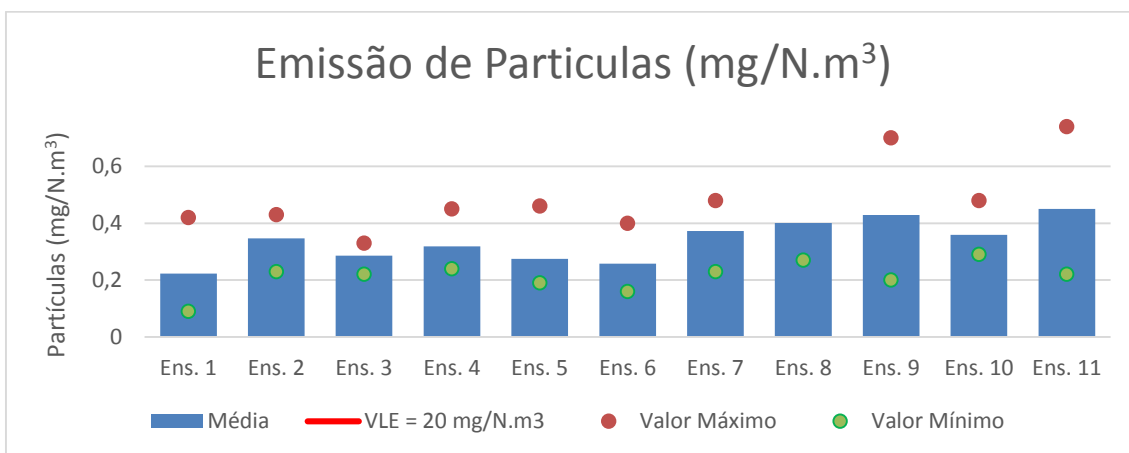


Gráfico 4.14 - Emissões de partículas ( $\text{mg}/\text{N}.\text{m}^3$ )

Como era expectável, as emissões de Partículas não sofrem nenhuma alteração significativa nos ensaios onde são utilizados os combustíveis em estudo (Gráfico 4.14).

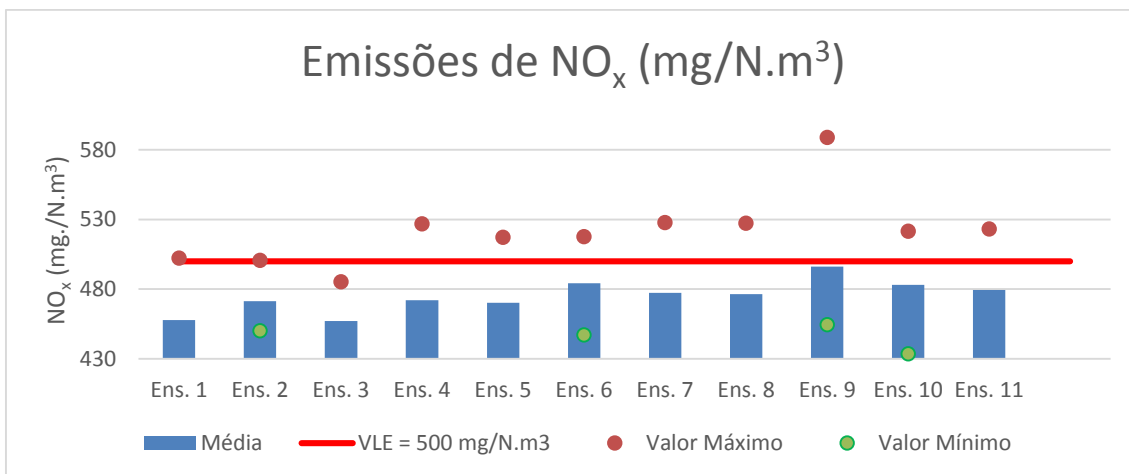


Gráfico 4.15 - Emissões de NO<sub>x</sub> (mg/N.m<sup>3</sup>)

Relativamente às emissões de NO<sub>x</sub> (Gráfico 4.15) não são observáveis alterações relevantes ao normal, tendo em conta o conhecimento prévio que estas emissões se encontram sempre, independentemente dos combustíveis, perto de atingir o VLE.

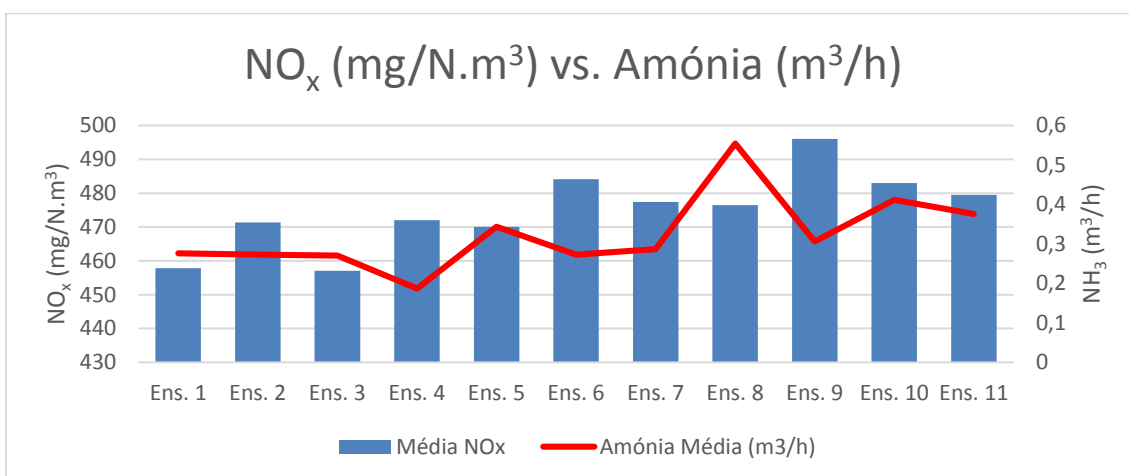


Gráfico 4.16 - Comparação das emissões de NO<sub>x</sub> (mg/N.m<sup>3</sup>) e a injeção de Amónia (m<sup>3</sup>/h)

No entanto, comparando as médias de emissão de NO<sub>x</sub> com a média de débito de Amónia (Gráfico 4.16), agente controlador destas emissões, é possível observar que foi necessário aumentar a quantidade de amónia fornecida ao sistema para controlar as mesmas.

#### 4.4 – Controlo da Qualidade do clínquer

De seguida, é também importante avaliar o impacto da utilização dos combustíveis alternativos em estudo no processo.

Antes de mais, é importante analisar a farinha inicialmente alimentada à torre de Ciclones:

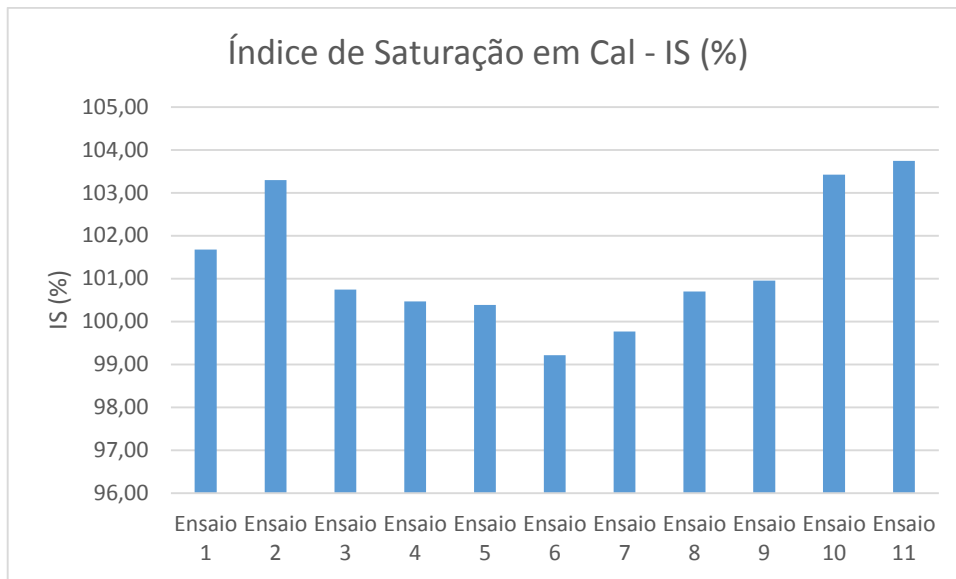


Gráfico 4.17 - Índice de Saturação em Cal (%)

O Índice de Saturação em Cal (Gráfico 4.17) situou-se, na maioria todos os ensaios, entre os valores pretendidos de 95% a 102%, exceção feita aos ensaios 2, 10 e 11 que excedem em 1 % o intervalo pretendido, o que poderá potenciar uma maior percentagem de cal livre e aumentar a resistência do produto final.

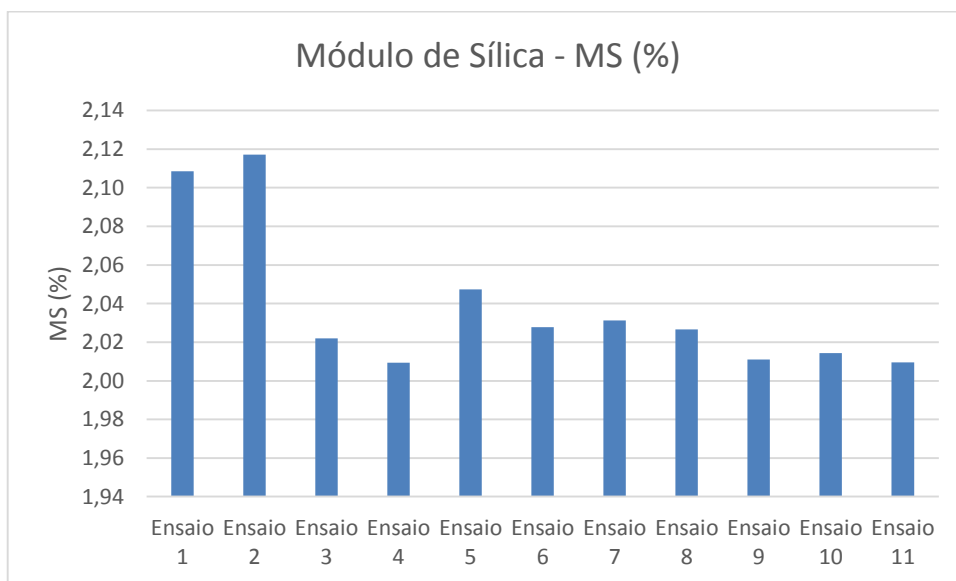


Gráfico 4.18 - Módulo de Sílica (%)

O Módulo de sílica (Gráfico 4.18) também se encontra próximo do intervalo pretendido de 2,15 a 2,6 %. De sublinhar apenas que os ensaios 3 a 11 possuem um MS um pouco baixo, o que poderá promover uma maior percentagem de fase líquida.

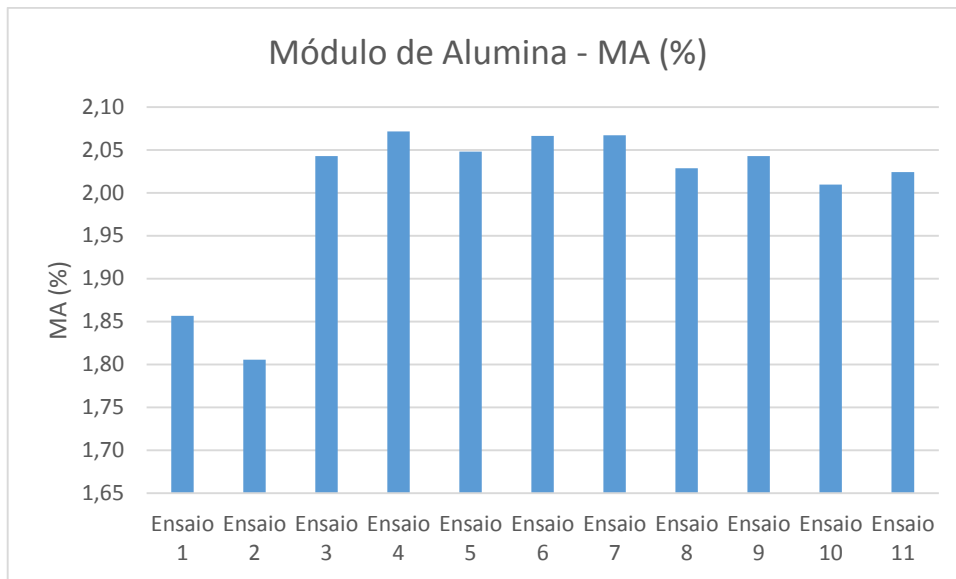


Gráfico 4.19 - Módulo de Alumina (%)

Relativamente ao Módulo de Alumina (Gráfico 4.19), o intervalo pretendido era de 1,5 a 1,9%. Observa-se que os ensaios 3 a 11 tiveram valores acima do intervalo pretendido, o que poderá diminuir a quantidade de fase líquida e aumentar a proporção de  $C_3A$  relativamente ao  $C_4AF$ .

É também necessário analisar os valores obtidos na análise química realizada ao clínquer:

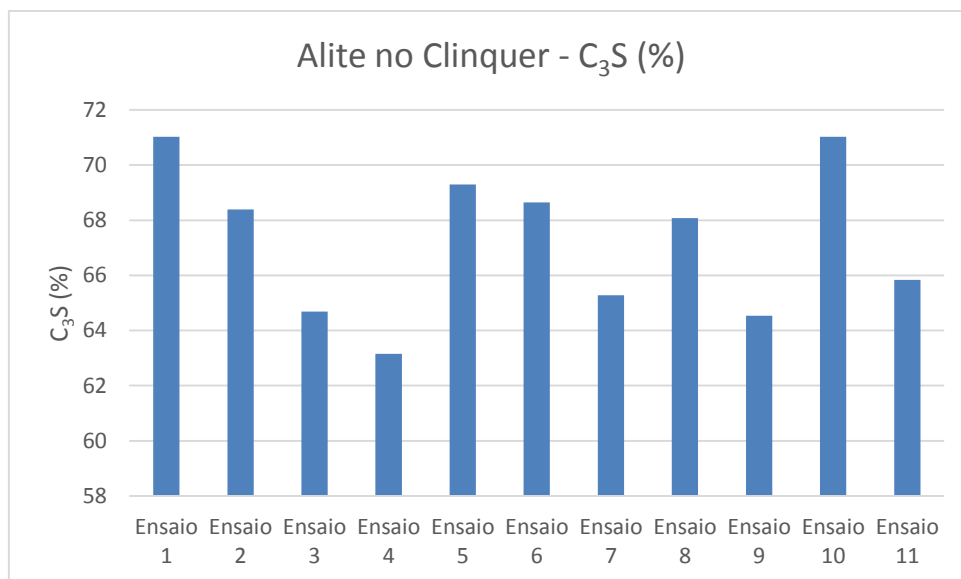


Gráfico 4.20 - Alite no Clínquer (%)

Os valores para a Alite (Gráfico 4.20) encontram-se no intervalo pretendido de 58 a 72%. No entanto, é importante sublinhar que a percentagem de Alite aparenta diminuir com a maior utilização dos combustíveis alternativos em estudo, como são exemplo os ensaios com débito de 1,5 t/h de combustível alternativo em estudo que, quando comparados com os ensaios com débito de 2,5 t/h, apresentam maior percentagem de Alite, com exceção dos ensaios 4 e 5, que envolveram CDR Urbano.

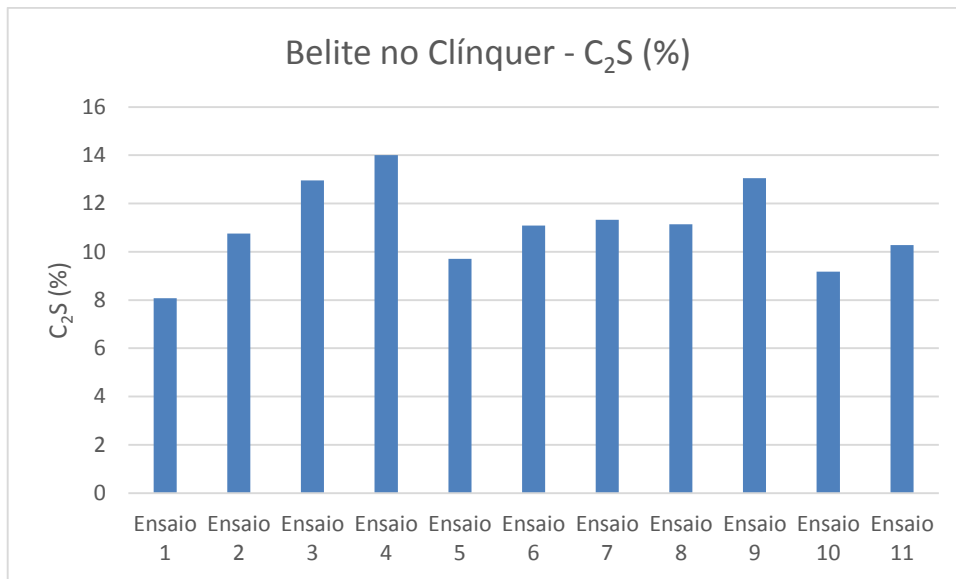


Gráfico 4.21 - Belite no Clínquer (%)

Os valores para a Belite (Gráfico 4.21) encontram-se no intervalo pretendido de 6 a 25 %. Sublinhe-se que, por comparação com o ensaio padrão 1, a percentagem de Belite é superior em ensaios onde são utilizados os Combustíveis alternativos em estudo, ainda que a influência dos mesmos não aparente ser significativa uma vez que não existem diferenças relevantes entre os ensaios com débito de 1,5 t/h e 2,5 t/h.

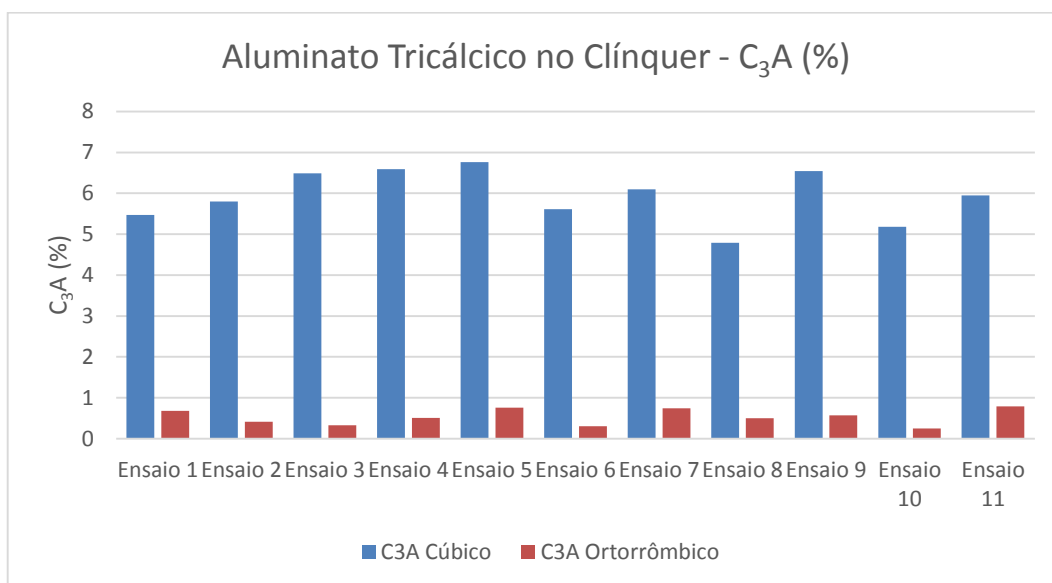


Gráfico 4.22 - Aluminato Tricálcico no Clínquer (%)

Relativamente à percentagem de Aluminato Tricálcico (Gráfico 4.22), os valores para os ensaios onde são utilizados os combustíveis alternativos em estudo não apresentam uma diferença preponderante quando comparados com os valores do ensaio padrão 1, com uma média de  $5,98 \pm 0,65$  % para o C<sub>3</sub>A cúbico e de  $0,52 \pm 0,2$  % de C<sub>3</sub>A ortorrômbico, ainda que seja possível um ligeiro aumento do Aluminato Tricálcico nos ensaios com débito de 2,5 t/h de Combustíveis alternativos em estudo, quando comparados com os ensaios com débito de 1,5 t/h dos mesmos

combustíveis, o que parece indicar que existe um ligeiro aumento na formação de Aluminato Tricálcico aquando da utilização destes combustíveis.

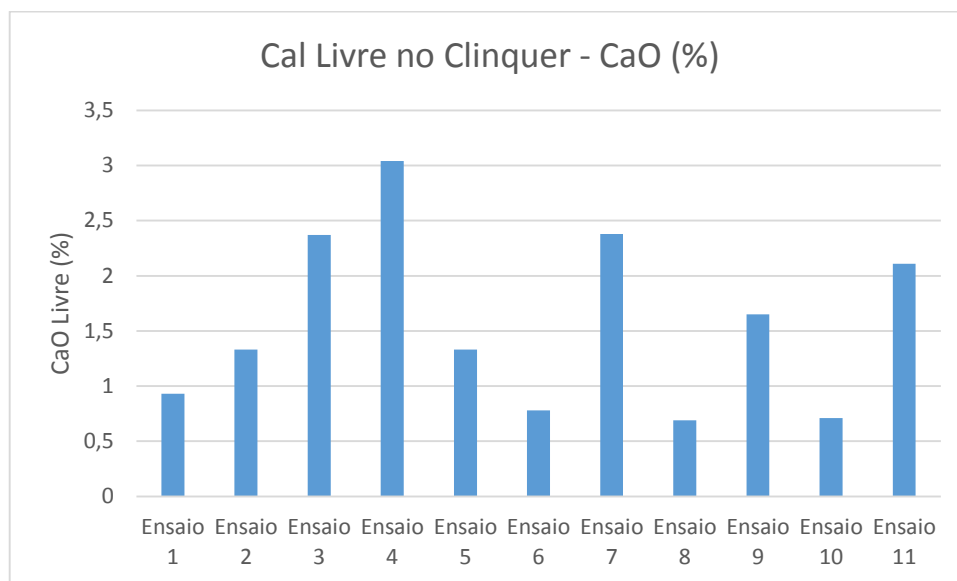


Gráfico 4.23 - Cal Livre no clínquer (%)

Relativamente à Cal Livre (Gráfico 4.23), antes de mais é importante observar que o IS não aparenta ser concordante com os resultados, uma vez que nos ensaios 2, 10 e 11 não existem picos significativos. Quanto aos valores obtidos, a Cal livre aparenta aumentar com qualquer um dos Combustíveis alternativos, como é observável pela comparação dos ensaios com diferentes débitos para os mesmos combustíveis, com exceção do ensaio 4 e 5, que envolveram CDR Urbano, que ainda que apresentem valores elevados, não aparentam corroborar a anterior conclusão.

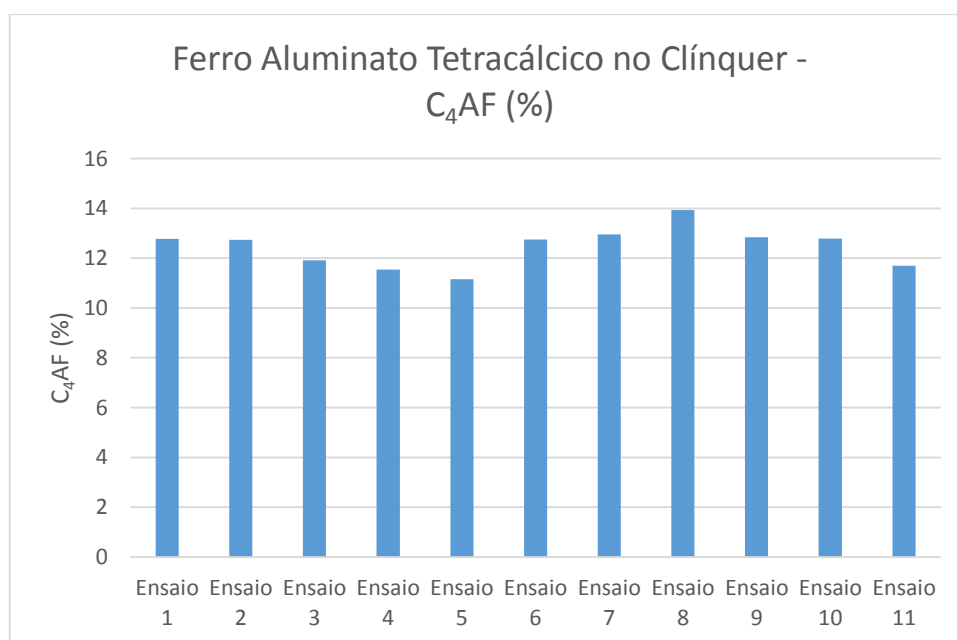


Gráfico 4.24 - Ferro Aluminato Tetracálcico no Clínquer (%)

A percentagem de Ferro Aluminato Tetracálcico (Gráfico 4.24) não parece ser afetada pela utilização dos combustíveis alternativos em estudo, uma vez que comparando as percentagens de C<sub>4</sub>AF nos ensaios 2 a 11, com uma média de 12,43 ± 0,83 %, com a percentagem de C<sub>4</sub>AF do ensaio padrão 1, os valores são muito semelhantes.

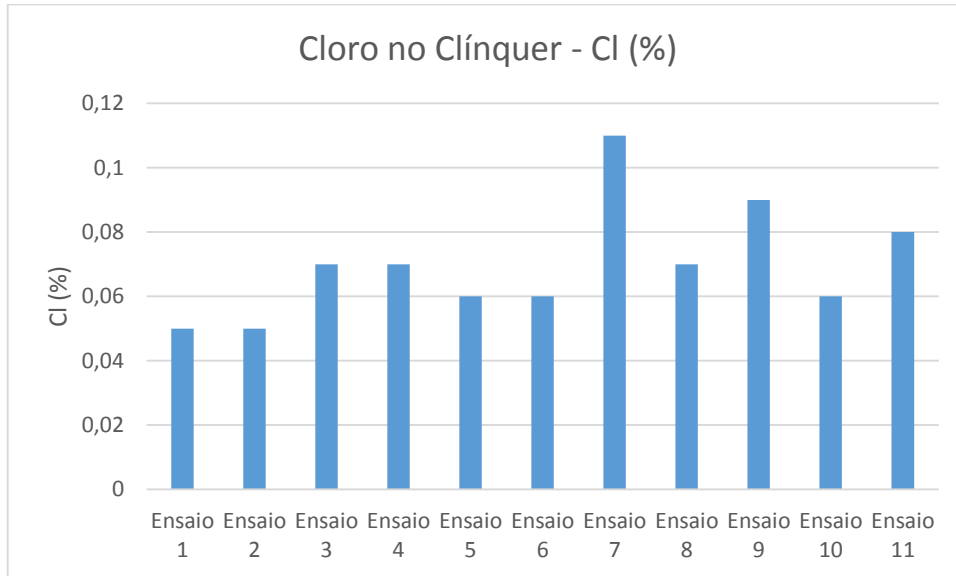


Gráfico 4.25 - Cloro no clínquer (%)

Relativamente à percentagem de Cloro presente no clínquer (Gráfico 4.25), existe uma maior presença nos ensaios com maior débito dos combustíveis alternativos em estudo, com exceção dos ensaios 4 e 5. Tal parece confirmar que os combustíveis alternativos com maior percentagem de Cloro na sua composição contribuem para um Clínquer mais rico em Cloro.

É também importante avaliar os resultados dos testes mecânicos a 2, 7 e 28 dias:

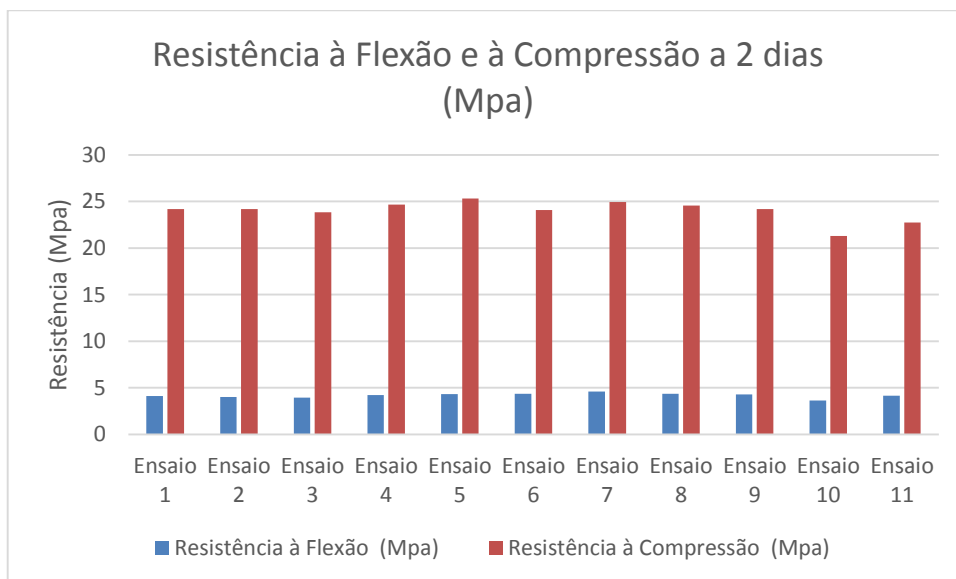


Gráfico 4.26 - Resistências a 2 dias (Mpa)

Relativamente às Resistências a 2 dias (Gráfico 4.26), não é aparente que existam diferenças significativas entre os ensaios. Tal corrobora a ideia de que, pese embora a existência de uma diminuição da Alite aquando da utilização dos combustíveis alternativos estudados, esta variação não afeta a resistência a 2 dias.

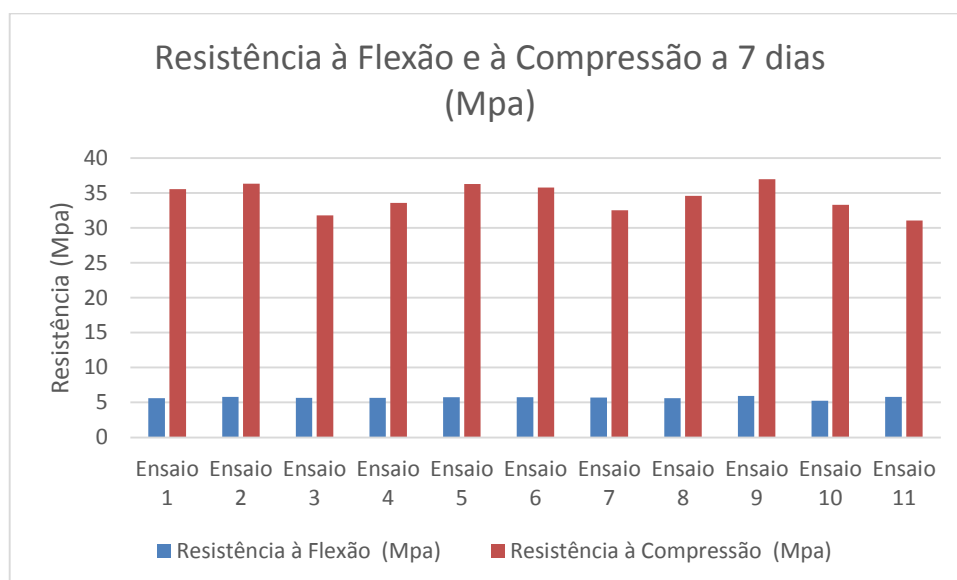


Gráfico 4.27 - Resistências a 7 dias (Mpa)

Relativamente às Resistências a 7 dias (Gráfico 4.27), as diferenças ainda que continuam diminutas, são menos ténues do que no caso das Resistências a 2 dias, sendo possível observar que entre o clínquer produzido nos ensaios com 2,5 t/h de combustível alternativo em estudo, os ensaios que apresentam a resistência mais próxima da do ensaio padrão 1 são os que envolvem maior coprocessamento de CDR Urbano (Ensaio 5 e Ensaio 9).

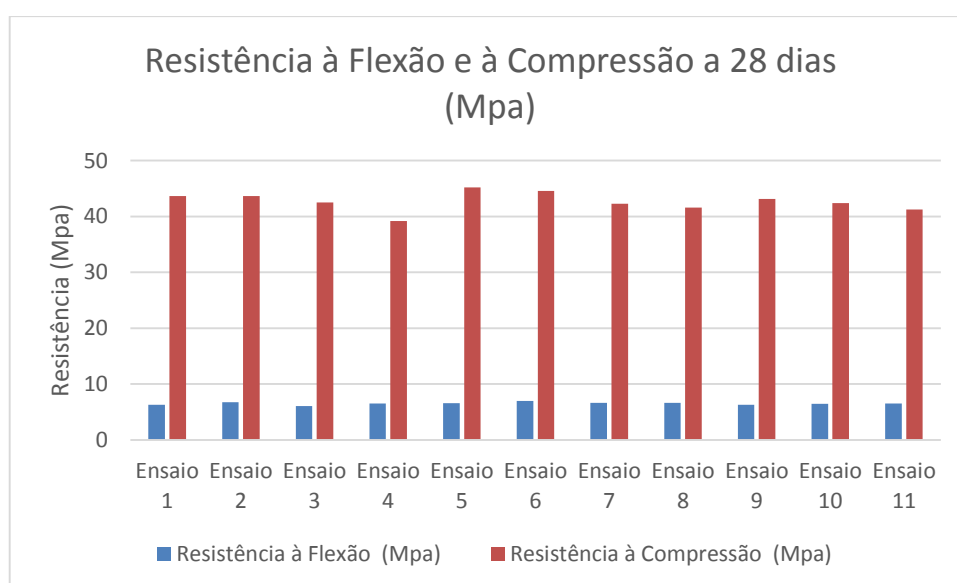


Gráfico 4.28 - Resistências a 28 dias (Mpa)

Quanto às Resistências a 28 dias (Gráfico 4.28), as mesmas continuam sem diferenças significativas, ainda que se corrobore a ideia que os ensaios onde se dá o coprocessamento de

CDR Urbano são aqueles onde existem maiores resistências. Ainda assim, analisando as resistências a 2, 7 e 28 dias, é possível concluir que as mesmas não são grandemente afetadas pelos combustíveis alternativos em estudo.

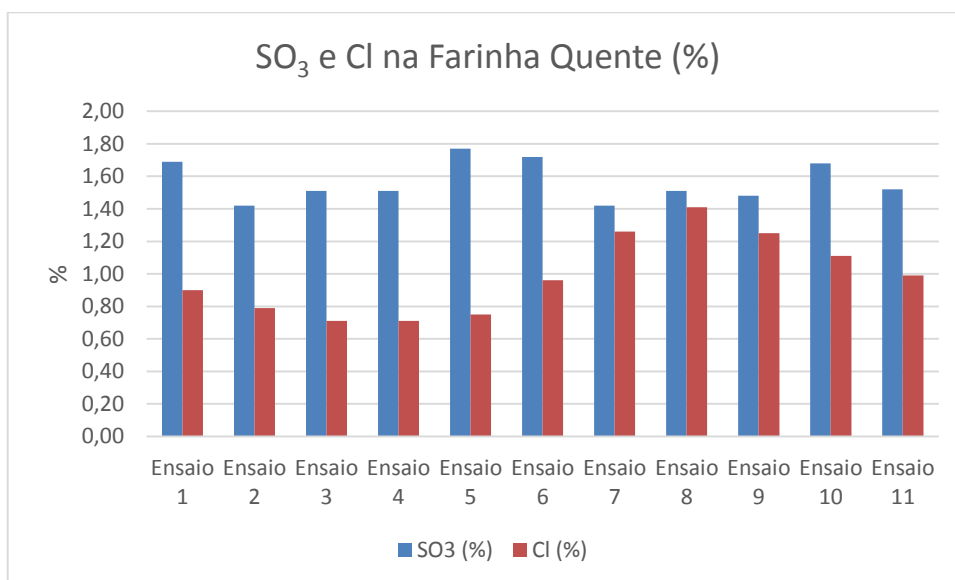


Gráfico 4.29 – Teor de SO<sub>3</sub> e Cl na Farinha Quente (%)

Para finalizar, é importante analisar a Farinha Quente, uma vez que o seu teor em SO<sub>3</sub> e Cl (Gráfico 4.29) permite avaliar a probabilidade da existência de encrustamentos. As concentrações existentes na farinha quente dos ensaios industriais apresentam valores que potencializam o acontecimento deste fenômeno, mas ainda no intervalo teorizado como aceitável para o bom funcionamento do processo, como observável no Gráfico 4.30 (As concentrações limite teorizadas são apresentadas na Figura 2.44).

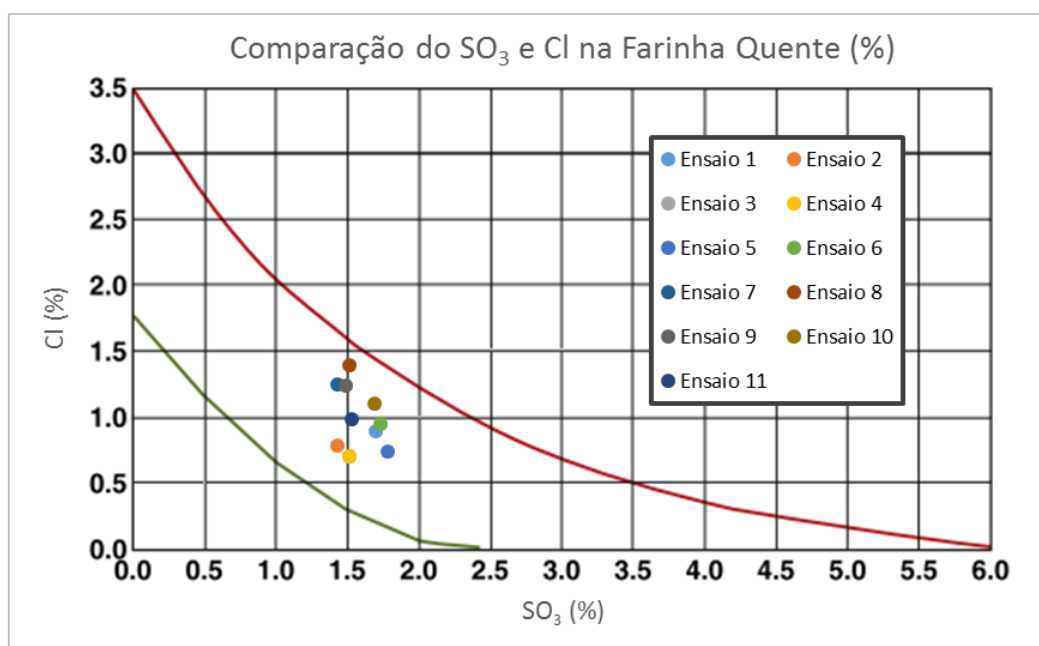


Gráfico 4.30 - Comparação entre os valores teóricos e os valores dos resultados indústrias de Cl e SO<sub>3</sub> na Farinha Quente

## 5 – Discussão de Resultados

Dando seguimento aos resultados dos ensaios industriais apresentados e analisados no capítulo anterior, os mesmos são discutidos no presente capítulo.

### Combustíveis Alternativos e variáveis do processo

Antes de mais, é necessário avaliar as variáveis do processo e os combustíveis alternativos, uma vez que estes são os fatores que poderão ter influenciado os resultados dos ensaios industriais.

Relativamente aos combustíveis utilizados nos ensaios industriais, é importante sublinhar que estes apresentaram algumas disparidades relativamente ao expectável, como por exemplo o CDR Industrial, que teoricamente deveria apresentar maior presença de cloretos, apresenta um teor de cloro menor que o CDR Urbano. Sublinhe-se também, mais uma vez, a dificuldade de controlo de qualidade devido à heterogeneidade do combustível, o que é constatável pelos valores de teor em cloro do CDR Urbano e do RVFV individualmente (0,571% e 0,573 % respetivamente) e como parte integrante da mistura (0,769%).

Quanto às restantes características dos combustíveis, estas apresentaram-se dentro da normalidade:

- Valores de PCI (Gráfico 4.4) concordantes com os previstos na literatura (Tabela 2.5);
- Teores em humidade (Gráfico 4.1) relativamente baixos em quase todos os combustíveis, com exceção feita aos CDR, principalmente os de origem urbana. Tal corrobora o teorizado, nomeadamente do expectável elevado teor em humidade do CDR Urbano devido à elevada fração orgânica e à sua proveniência;
- Teores em cloro (Gráfico 4.3) na ordem dos 0,4 – 0,7%, com exceção aos pneus usados, que apresentam valores menores;
- Densidades (Gráfico 4.2) concordantes com o previsto, destacando-se o CDR Industrial com menor densidade, o que causou problemas a nível de operação, o CDR Urbano e o RVFV com densidades médias e os Pneus Usados com densidades elevadas;
- Teores em Azoto relativamente baixos, na ordem dos 0,5 – 1,7%, com exceção feita às farinhas animais, que apresentou um teor elevado, no valor de 10,45%. No entanto, todos os valores corroboraram o espectado (Tabela 2.4). Destaca-se o menor valor do CDR Urbano em relação ao CDR Industrial;
- Teores em Enxofre relativamente baixos e que confirmaram os valores expectados (Tabela 2.4).

Relativamente às variáveis do processo, é importante destacar o débito de combustíveis e a tiragem do forno. Quanto ao débito de combustíveis, este manteve-se relativamente de acordo com o planeado, com exceção do débito do pré-calcinador no ensaio 2, onde existiram problemáticas devido à baixa densidade do combustível utilizado, e no débito do queimador principal a partir do ensaio 5, uma vez que foi necessário iniciar o coprocessamento de farinhas

animais. Quanto à tiragem do forno, esta sofreu um aumento ao longo dos ensaios, devido aos motivos supracitados.

### **Impacto nas Emissões Atmosféricas**

No alusivo às emissões atmosféricas, os ensaios industriais corroboram as conclusões da literatura. Ainda assim, é importante analisar separadamente cada uma das diferentes emissões:

- Emissões de HCl (Gráfico 4.6) – Era expectável que estas emissões não sofressem um aumento relevante, ainda que tal pudesse acontecer em ensaios com coprocessamento de combustíveis com maior teor em cloro. No entanto, como os combustíveis tinham teores em cloro semelhantes entre si e relativamente baixos, o aumento minimamente significativo das emissões de HCl apenas se encetou no Ensaio 5, onde se inicia a queima de Farinhas Animais no Queimador Principal, o que implicou o aumento de débito em aproximadamente 2 t/h de combustíveis com teores de cloro superiores aos do petcoque e que, conseqüentemente, aumentou as emissões de HCl, ainda que para valores muito inferiores ao VLE;
- Emissões de CO (Gráfico 4.7) – Seria esperado que as emissões de CO tivessem um aumento nestes ensaios industriais, principalmente devido às características existentes nos combustíveis alternativos em estudo (humidade, densidade, granulometria) que proporcionam uma combustão incompleta. Tal aumento verificou-se nos ensaios industriais, tendo as mesmas sido minimizadas pelo aumento da tiragem do forno;
- Emissões de SO<sub>2</sub> (Gráfico 4.9) – Quanto a estas emissões de SO<sub>2</sub> seria esperado que as mesmas se mantivessem iguais ou que sofressem uma diminuição, uma vez que o enxofre presente nos CDR é muito menor ao presente no petcoque. Conseqüentemente, os valores mantiveram-se estáveis nos ensaios que envolveram individualmente CDR Urbano e Industrial. Existiram valores elevados destas emissões nos ensaios que envolveram RVFV, individualmente e em mistura, ainda que as análises químicas não corroborem elevados teores de enxofre neste combustível. No entanto, os valores não se aproximaram do VLE;
- Emissões de NH<sub>3</sub> (Gráfico 4.10) – Seria expectável que estas emissões se mantivessem estáveis até ao ensaio 5, uma vez que os combustíveis em estudo possuem baixos teores em azoto, com exceção das Farinhas Animais, pelo que a partir deste ensaio se poderia esperar um aumento significativo, mas tal não se verificou. Poderia também ser esperado um aumento destas emissões em ensaios onde existissem aumentos da injeção de Amónia para controlar as emissões de NO<sub>x</sub>, mas nos ensaios (5, 8 e 10) onde tal aumento se deu, as emissões de NH<sub>3</sub> não aumentaram. Existiram sim aumentos nos ensaios que envolveram RVFV, individualmente ou em mistura, ainda que as análises a este combustível tenham revelado baixo teor em azoto. Ainda assim, os valores mantiveram-se sempre distantes do VLE;
- Emissões de HF (Gráfico 4.11) – Relativamente às emissões de HF, seria expectável que as mesmas não sofressem um aumento relevante, o que foi corroborado pelos

ensaios industriais, ainda que se tenha observado um aumento mínimo nos ensaios industriais onde o CDR Industrial foi coprocessado;

- Emissões de COT (Gráfico 4.12) – Relativamente às emissões de COT, seria expectável que as mesmas aumentassem nestes ensaios, principalmente aquando do coprocessamento de combustíveis compostos por elevadas percentagens de fração orgânica como o CDR e, em especial, o CDR de origem urbana. Tal comprovou-se nos ensaios, onde se observa um aumento relevante de emissões de COT entre os ensaios 2 e 3 (onde se aumenta o débito de CDR Industrial de 1,5 para 25 t/h) e a manutenção do nível dessas emissões no ensaio 4, onde apenas se debitou 1,5 t/h de CDR Urbano. Sendo assim, foi necessário aumentar a tiragem do forno, aumentando assim a oxidação e, conseqüentemente, diminuindo as emissões de COT para valores não próximos do VLE;
- Emissões de Partículas (Gráfico 4.14) – Não eram previstos aumentos relevantes nestas emissões e, ainda que se tenha verificado um aumento mínimo, este não é significativo, não tendo sido observado valores próximos do VLE;
- Emissões de NO<sub>x</sub> (Gráfico 4.15) – Quanto às emissões de NO<sub>x</sub>, não seriam esperados aumentos significativos, uma vez que a formação desta substância está relacionada com a temperatura da chama e, como os ensaios foram realizados no pré-calcinador onde a chama tem temperaturas menores que no queimador principal, o potencial de redução de NO<sub>x</sub> que reside no coprocessamento de CDR não se poder verificar. Ainda assim, como o a formação de NO<sub>x</sub> está também, em menor escala, relacionada com o azoto nos combustíveis utilizados, existiram aumentos a partir do ensaio 5, devido ao coprocessamento em Farinhas Animais com teores elevados de azoto, o que implicou a injeção de amónia para evitar atingir o VLE.

Posto isto, é possível verificar que a emissão atmosférica limitativa ao coprocessamento de CDR é a emissão de COT. Conseqüentemente, é possível prever o débito máximo de CDR mediante diferentes tiragens do ventilador e não atingindo o VLE de COT recorrendo a uma regressão matemática. Infelizmente, devido às problemáticas do ensaio 3, apenas é possível obter dados significativos para esta regressão para o CDR Urbano.

A regressão obtida, com um coeficiente de determinação de 88%, é representada pela seguinte equação:

$$\text{Emissões de COT} = 1091,38 + 3,07 \times \text{Débito CDR Urbano} - 1,24 \times \text{Tiragem do Ventilador}$$

É então possível calcular os débitos máximos de CDR Urbano que são previstos pela equação supracitada, para diferentes velocidades do ventilador (Tabela 5.1). Ainda assim, é importante sublinhar que estes valores tomam apenas em conta as emissões de COT como fator limitativo, não considerando as necessidades térmicas do processo.

Tabela 5.1 - Previsão do débito máximo de CDR Urbano

Ventilador (r.p.m.)	Débito de CDR Urbano (t/h)	Débito de CDR Urbano (t/h)
	COT = 50 mg/N.m <sup>3</sup>	COT = 40 mg/N.m <sup>3</sup>
840	0,66	-
845	2,68	-
850	4,70	1,48
855	6,73	3,50

### Impacto na qualidade do Clínquer

No referente ao impacto dos ensaios industriais na qualidade do clínquer, é antes de mais importante analisar a farinha alimentada ao forno, de modo a compreender as características expectáveis para o clínquer:

- Índice de Saturação em Cal (Gráfico 4.17) – O IS apresentou valores dentro do esperado, pelo se espera uma teor em cal livre semelhante ao pretendido;
- Módulo de Sílica (Gráfico 4.18) – O MS apresentou valores dentro do esperado, pelo que a proporção entre os silicatos e aluminatos deverá existir na relação ideal;
- Módulo de Alumina (Gráfico 4.19) – O MA apresentou valores dentro do esperado, pelo que a proporção dos aluminatos deverá existir na relação ideal.

Posto isto, a matéria-prima não oferecia constrangimentos à obtenção de clínquer com as características necessárias para um produto final de qualidade.

Consequentemente, é então possível discutir os constituintes do clínquer resultante dos ensaios industriais:

- Alite (Gráfico 4.20) – O teor em Alite obtido nos ensaios industriais está de acordo com o pretendido. No entanto, é importante sublinhar que os ensaios com débito de 2,5 t/h em comparação com os ensaios de 1,5t/h de combustíveis em estudo apresentam uma redução de Alite, o que poderá indicar constrangimentos na formação de Alite caso o a percentagem de combustíveis alternativos seja aumentada. Ainda assim, não seriam esperadas alterações nas resistências a 2 e 7 dias nos ensaios industriais;
- Belite (Gráfico 4.21) – O teor de Belite no clínquer não aparenta sofrer um aumento significativo durante os ensaios industriais, ainda que este exista em pequena escala. Posto isto, não seriam esperadas alterações nas resistências a 28 dias nos ensaios industriais;
- Aluminato Tricálcico (Gráfico 4.22) - A presença desta substância no clínquer não parece ser afetada pelos ensaios industriais, ainda que se observe um aumento pouco relevante. Consequentemente, não são esperadas alterações nas resistências nas primeiras horas nos ensaios industriais;

- Ferro Aluminato Tetracálcico (Gráfico 4.24) – A percentagem desta substância no clínquer não aparenta ser afetada nos ensaios industriais;
- Cloro (Gráfico 4.25) – O teor de cloro no clínquer aparenta aumentar nos ensaios industriais, principalmente naqueles onde estão envolvidos RVFV. No entanto, o aumento é pouco significativo, o que é congruente com a teorizada baixa inclusão do cloro no clínquer, mesmo com combustíveis mais ricos nesta substância;
- Cal Livre (Gráfico 4.23) – A cal livre apresenta ser a substância constituindo do clínquer mais afetada, com aumentos evidentes nos ensaios industriais, até ultrapassando nos ensaios 3, 4 e 11 o limite desejável de 2%. Este aumento poderá estar relacionado com o teor em cinzas dos combustíveis, uma vez que o mesmo se verifica nos ensaios onde combustíveis com esta característica se destaca são coprocessados.

Para concluir a discussão do impacto dos ensaios industriais na qualidade do clínquer, é necessário corroborar as conclusões extrapoladas pelos constituintes do clínquer através das resistências do mesmo:

- Resistências a 2 dias (Gráfico 4.26) – As resistências a 2 dias do clínquer resultante dos ensaios industriais não apresenta aumentos, o que confirma as previsões realizadas através da avaliação do teor em Alite e Aluminato Tricálcico;
- Resistências a 7 dias (Gráfico 4.27) – As resistências a 7 dias também não apresentam alterações relevantes, ainda que seja observável uma diminuta diminuição nos ensaios com maior débito de combustíveis em estudo, o que poderá corroborar que a ligeira diminuição de Alite devido aos ensaios afeta as resistências a 7 dias;
- Resistências a 28 dias (Gráfico 4.28) – As resistências a 28 dias também não apresentam alterações, o que corrobora as previsões realizadas através da avaliação do teor de Belite e Alite.

### **Impacto no processo de produção**

No que diz respeito à temperatura do pré-calcinador (Gráfico 4.5), ainda que se tenham mantido no intervalo pretendido, estas corroboram a expectativa de menores valores aquando da utilização de combustíveis com menor PCI, o que permite extrapolar que o coprocessamento tem necessariamente que equilibrar a combustão de combustíveis com menor PCI e maior PCI.

Relativamente à possibilidade da formação de agarramentos, os dados extrapolados dos ensaios industriais utilizados para avaliar esta possibilidade, nomeadamente o teor em Cl e SO<sub>3</sub> na farinha quente, parecem aumentar com os ensaios industriais, principalmente em cloro, mas a esta percentagem de substituição térmica ainda não são verificadas problemáticas de maior, ainda que seja expectável a existência de agarramentos.



## **6 – Conclusões e perspetivas**

### **6.1 – Conclusões**

No que concerne à viabilidade do coprocessamento de CDR Urbano, os seus principais obstáculos têm origem nas suas características de elevada humidade, teor em matérias orgânicas e teor em cloretos, e consistem nas emissões atmosféricas de COT e CO, na potencialização de agarramentos e no aumento da cal livre no clínquer, em maior escala, e numa redução da presença de Alite no clínquer, em menor escala. No entanto, esta dissertação comprova que estes problemas podem ser mitigados por tecnologia até já implementada, como o aumento da tiragem do forno, sendo que provavelmente a longo prazo terão que ser estudadas outras alternativas, como as apresentadas no próximo capítulo.

Relativamente à viabilidade do coprocessamento de CDR Industrial, as suas problemáticas, originadas pelas suas frações mais ricas em cloretos, a relativa alta humidade e baixa densidade, consistem nas emissões de CO, COT e HF, ainda que as primeiras a menor escala que o CDR Urbano, no potenciar de agarramentos e no aumento da cal livre no clínquer. Ainda assim, com a percentagem de substituição térmica utilizada nos ensaios industriais desta dissertação, tais problemáticas ainda não são um obstáculo para o CDR Industrial.

A existência de maiores problemáticas poderá surgir aquando do coprocessamento de CDR com RVFV, uma vez que o último aparenta possuir, além de grande parte dos problemas do CDR Industrial, problemáticas adicionais, como o aumento das emissões de NH<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub>. Em menor escala também pode ser problemático o coprocessamento de CDR com Farinhas Animais, pois é um combustível também com elevado teor em cloretos e, acima de tudo, com elevado teor em azoto, o que poderá potenciar as emissões de NH<sub>3</sub> e NO<sub>x</sub>.

As características físico-química heterogéneas dos CDR são um dos principais obstáculos ao seu coprocessamento, e para atenuar esta problemática é necessário incrementar a qualidade deste combustível, de modo a suprimir as necessidades e condicionantes da indústria cimenteira, como apresentado no capítulo seguinte.

Em suma, conclui-se que o coprocessamento de CDR, ainda que cause constrangimentos menores ao processo e as emissões de cimento e que a longo prazo possa exigir mudanças para mitigar problemáticas, é viável e acrescenta valor à indústria do cimento.

### **6.2 – Otimização e perspetivas do coprocessamento de CDR**

Para incrementar a qualidade e as perspetivas do coprocessamento de CDR na produção de cimento, seria aconselhável que existisse uma evolução em todos os *stakeholders* envolvidos, nomeadamente, nos produtores de CDR, nos intermediários (no contexto desta dissertação, considera-se a AVE – Gestão Ambiental e Valorização Energética como o principal intermediário) e nos consumidores (no contexto desta dissertação, considera-se o Centro de Produção de Alhandra como o principal consumidor).

## Produtores de Combustíveis Derivados de Resíduos

Relativamente aos produtores de CDR existem medidas que poderiam ser implementadas a curto prazo, nomeadamente alterações nas unidades do Tratamento Mecânico, o que muito embora incrementasse o custo do CDR, potenciará a sua qualidade enquanto combustível:

- Implementação de um processo de secagem, que poderá ser realizado utilizando secadores ou realizando bio-secagem, que potenciará a redução da humidade no primeiro caso e da humidade e fração orgânica no segundo caso [28];
- Implementação de um processo de homogeneização e densificação, que poderá ser realizado utilizando a tecnologia apresentada no subcapítulo “Descrição do processo de produção de CDR” de compressão de material, que facilitará o transporte, armazenamento e combustão do CDR [28];
- Adição de separação por infravermelhos ou raio X em substituição/complemento às separações gravimétrica e de metais ferrosos, que pode ser realizado através de equipamento de NIRS (*Near infrared spectroscopy* - espectroscopia de infravermelho próximo) ou através de equipamento de Raio X, que potenciará a remoção de frações danosas ao coprocessamento [70];
- Implementação de um separador de corrente eddy, que permite a separação de metais não-ferrosos, diminuindo o teor de metais pesados do CDR. Ainda assim, esta separação poderá remover frações com poderes caloríficos relevantes para o coprocessamento de CDR [71].

Ainda assim, é importante sublinhar que estas tecnologias já estão implementadas em algumas estações de tratamento em Portugal.

A médio/longo prazo, as perspetivas relativamente à produção de CDR implicam investimentos mais avultados do que os indicados para curto prazo, e implicam uma alteração no paradigma de todo o contexto de gestão de resíduos, nomeadamente através de:

- Implementação do processo de tratamento denominado Estabilização Seca, apresentado no subcapítulo “Descrição do processo de produção de CDR”, em detrimento do processo de TMB, que estimularia a produção de um CDR de alta qualidade, com uma baixa fração orgânica e baixo teor em humidade, o que é ideal para sistemas de tratamento com resíduos com elevado teor de material orgânico [72];
- Aumento da recolha seletiva, nomeadamente de material orgânico e material reciclável, que promoveria um CDR com um menor teor em matéria orgânica, em cloretos e em metais pesados, facilitando também o tratamento, devido a uma menor fração com necessidade de ser separada [73]. Como citado no subcapítulo “Potencial do CDR em Portugal” a recolha seletiva não é ainda significativa, representando em 2010 apenas 11% do destino de resíduos, mas terá necessariamente que aumentar, estando previsto para 2020 uma representatividade de 29% [36];

## Centro de Produção de Alhandra

Relativamente à realidade atual do Centro de Produção de Alhandra e a possíveis modificações e evoluções que poderiam ser necessárias para mitigar potenciais problemas oriundos do coprocessamento, os avanços tecnológicos tem sido reduzidos na área, tendo o foco sido mantido na produção do CDR e não nas problemáticas potenciais do seu coprocessamento. Ainda assim, existem algumas soluções aplicadas na indústria cimenteira a curto, longo e médio prazo.

Quanto ao contexto do CDR como um dos combustíveis recebido no CPA, seria aconselhável a curto prazo incrementar a qualidade e/ou implementar as seguintes questões:

- Desenvolver e acelerar o Controlo de qualidade do CDR, pois a sua heterogeneidade requer uma maior verificação das suas características de modo a manter as condições do processo de produção de cimento. É de total importância para o controlo de qualidade do CDR determinar o poder calorífico, o teor em cloro, o teor em humidade e o teor em mercúrio, sendo também aconselhável monitorizar a temperatura de combustão, o teor em enxofre, o teor em azoto, o teor em metais pesados, o teor de cinzas, a composição das cinzas, a densidade aparente e a granulometria [71]. Tal pode implicar custos financeiros elevados, uma vez que o laboratório de Controlo de Qualidade do CPA não possui o equipamento necessário;
- Caracterização e definição de um padrão ou amostra média do CDR, nomeadamente da amostragem global recebida e individualmente por cada produtor. Tal permite não só perspetivar as características de um CDR proveniente de um determinado produtor, como também otimizar o coprocessamento do mesmo;
- Modelação da mistura ótima de combustíveis e do ponto ótimo de alimentação. Após a caracterização do CDR, existem vários modelos que permitem definir a proporção ideal no débito total de cada combustível fóssil e alternativo disponível, incluindo o CDR [74] [75].

No que concerne às emissões atmosféricas incrementadas pelo coprocessamento de CDR, é provável que seja necessário adaptar a curto prazo algumas das condições de operação do forno para minimizar as emissões, nomeadamente:

- O aumento da tiragem do forno, de modo a aumentar o oxigénio disponível para combustão, para minimizar a formação de COT e CO. Consequentemente é também importante garantir a existência de uma mistura completa de combustível e oxigénio, pois tal minimiza a formação de COT [76];
- A limitação da flutuação do débito de combustíveis, ou seja, o facto de manter o débito de combustíveis constante, minimiza a formação de COT [76];
- Uso de amónio para minimizar as emissões de NO<sub>x</sub>, uma vez que a sua formação é potenciada pelo ar em excesso que existirá devido ao aumento da tiragem do forno [77];

- O aumento do arrefecimento dos gases de exaustão, num momento pré-filtro, através dos injetores de água, para potenciar a filtragem [77];
- A remoção de Dioxinas, Furanos e Metais Pesados, como o mercúrio, poderá ser potenciada pela adição de carvão ativado pulverizado aos gases de exaustão [77] ou pelo arrefecimento dos mesmos até temperaturas na ordem dos 260°C [51];
- A remoção de poluentes ácidos, como o HCl, o HF e o SO<sub>2</sub>, poderá ser potenciada pela adição num depurador venturi de agentes neutralizantes, como por exemplo cal, cal hidratada, calcário, óxido de magnésio, bicarbonato de sódio ou hidróxido de sódio [77].

No respeitante ao aumento do teor em cal livre no produto final, poderá ser necessário a curto/médio prazo, dependendo do aumento da substituição térmica, implementar medidas minimizadoras desta substância, que poderão também potenciar a existência de Alite, nomeadamente:

- Adaptação das matérias-primas para obtenção de um IS menor, o que diminuirá a cal livre mas que resultará na diminuição da Alite [78];
- Adição de mineralizadores às matérias-primas, como óxidos (ex. CuO e SnO<sub>2</sub>) e fluoretos (ex. NaF, KF), que diminuem a temperatura de dissociação dos carbonatos cálcicos do cru, o que promove a redução de CaO livre e potencia a criação de Alite [79];
- Diminuição da granulometria das partículas dos combustíveis alternativos, o que diminuirá o número de partículas do combustível que não reagem e que, por consequente, potenciam a cal livre [78].

No alusivo às problemáticas criadas no ciclo dos voláteis pelo coprocessamento de CDR, mais especificamente devido ao incremento de concentração dos voláteis, o que poderá potenciar os efeitos citados no subcapítulo “Efeito do Coprocessamento de CDR no processo”, as soluções a curto prazo são enquadradas na própria produção de CDR e não em alterações na produção de cimento. A médio prazo, a solução sobejamente considerada é a implementação de um *bypass*, uma tecnologia que permite extrair uma percentagem dos gases de exaustão na entrada do forno, arrefecer os mesmos com o equivalente a 2 a 3 vezes o seu volume em ar seguido de um arrefecimento através de pulverização de água até se atingir os 150-200°C, terminando com a recolha de um subproduto denominado poeira de derivação ou *bypass*, contendo um elevado teor em alcalis, cloretos e enxofre [80]. Este subproduto poderá ser usado em parte como aditivo na moagem do cimento, tendo o restante como destino a deposição em aterro ou a valorização em outras indústrias.

Tipicamente, um *bypass* retira 1 a 5% dos gases de exaustão do forno para controlo de cloro e 10 a 70% para controlo de outros voláteis. A localização do *bypass* é vital para potenciar a extração de voláteis com o menor volume de gás possível, uma vez que esta remoção implica grandes perdas de calor [80].

A avaliação da necessidade da implementação de um *bypass* poderá ser realizada através do cálculo do cloro total introduzido no sistema, tendo a CIMPOR definido em 2012 um valor de

máximo de 0,45 gramas de cloro por cada quilo de clínquer produzido [50] ou através da análise da percentagem de Cl e SO<sub>3</sub> na farinha quente, como é indicado na Figura 2.44, onde se apresenta as percentagens limite destas substâncias para evitar agarramentos.

Aquando do incremento do coprocessamento de combustíveis alternativos como o CDR para níveis mais elevados, é também comum a médio prazo a implementação da indústria de pontos diferentes de alimentação destes combustíveis ao forno, como são exemplo:

- Camaras de pré-combustão, situadas entre o pré-calcinador e a entrada do forno, zona em que é apenas necessária energia térmica sem necessidade de chama a alta temperatura, o que permite a utilização de CDR com menor qualidade, nomeadamente maior granulometria e menor poder calorífico [71];
- Queimador secundário na camara de transição no final do forno;
- Canal de alimentação de combustíveis alternativos na câmara de transição no final do forno ou a meio do forno (Figura 6.1), onde, à semelhança das camaras de pré-combustão, é apenas necessária energia térmica, pelo que é possível utilizar combustíveis de maior granulometria, ainda que tal possa causar problemas, uma vez que o material do forno e os combustíveis entram em contacto direto [76].

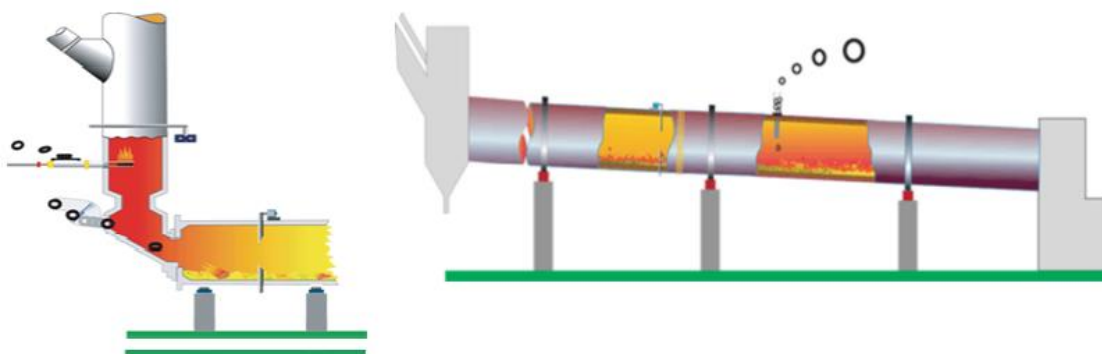


Figura 6.1 - Exemplos de um canal de alimentação na câmara de transição no final do forno ou a meio do forno [76]

A longo prazo a solução para as problemáticas derivadas do incremento do coprocessamento de CDR poderá ser encontrada na gasificação do CDR já nos centros de produção de cimento, um processo que consiste na transformação do CDR num combustível gasoso rico em hidrogénio e escória, o primeiro para combustão na produção de cimento, o segundo com potencial para ser usado como matéria-prima alternativa em indústrias como a produção de metais não-ferrosos, asfalto, etc. [81]. Ainda assim, esta tecnologia ainda se encontra em fase embrionária, estando a ser estudados diferentes soluções, como são exemplos a Figura 6.2, onde é observável a combinação de uma unidade de gasificação com múltiplas entradas de oxigénio, com uma unidade de arrefecimento rápido para minimização do impacto do gás resultante nas emissões atmosféricas [81], e a Figura 6.3, onde é ilustrada a combinação de um reator de leito fixo onde se dá a gasificação e um reator de leito fluidizado para queima das cinzas do gasificador e para garantir o transporte do material de leito [82]. São ainda exemplos, o uso exclusivo de um

reator de leito fluidizado [55] e gasificadores que usam a farinha do pré-calcinador para transporte de calor [83].

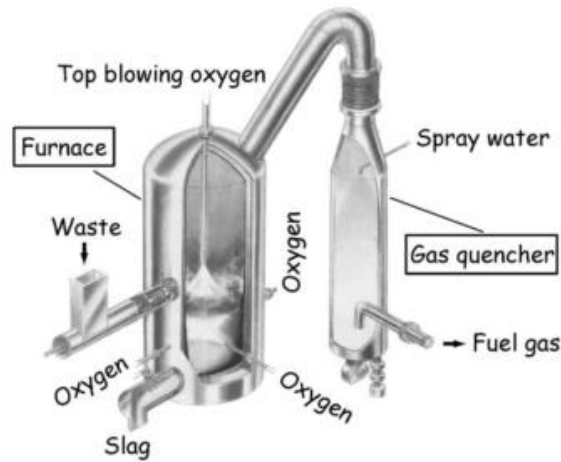


Figura 6.2 - Combinação de uma unidade de gasificação com uma unidade de arrefecimento rápido [81]

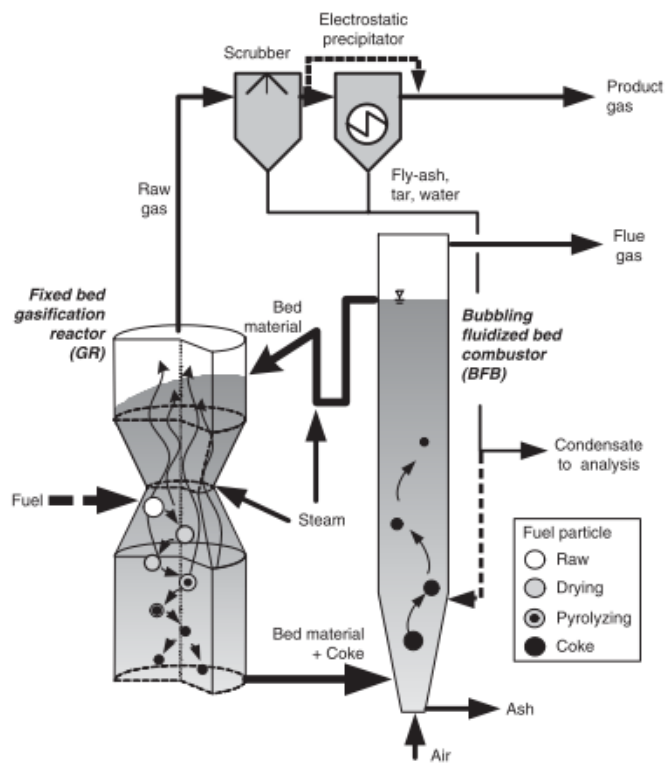


Figura 6.3 - Esquema do gasificador em duas fases paralelas para gasificar CDR [82]

### AVE – Gestão Ambiental e Valorização Energética

Relativamente aos intermediários, neste contexto personificados pela AVE – Gestão Ambiental e Valorização Energética, nenhuma otimização técnica foi definida nesta dissertação. Ainda assim, constatou-se que seria de vital importância a existência de uma redefinição do modelo de comunicação entre os *stakeholders* do coprocessamento de CDR, podendo a AVE – Gestão

Ambiental e Valorização Energética funcionar como gestor do mesmo, onde fosse otimizado o controlo de qualidade e o feedback a todo o processo [84].

Um exemplo pode ser obtido pela desconstrução do atual modelo, utilizando um canal comum de comunicação mas simplista, por exemplo em formato de plataforma *online*, baseado na oferta e na procura, ou seja, onde fosse possível aos consumidores indicar as suas necessidades de combustíveis alternativos (indicando quantidades necessárias, período temporal, necessidades técnicas específicas, etc.) e aos produtores indicar a sua disponibilidade para comercialização desses mesmos combustíveis (indicando quantidades previstas de produção, previsão de período de produção e conclusão, etc.), podendo o emparelhamento ser realizado ou pelos consumidores ou pela AVE. Na Figura 6.4 é possível observar uma esquematização simplista deste modelo.

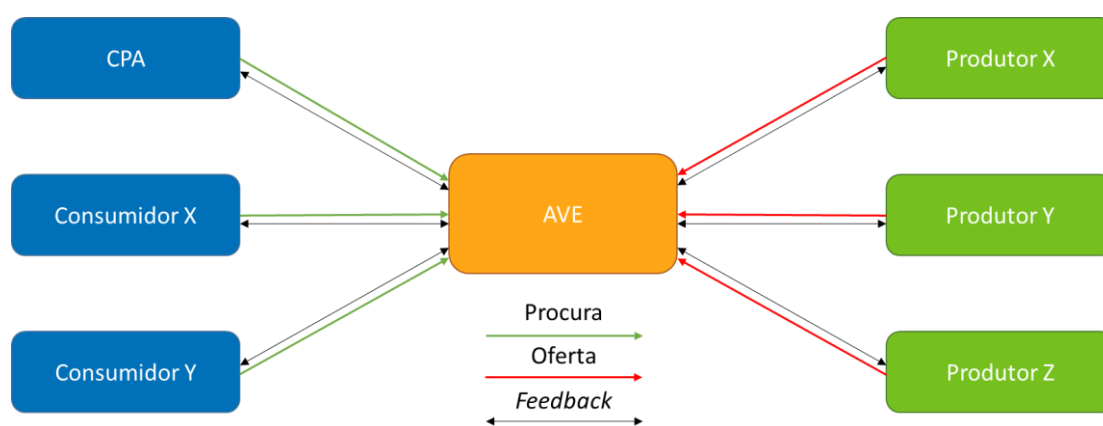


Figura 6.4 - Esquematização do modelo de comunicação exemplificado

Tal modelo poderia também potenciar um *feedback* mais veloz e constante entre os *stakeholders*, como por exemplo através da inclusão dos relatórios de controlo de qualidade realizados aos combustíveis alternativos por cada um dos três intervenientes, promovendo um controlo de qualidade tripartido ou através do fluxo de informação sobre a entrega dos combustíveis alternativos, nomeadamente de características específicas de uma determinada carga ou de alterações/atrasos no horário de entrega.

### 6.3 – Sugestões para estudos subsequentes

No contexto subsequente desta dissertação, seria de total importância o continuar do desenvolvimento de estudos referentes ao coprocessamento de CDR no processo de produção de cimento, de modo a continuar a incrementar o conhecimento sobre o tema.

Os estudos de maior importância foram já referidos no subcapítulo anterior:

De primária importância é a caracterização física e química média dos CDR, nomeadamente ao nível do poder calorífico, do teor em cloro, do teor em humidade e do teor em mercúrio. Seria também aconselhável caracterizar o teor em enxofre, o teor em metais pesados, o teor de cinzas, a composição das cinzas, a densidade aparente e a granulometria. Tal conhecimento potenciará

o coprocessamento do CDR, uma vez que tal permite um controlo de processo adaptado previamente às características do combustível.

A modelação do coprocessamento poderá então ser realizada em sequência do estudo anterior, o que permitirá definir a percentagem ótima de cada combustível alternativo e combustível fóssil em comparação com os parâmetros pretendidos de emissões, produto final e matérias-primas, o que incrementará a capacidade de coprocessamento.

A replicação dos ensaios industriais realizados no âmbito desta dissertação no queimador principal seria de extrema importância para corroborar os dados obtidos.

Relativamente aos estudos subsequentes no que ao CDR e à sua produção diz respeito, seria de elevada utilidade estudar as diferentes configurações de estações de tratamento e a sua eficiência, comparando também os resultados também com a pluviosidade e a população residente nas áreas de recolha dos resíduos, de modo a aferir modos de otimização destas estações.

## 7 – Referências Bibliográficas

- [1] M. Wijayasundara, “Sustainability in Manufacturing Built Materials : Cement Manufacturing Using Alternative Fuel and Raw Material in Cement Kilns,” 2011.
- [2] N. A. Madlool, R. Saidur, M. S. Hossain, and N. A. Rahim, “A critical review on energy use and savings in the cement industries,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 4, pp. 2042–2060, 2011.
- [3] M. P. M. Chinyama, “Alternative Fuels in Cement Manufacturing,” in *Alternative Fuel*, InTech, 2011, pp. 262 – 284.
- [4] Â. Apolinário, “Noções Básicas dos Processos de Produção,” CIMPOR, 2012.
- [5] CIMPORTEC, “Cozedura - Ventiladores.” 2009.
- [6] CIMPORTEC, “Cozedura.” 2006.
- [7] CIMPORTEC, “Cozedura - Pré-calcinadores & By-pass.” 2006.
- [8] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*. London: LIMITED, ACADEMIC PRESS, 1990, p. 475.
- [9] CIMPORTEC, “Produtos em curso de processo.” 2006.
- [10] M. A. A. Abd elaty, “Compressive strength prediction of Portland cement concrete with age using a new model,” *HBRC Journal*, Oct. 2013.
- [11] P. Hewlett, *Lea’s Chemistry of Cement and Concrete*, Fourth Edi. Elsevier Ltd., 2006.
- [12] CIMPORTEC, “Cozedura - Ciclo de Voláteis.” 2008.
- [13] CIMPORTEC, “Cozedura - Combustão.” 2008.
- [14] US Environmental Protection Agency, “U . S . Environmental Protection Agency Cement Sector Trends in Beneficial Use of Alternative Fuels and Raw Materials Revised,” 2008.
- [15] F. Schorcht, I. Kourti, B. M. Scalet, and S. Roudier, “Best Available Techniques ( BAT ) Reference Document for the Production of Cement , Lime and Magnesium Oxide,” 2013.
- [16] I. Vermeulen and C. Block, “Comparison of the environmental impact of the incineration of calorific industrial waste in a rotary kiln and a cement kiln in view of fuel substitution .,” 2009.
- [17] European Parliament, *Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council*. 2008, pp. 3–30.
- [18] ECOMAIS, “ECOMAIS Recolha e valorização de Resíduos, SA,” 2014. [Online]. Available: <http://www.ecomais.pt/metodologia.html>.
- [19] Agência Portuguesa do Ambiente, “Estratégia para os Combustíveis Derivados de Resíduos,” 2009.
- [20] K. J. W. A. Gendebien, A. Leavens, K. Blackmore, A. Godley, K. Lewin, “Refuse Derived Fuel, current practice and perspectives,” 2003.

- [21] European Recovered Fuel Organisation, "Information Document on EN15359 'Solid Recovered Fuels – Specifications and classes.'"
- [22] C. a Velis, P. J. Longhurst, G. H. Drew, R. Smith, and S. J. T. Pollard, "Biodrying for mechanical-biological treatment of wastes: a review of process science and engineering.," *Bioresource technology*, vol. 100, no. 11, pp. 2747–61, Jun. 2009.
- [23] S. Ledakowicz, A. Zawadzka, and L. Krzystek, "Biodrying of organic fraction of municipal solid waste," no. 2002, 2007.
- [24] A. Hasanbeigi, H. Lu, C. Williams, and L. Price, "International Best Practices for Pre-Processing and Co-Processing Municipal Solid Waste and Sewage Sludge in the Cement Industry," 2013.
- [25] Y.-H. Chang, W. C. Chen, and N.-B. Chang, "Comparative evaluation of RDF and MSW incineration," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 58, no. 1–3, pp. 33–45, 1998.
- [26] J. Pitchel, *Waste Management Practices - Municipal, Hazardous and Industrial Waste*. CRC Press, 2005.
- [27] J. T. Pfeffer, *Solid Waste Management Engineering*. Prentice Hall, 1992.
- [28] S. M. Dias and R. B. Silva, "Avaliação do potencial de produção e utilização de CDR em Portugal Continental," 2006.
- [29] R. Guerreiro, "CDR, um resíduo ou um produto, e sua viabilidade Técnico-económica: análise do estudo do caso," Universidade Nova de Lisboa, 2011.
- [30] J. Bastos, "Potencial de Utilização de Resíduos Depositados em Antigas Lixeiras como CDR," Universidade Nova de Lisboa, 2013.
- [31] Stantec, "Waste to Energy: A Technical Review of Municipal Solid Waste Thermal Treatment Practices - Final Report," 2011.
- [32] H. . Murphy, A.; Wejdling, "Technical, economic and environmental analysis of energy production from municipal solid waste," 2007.
- [33] C. S. Psomopoulos, A. Bourka, and N. J. Themelis, "Waste-to-energy : A review of the status and benefits in USA," *Waste Management*, vol. 29, no. 5, pp. 1718–1724, 2009.
- [34] European Cement Association, "Sustainable cement production: Co-processing of alternative fuels and raw materials in the European Cement Industry."
- [35] Agência Portuguesa do Ambiente, "Relatório Anual Resíduos Urbanos 2012," 2013.
- [36] E. Value - Estudos e Projectos em Ambiente e Economia S.A., "Roteiro Nacional Baixo Carbono 2050," 2012.
- [37] G. Dunnu, T. Hilber, and U. Schnell, "Advanced Size Measurements and Aerodynamic Classification of Solid Recovered Fuel Particles," *Energy & Fuels*, vol. 20, no. 4, pp. 1685–1690, Jul. 2006.
- [38] T. Hilber, M. Martensen, J. Maier, and G. Scheffknecht, "A method to characterise the volatile release of solid recovered fuels (SRF)," *Fuel*, vol. 86, no. 1–2, pp. 303–308, Jan. 2007.

- [39] J. Glorius, Thomas; Tubergen, "Classification of Solid Recovered Fuels," 2005.
- [40] "Pavojingų atliekų, kaip alternatyvaus kuro panaudojimas cemento gamyboje Preamble," 2010.
- [41] World Business Council for Sustainable Development, "Guidelines for Co-Processing Fuels and Raw Materials in Cement Manufacturing." 2014.
- [42] B. Scaglia, L. Paradisi, and F. Adani, "Intra- and inter-laboratory variability in Real Dynamic Respiration Index (RDRI) method used to evaluate the potential rate of microbial self heating of solid recovered fuel.," *Bioresource technology*, vol. 102, no. 3, pp. 3591–4, Feb. 2011.
- [43] Secretariat of the Basel Convention, "Technical guidelines on the environmentally sound co-processing of hazardous wastes in cement kilns," 2011.
- [44] GTZ-Holcim, "Guidelines on Co-processing Waste Materials in Cement Production," 2006.
- [45] Holcim, "Accept or Refuse Flowchart," p. 3, 2006.
- [46] M. Kara, "Environmental and economic advantages associated with the use of RDF in cement kilns," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 68, pp. 21–28, Nov. 2012.
- [47] União Europeia, "Jornal Oficial da União Europeia L100," 2013.
- [48] "Cadence Environmental Energy Inc. website," 2014. [Online]. Available: [http://www.alf-cemind.com/cd/inovative\\_solutions\\_other\\_specialized\\_equipment\\_Cadence.htm](http://www.alf-cemind.com/cd/inovative_solutions_other_specialized_equipment_Cadence.htm).
- [49] G. Genon and E. Brizio, "Perspectives and limits for cement kilns as a destination for RDF.," *Waste management (New York, N. Y.)*, vol. 28, no. 11, pp. 2375–85, Nov. 2008.
- [50] CIMPORTEC, "Maximização do coprocessamento de CDRs," 2012.
- [51] A. K. Chatterjee, "Chemistry and engineering of the clinkerization process — Incremental advances and lack of breakthroughs," *Cement and Concrete Research*, vol. 41, no. 7, pp. 624–641, Jul. 2011.
- [52] W. Ma, G. Hoffmann, M. Schirmer, G. Chen, and V. S. Rotter, "Chlorine characterization and thermal behavior in MSW and RDF.," *Journal of hazardous materials*, vol. 178, no. 1–3, pp. 489–98, Jun. 2010.
- [53] H. Caruso, "Reduction of CO2 Emissions from Cement Plants," University of Waterloo, 2006.
- [54] R. Weber, T. Kupka, and K. Zając, "Jet flames of a refuse derived fuel," *Combustion and Flame*, vol. 156, no. 4, pp. 922–927, Apr. 2009.
- [55] B. Krüger, a Mrotzek, and S. Wirtz, "Separation of harmful impurities from refuse derived fuels (RDF) by a fluidized bed.," *Waste management (New York, N. Y.)*, vol. 34, no. 2, pp. 390–401, Feb. 2014.
- [56] S. Akkapeddi, "Alternative Solid Fules for the production of Portland Cement," Auburn University, 2008.
- [57] J. I. Bhatti, "Role of Minor elements in Cement manufacture and Use," 2004.

- [58] A. R. Nielsen, R. W. Aniol, M. B. Larsen, P. Glarborg, and K. Dam-Johansen, "Mixing large and small particles in a pilot scale rotary kiln," *Powder Technology*, vol. 210, no. 3, pp. 273–280, Jul. 2011.
- [59] R. Oleniacz and M. Kasietczuk, "Co-incineration of Large Quantities of Alternative Fuels in a Cement Kiln – the Problem of Air Pollutant Emissions \*\*," *Geomatics and Environmental Engineering*, vol. 6, no. 4, 2012.
- [60] PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, "Trends in global CO2 emissions - 2013 report," 2013.
- [61] J. Conesa, L. Rey, S. Egea, and M. Rey, "Pollutant Formation and Emissions from Cement Kiln Stack Using a Solid Recovered Fuel from Municipal Solid Waste," *Environmental science & technology*, 2011.
- [62] CIMPOR, "Relatório de Sustentabilidade 2006," 2006.
- [63] CIMPORTEC, "Cozedura - Emissões Gasosas." 2008.
- [64] L. Tokheim, T. Gautestad, N.- Brevik, and D. Bjerketvedt, "Energy recovery from wastes : Experience with solid alternative fuels combustion in a precalciner cement kiln," 2001.
- [65] Scottish Environment Protection Agency, "Scottish Pollutant Release Inventory Reporting - Cement and Lime Guidance Note," 2012.
- [66] W. L. Greer, "Interactions Among Gaseous Pollutants from Cement Manufacture and Their Control Technologies," no. 2728, 2003.
- [67] R. K. Gupta, D. Majumdar, J. V. Trivedi, and a. D. Bhanarkar, "Particulate matter and elemental emissions from a cement kiln," *Fuel Processing Technology*, vol. 104, pp. 343–351, Dec. 2012.
- [68] L. Jarup, "Hazards of heavy metal contamination," *British Medical Bulletin*, vol. 68, no. 1, pp. 167–182, Dec. 2003.
- [69] Y. Li, H. Wang, J. Zhang, J. Wang, and R. Zhang, "Research on dioxins suppression mechanisms during MSW co-processing in cement kilns," *Procedia Environmental Sciences*, vol. 16, pp. 633–640, 2012.
- [70] M. Meirhofer, G. Piringer, D. Rixrath, M. Sommer, and A. M. Ragossnig, "Implementing an advanced waste separation step in an MBT plant: assessment of technical, economic and environmental impacts.," *Waste management & research : the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA*, vol. 31, no. 10 Suppl, pp. 35–45, Oct. 2013.
- [71] R. Sarc, K. Lorber, R. Pomberger, M. Rogetzer, and E. Sipple, "Design, quality, and quality assurance of solid recovered fuels for the substitution of fossil feedstock in the cement industry.," *Waste management & research : the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA*, vol. 32, no. 7, pp. 565–585, Jun. 2014.
- [72] A. Seemann, "Co-incineration of Municipal Solid Waste in Cement Industry," pp. 348–355, 2007.
- [73] E. Rada and M. Ragazzi, "Selective collection as a pretreatment for indirect solid recovered fuel generation.," *Waste management (New York, N.Y.)*, vol. 34, no. 2, pp. 291–297, Feb. 2014.

- [74] I. K. Kookos, Y. Pontikes, G. N. Angelopoulos, and G. Lyberatos, "Classical and alternative fuel mix optimization in cement production using mathematical programming," *Fuel*, vol. 90, no. 3, pp. 1277–1284, Mar. 2011.
- [75] C. A. Tsiliyannis, "Alternative fuels in cement manufacturing: Modeling for process optimization under direct and compound operation," *Fuel*, vol. 99, pp. 20–39, Sep. 2012.
- [76] A. R. Nielsen, "Combustion of large solid fuels in cement rotary kilns," Technical University of Denmark, 2012.
- [77] V. Goodship, *Management, Recycling and Reuse of Waste Composites*. 2010.
- [78] S. Arruda, "Influência da adição de resíduos de tinturarias têxteis na fabricação do clínquer de cimento portland," Universidade do Estado de Santa Catarina, 2007.
- [79] A. Badanoiu, J. Paceagiu, and G. Voicu, "Evaluation of the effect of some mineral additions on the burnability of raw mix in cement production," vol. 71, 2009.
- [80] H. Chen, *The Cement Plant Operations Handbook*, Fifth Edit. Tradeship Publications Ltd, 2007.
- [81] R. Kikuchi, H. Sato, Y. Matsukura, and T. Yamamoto, "Semi-pilot scale test for production of hydrogen-rich fuel gas from different wastes by means of a gasification and smelting process with oxygen multi-blowing," *Fuel Processing Technology*, vol. 86, no. 12–13, pp. 1279–1296, Aug. 2005.
- [82] S. Hamel, H. Hasselbach, S. Weil, and W. Krumm, "Autothermal two-stage gasification of low-density waste-derived fuels," *Energy*, vol. 32, no. 2, pp. 95–107, Feb. 2007.
- [83] S. Weil, S. Hamel, and W. Krumm, "Hydrogen energy from coupled waste gasification and cement production—a thermochemical concept study," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 12, pp. 1674–1689, Sep. 2006.
- [84] U. Narula, *Communication Models*. Atlantic Publishers & distributors Ltd, 2006.
- [85] AVE - Gestão Ambiental e Valorização Energética, "Nota sobre fontes de contaminação de cloro em CDR," 2012.



## 8 – Anexos

### 8.1 – Fontes de contaminação de cloro nos CDR

Tabela 8.1 - Fontes de Contaminação de Cloro nos CDR [85]

Descrição	Teor em Cloro (% m/m)
Material Compósito com película polimérica (Indústria Automóvel)	12,6
Granulado de plástico (Indústria da reciclagem de plástico)	12,7
Isolamento de cabos elétricos (Indústria Automóvel)	12,7
Toalha de Cozinha (Indústria de PVC)	25
Espuma negra (Indústria Automóvel)	17,4
Resíduos de Embalagens (Indústria Agroquímica)	1,6
Material compósito c/ película polimérica (Indústria Automóvel)	22,4
Isolamento de cabos elétricos triturado	25,4
Material compósito c/ película polimérica – várias configurações (Indústria Automóvel)	16,5
Fita plástica tipo embrulho	44,9
Napa sintética	4,3
Molas plásticas	48,0
Perfis de borracha isolante	18,0
Material compósito (Indústria do calçado)	2,0
Perfis de plástico negro	40,7
Luvas de borracha resistentes	17,5
Isolamento de cabos elétricos triturado	5,9
Napa Sintética negra (Indústria do Calçado)	21,4
Perfil plástico azul – suporte de vidro	42,0
Isolamento de cablagem elétrica	8,9
Tubo Plástico - PVC	41,8
Esponja Negra	12,2
Plástico Rígido Branco	36,5
Revestimento Plástico de Pavimentos	54,8
Fibras Sintéticas Coloridas	35,5
Napa Sintética - Revestimento de Sofás	17,3
Tubo PVC	40,5
Aparas plásticas do revestimento de estruturas metálicas (Indústria Metalomecânica)	46,7
Mangueiras plásticas (Indústria de produção de plásticos)	32,6
Granulado de plástico (Indústria de produção de plásticos)	2,4
Granulado de plástico (Indústria de produção de plásticos)	51,1
Apoio de cabides de roupa (Comércio)	3,4
Fitas de madeira com revestimento plástico (Indústria da madeira)	31,2
Material compósito com película polimérica (Indústria do calçado)	14,5
Papel de serigrafia (Serigrafia)	15,3
Mangueiras plásticas	12,6
Mangueiras plásticas	31,5
Tubagem de sistemas de pressão	30,5