



Estudo da Formação de Dioxinas e Furanos em Sistemas Auxiliares de Plantas de Cimento que Usam o Co-Processamento de Resíduos Combustíveis

Sérgio Araújo

UNIFEI – Universidade Federal de Itajubá – Av. BPS, 1303, Itajubá/MG Cep. 37500-903
ssaraujo@ime.efei.br

Rogério José da Silva

UNIFEI – Universidade Federal de Itajubá – Av. BPS, 1303, Itajubá/MG Cep. 37500-903
rogerio@iem.efei.br

Resumo - Cada vez mais, os fornos rotativos das indústrias de cimento têm sido utilizados para a destruição de resíduos industriais. A medida que cresce a demanda pelo co-processamento de resíduos nestes fornos, aumenta também a preocupação no que se refere às emissões de poluentes. Sabe-se que a queima de resíduos que contenham materiais com presença de halogênios acima de determinados níveis contribuem para a produção de compostos orgânicos conhecidos como dioxinas e furanos. Os fornos de cimento são uma boa opção para co-processamento justamente porque o tempo de residência dos gases no seu interior é suficientemente grande para garantir uma completa destruição de compostos orgânicos, mas dependendo do tipo e de onde os resíduos são introduzidos, pode não haver uma condição ótima para a destruição de dioxinas e furanos. Este artigo procura fazer uma análise dos fatores que levam à formação de dioxinas e furanos no interior de fornos rotativos, considerando as restrições quanto aos tipos de resíduos co-processados, pontos de alimentação e equipamentos de controle. A análise de perfis de temperatura e do tempo de permanência dos gases nas diferentes regiões no interior do forno, permite um acompanhamento das reações envolvidas no processo de queima.

Palavras Chaves: Dioxinas, Furanos, Cimento, Cinética, Combustão.

1. INTRODUÇÃO

Dioxinas e furanos são produtos químicos perigosos produzidos como subprodutos em vários processos de incineração de combustíveis e resíduos. Estes compostos estão sendo submetidos a controles bem restritos em várias partes do mundo, pelas respectivas agências de controle e normatização da área ambiental. Devido à sua toxicidade, sua formação deve ser evitada ou minimizada, para que a concentração deles no meio ambiente fique em níveis toleráveis pela saúde de animais e seres humanos.

Propriamente dito, as moléculas de dioxinas e furanos são simples e inofensivas. Suas fórmulas são $H_4C_4O_2$ e H_4C_4O , respectivamente. As representações estruturais são mostradas nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

Essas moléculas, por possuírem oxigênio ligado ao carbono com dupla ligação, são bastante reativas. O oxigênio é muito eletronegativo e ativa o carbono a ele ligado, criando um sítio eletropositivo sobre ele, favorecendo um ataque nucleofílico ao carbono. É muito comum esses

carbonos estarem fazendo parte de anéis fenílicos, um de cada lado, como se pode ver nas Figuras 3 e 4. Dessa forma, sua nomenclatura é acrescentada com o nome dos sufixos relativos, afim de melhor entendimento. Assim sendo, passarão a ser identificados como dibenzo-p-dioxina e dibenzo furano. O sufixo “di”, por se tratar de 2 anéis fenílicos; o prefixo “p”, usado na p-dioxina significa que os átomos de oxigênio estão em posição “para” do $-C_4O_2-$.

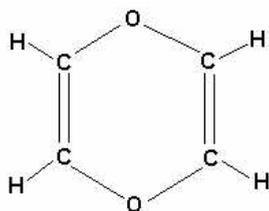


Figura 1 – p-Dioxina

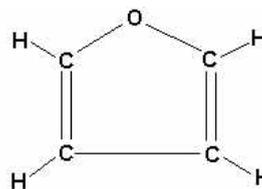


Figura 2 - Furano

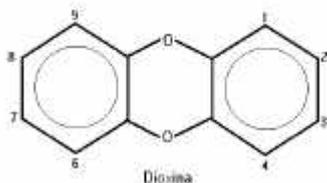


Figura 3 - Representação da dibenzo-p-Dioxina

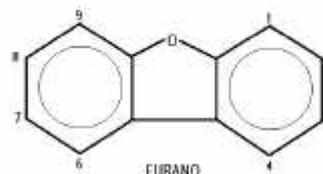


Figura 4 - Representação do dibenzo Furano

Essas figuras mostram 9 posições enumeradas. Assim como as moléculas de dioxinas e furanos, mostradas anteriormente, as moléculas de dibenzo-p-dioxina e dibenzo furano, quando as posições 1 a 9 estão preenchidas apenas com átomos de hidrogênio, não são classificadas como sendo tóxicas, ou pelo menos os estudos não demonstraram o contrário.

Quando fala-se em dioxinas e furanos está-se referindo aos compostos clorados destas duas moléculas. Quando no processo de combustão há condições necessárias e suficientes para a cinética de formação deles, vários tipos são formados simultaneamente. Portanto, se há a formação de compostos das famílias das dioxinas e furanos não tóxicos ou pouco tóxicos, haverá também a formação de compostos tóxicos entre eles. As dioxinas e furanos às quais esse texto irá se referir daqui por diante são compostos policlorados com dois anéis benzílicos ligados. Como o número de moléculas de cloro pode variar, convencionou-se chama-los de Dibenzodioxina Policlorada ou Dibenzofurano Policlorado, PCDD e PCDF respectivamente. Dentre todas as moléculas de dioxinas e furanos possíveis de serem formadas, a mais tóxico é o tetra cloro dibenzeno-p-dioxina, TCDD, com cloro nas posições 2, 3, 7 e 8 (vide Figura 5).

2. TOXICIDADE

A toxicidade das dioxinas e furanos varia muito entre as espécies enumeradas e é sabido que são compostos cancerígenos para a espécie humana. Muitos dados sobre toxicidade de dioxinas e furanos em seres vivos são obtidos em experimentos utilizando-se animais de laboratório. Em seres humanos, os estudos são limitados ao acompanhamento de pessoas que foram expostas à dioxinas e furanos durante acidentes ou condições impróprias de trabalho, ou tiveram contato com materiais contaminados. Ainda assim, fica difícil extrair dados quantitativos confiáveis, pois é quase impossível mensurar diversos fatores das condições de exposição e/ou contaminação (Paddock, 1989).



Figura 5 – Representação da TCDD



Figura 6 - Representação da TCDF

Para mensurar a toxicidade dos diversos tipos de dioxinas e furanos foi criado o conceito de Toxicidade Equivalente (TEQ). Por ele, a toxicidade dos vários tipos de dioxinas e furanos é comparada com a TEQ do 2,3,7,8 TCDD o qual é conhecido por ser o mais tóxico de todos. Desta forma pode-se montar uma tabela de Toxicidade Equivalente com a qual será possível calcular a toxicidade de uma mistura de dioxinas e furanos emitida por um processo qualquer que esteja sendo objeto de estudos. A Tabela 1 a seguir mostra as TEQs de dioxinas e furanos clorados extraídos do relatório da EPA (EPA-454/R97-003). Das 210 espécies encontradas de dioxinas e furanos, apenas as 17 constantes na Tabela 1 possuem algum nível de toxicidade equivalente; justamente aquelas que possuem cloro nas posições 3, 4, 7 e 8 simultaneamente.

TABELA 1 – Fatores de Toxicidade Equivalente Internacional (I-TEQs)

Configuração	I-TEQs
Dioxinas	
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
OCDD	0.001
Furanos	
2,3,7,8-TCDF	0.1
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
OCDF	0.001

T=tetra; Pe=penta; Hx=hexa; Hp=hepta; O=octa; C=Cloro; D=Dioxina; F=Furano

É importante dizer que a análise química qualitativa e quantitativa de dioxinas e furanos numa amostra é um processo demorado e muito caro, porque ela exige instrumentos de última geração e pessoal muito especializado. Tipicamente, desde o início da coleta de amostras até o resultado final leva-se em média 3 meses de trabalho (Gullett e Seeker, 1997).

3. FORMAÇÃO DE DIOXINAS E FURANOS

Três possibilidades de formação de PCDD e PCDF podem ser enumeradas:

- 1) A presença de PCDD e PCDF no combustível;
- 2) A formação a partir de precursores presentes nos gases de combustão, por exemplo, clorofenóis, clorobenzenos, ou bifenilas policloradas, produtos de combustão incompleta e na presença de fontes de cloro, que ao sofrerem reações químicas transformam-se em dioxinas e furanos;
- 3) Formação a partir do que é atualmente conhecido como “de novo synthesis”, um processo no qual a combustão incompleta de combustíveis gera partículas de carbono que ao serem quebradas dão origem a um sem número de outros compostos orgânicos, entre eles dioxinas e furanos.

A presença de dioxinas e furanos nos combustíveis, matéria prima ou nos resíduos e lixo incinerados pode ser uma possibilidade, mas é pouco provável que exista em quantidade suficiente para constar como emissões. Mesmo porque, na temperatura de combustão esses compostos orgânicos são degradados. A 800 °C e dois segundos de tempo de residência são suficientes para incinerá-los. Dioxinas e furanos são formados em zonas posteriores a zona de combustão sob temperaturas mais baixas, entre 180 e 550 °C aproximadamente (Fiedler, 1998).

A condensação de precursores é o nome que se dá às reações onde dois anéis aromáticos se unem, formando um composto poliaromático de dioxinas e furanos, ou mesmo uma bifenila que posteriormente pode criar uma nova ligação interna, com oxigênio, e tornar-se um furano, ou uma dioxina no caso de duas ligações. Essas moléculas precursoras podem ser os fenóis ou benzenos clorados.

Clorofenóis são importantes na formação de dioxinas e furanos clorados (Ghorishi e Altwicker, 1996). Pelo mecanismo proposto por Altwicker, 1996, essas moléculas são formadas muito rapidamente através de precursores. A condensação de precursores ocorre pela substituição nucleofílica onde fenoxifenóis são formados num primeiro estágio e depois há uma condensação direta ou um simples rearranjo interno na molécula de PCDD. A Figura 7 descreve o início desse processo. Muitos estudos demonstram que existe uma correlação entre temperatura e a razão de formação de PCDD e PCDF distintamente. Moléculas de PCDF são formadas em temperaturas mais elevadas que as moléculas de PCDD. Quando fenóis clorados são aquecidos, verifica-se que PCDD é formado em temperaturas acima de 250 °C. Para a formação de PCDF por condensação é requerida uma temperatura acima de 350 °C (Altwicker, 1996).

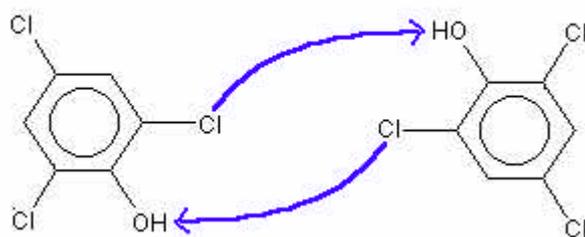


Figura 7– Ataque nucleofílico para reação de condensação

Weber e Hagnmaier, 1999, em seus experimentos, verificaram uma forte dependência entre a temperatura e a razão PCDD/PCDF. Quando clorofenóis são pirrolizados até uma temperatura próxima de 350 °C, somente dioxinas são formadas. Acima dessa temperatura verificou-se também a formação de furanos.

A formação de dioxinas e furanos a partir de partículas de material contendo elevadas concentrações de carbono (fuligem) recebe a designação internacionalmente aceita de “de novo synthesis”. Essa expressão vem da suposição levantada inicialmente de que as moléculas de PCDD e PCDF eram formadas pela reação de carbono elementar com oxigênio e cloro. Atualmente sabe-se que esse processo tem como base a quebra de moléculas muito grandes de carbono, as macro

moléculas de carbono, na presença de cloro e oxigênio. As reações de formação de dioxinas e furanos por esse processo são mais lentas que aquelas verificadas pela condensação de precursores, mas é frequentemente citada como a maior fonte delas (Buekens e Huang, 1996). Isso é devido à grande intensidade de formação de fuligens nos processos de combustão. A “de novo synthesis” é uma reação heterogênea e usa alguns elementos, principalmente óxidos e metais, como catalizadores. Os metais de transição, especialmente o cobre II, tem uma importante participação na formação de PCDD e PCDF. Com a interferência desses metais, as macro moléculas de carbono tem várias de suas ligações C-H (carbono-hidrogênio) substituídas por C-Cl (carbono-cloro) pela ação do cobre ou outro metal (Stieglitz, 1998). A etapa seguinte à incorporação de cloro na macro molécula de carbono, pela ação catalítica de um metal de transição, é sua degradação e oxidação também catalisada por metais. Os principais produtos dessa etapa são o CO, CO₂, a H₂O e o HCl. Há também a formação de PCDD e PCDF numa proporção de 10⁻³ e 10⁻⁵, respectivamente, em relação a concentração de carbono macromolecular nas condições de pós combustão (Stieglitz, 1998). A mesma relação de conversão é proposta por Huang e Buekens (Huang e Buekens, 1996). Stieglitz e seus colaboradores demonstraram que a “de novo synthesis” ocorre especificamente a partir dessas macro moléculas (Stieglitz et ali. apud Huang e Buekens, 1996).

Numa indústria de cimento, a poeira do forno desempenha um papel muito importante nas reações catalíticas que levam à formação de PCDD e PCDF. Ela contém óxidos, carbono particulado e cinzas volantes que possuem o efeito catalisante para a reação de formação. O óxido de ferro apresenta efeito catalítico sobre a formação de dioxinas e furanos (Ismo e Juhani, 1997); óxido o qual é constituinte nas reações de clinquerização. Sem o efeito catalítico, as reações de formação de PCDD e PCDF podem levar alguns minutos para se concretizarem, mas sob condições catalíticas, e dentro da faixa de temperatura de 250°C a 350 °C, as reações levam menos de 1 segundo.

4. TERMODINÂMICA DE FORMAÇÃO DE DIOXINAS E FURANOS

A análise das propriedades termodinâmicas de PCDD e PCDF nos fornece uma quantidade substancial de informações sobre o comportamento desses compostos em diversas condições de temperatura. A dificuldade aqui existe justamente no fato dos dados, até data recente, serem bastante escassos, o que felizmente tem se modificado nos últimos dois anos. Uma reação de formação ou destruição de dioxinas e furano pode ser analisada do ponto de vista da variação da Energia Livre de Gibbs, ΔG, a qual determinará a constante de equilíbrio da mesma. Uma reação onde ΔG é menor que zero, tende para o lado dos produtos, para pressões da ordem de uma atmosfera. A Equação (1) mostra a constante k de equilíbrio em função do ΔG e da temperatura T.

$$k = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad (1)$$

A variação da Energia Livre de Gibbs é calculada pela Equação (2),

$$DG = DH - T \cdot DS \quad (2)$$

Onde,

$$\Delta H = H_f^0 + \int_{T_0}^T C_p dT \quad (3)$$

e

$$\Delta S = S_f^0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (4)$$

Os valores de entalpia padrão de formação, H_f^0 e entropia de formação, S_f^0 , bem como os valores dos parâmetros C_p são encontrados em tabelas publicadas em trabalhos recentes para dioxinas e furanos. A equação de C_p como função da temperatura é dada na Equação (5).

$$C_p = A + B.T.10^{-3} + C.T^2.10^{-5} + D.T^2.10^{-6} \quad (5)$$

Tabela 2 – Parâmetros Termodinâmicos Para Algumas Dioxina e Furanos, Clorobenzeno e Clorofenol

Composto	H_f J/mol	S_f J/mol.K	A	B	C	D
T ₄ CDD	-345140	478.064	215.892	355.999	-67.006	-116.65
P ₅ CDD	-190000	550.100	243.560	336.203	-68.912	-112.65
Hx ₆ CDD*	-218939	578.173	268.839	312.861	-65.708	-105.79
Hp ₇ CDD	-245000	607.100	288.009	299.214	-70.601	-103.15
OCDD	-411540	572.078	302.525	282.366	-72.941	-97.132
T ₄ CDF	-50000	489.700	204.984	344.25	-66.005	-113.83
P ₅ CDF**	-75000	524.100	227.320	325.638	-66.771	-109.05
P ₅ CDF**	-75000	524.200	227.340	325.61	-66.767	-109.04
Hx ₆ CDF*	-103971	558.093	253.896	299.673	-64.172	-100.72
Hp ₇ CDF	-130013	586.868	271.924	288.478	-68.209	-99.507
OCDF	-160000	603.700	294.326	269.748	-68.978	-94.677
T ₃ CPh	-165400	389.6	183.24	83.67	-65.31	-16.40
D ₂ CPh	-146200	375.8	174.17	94.94	-66.75	-18.45
T ₃ CBz	16300	372.9	171.82	81.20	-63.33	-16.045

Fonte: Yazawa, A; Nakazawa, S.; e Menad, N., 1999

Os valores de C_p para os outros componentes da reação de condensação são encontrados na literatura. Esses dados foram utilizados para analisar a formação de TCDD através de 6 caminhos, como mostrado na Tabela 3 e representado no Gráfico 1 a seguir.

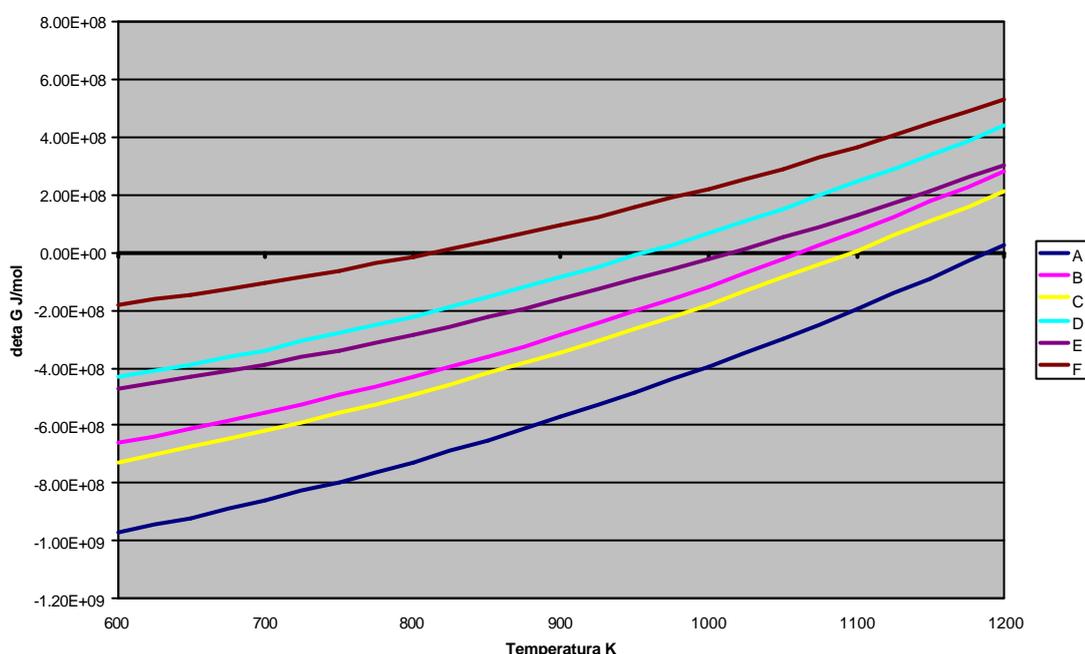
Tabela 3 - ΔG Para Formação de TCDD Por Condensação de Precursores

Temperatura °K	Condensação Benzeno A	Condensação Fenol B	Condensação Clorobenzeno C	Condensação Clorofenol D	Condensação Diclorobenzeno E	Condensação Diclorofenol F
600	-9.709e5	-6.592e5	-7.268e5	-4.335e5	-4.747e5	-1.824e5
650	-9.173e5	-6.105e5	-6.752e5	-3.881e5	-4.335e5	-1.474e5
700	-8.585e5	-5.563e5	-6.188e5	-3.379e5	-3.880e5	-1.081e5
750	-7.943e5	-4.967e5	-5.576e5	-2.827e5	-3.382e5	-6.435e4
800	-7.249e5	-4.317e5	-4.916e5	-2.226e5	-2.842e5	-1.624e4
850	-6.502e5	-3.614e5	-4.208e5	-1.576e5	-2.259e5	3.624e4
900	-5.702e5	-2.856e5	-3.451e5	-8.767e4	-1.633e5	9.308e4
950	-4.849e5	-2.044e5	-2.646e5	-1.280e4	-9.652e4	1.543e5
1000	-3.942e5	-1.178e5	-1.793e5	6.700e4	-2.546e4	2.199e5
1050	-2.983e5	-2.585e4	-8.921e4	1.517e5	4.986e4	2.898e5
1100	-1.971e5	7.155e4	5.762e3	2.414e5	1.294e5	3.641e5
1150	-9.050e4	1.744e5	1.056e5	3.360e5	2.133e5	4.428e5
1200	2.138e4	2.826e5	2.103e5	4.356e5	3.014e5	5.258e5

Os resultados anteriores evidenciam que a condensação de precursores clorados é mais difícil que a condensação de anéis aromáticos não clorados ou com poucos átomos de cloro, o que leva a conclusão que, no caso da condensação de precursores, as reações de cloração ocorrem depois da condensação. PCDD e PCDF altamente clorados são mais difíceis de formar que os menos clorados. Os resultados demonstram também que a diminuição da temperatura favorece a formação de dioxinas e furanos. Temperaturas elevadas favorecem muito as reações de decomposição, tornando-as rápidas e impedindo a presença de PCDD e PCDF no equilíbrio.

Calculou-se também a variação da energia livre de Gibbs para as reações de combustão de dioxinas e furanos. Em qualquer temperatura, dentro do intervalo proposto, o resultado mostrou uma forte tendência à combustão desses compostos. A ordem de grandeza da energia livre de Gibbs foi de 10 a 100 vezes maior que o processo de cloração ou formação de dioxinas e furanos por condensação.

Gráfico 1 - Variação da Energia Livre de Gibbs



5. FORMAÇÃO DE DIOXINAS E FURANOS EM SISTEMAS DOS FORNOS DE CIMENTO

É sabido que um forno de cimento possui condições ótimas para o co-processamento de resíduos que possuam dioxinas e furanos em sua composição, já que as temperaturas ali observadas são muito elevadas e suficientes para a destruição das moléculas destes compostos. Os tipos de fornos de produção de clínquer mais utilizados são do de via úmida, onde a matéria prima entra em forma de pasta no interior do forno rotativo, e o de via seca, onde a matéria prima é introduzida seca e finamente moída. No Brasil os fornos mais utilizados são os de via seca, cuja temperatura na saída do forno é bem mais elevada, mas é feito um aproveitamento energético em seguida, através de ciclones em estágios sucessivos.

Apesar das condições ótimas para a destruição de dioxinas e furanos dentro do forno, podem existir condições boas para sua formação em etapas seguintes. As cinzas volantes, partículas e superfícies metálicas servem como meios catalisantes para a formação de dioxinas e furanos, o que ocorre em locais com temperatura entre 230°C e 400°C.

Um dos recursos utilizados pela indústria cimenteira é promover o rápido resfriamento dos gases após a saída do forno. Neste particular os fornos de via seca levam boa vantagem, pois são dotados

de torres de ciclones que promovem o aquecimento da matéria prima que desce em contra corrente. Após esta etapa, muitos processos possuem torres de aspersão de água, que além de promoverem a diminuição da concentração de particulados no eletro-filtro, promovem também um bom resfriamento dos gases. A presença de SO_2 nos gases também ajuda no controle das emissões. A maioria dos combustíveis usados na fabricação de cimento, carvão ou óleo combustível, possuem consideráveis taxas de Enxofre, que quando queimado forma SO_2 . Ainda que a quantidade de enxofre no combustível seja baixa, costuma-se acrescentar gesso na matéria prima afim de se obter uma atmosfera ácida no interior do forno, a qual promoverá a redução da concentração de bases alcalinas prejudiciais à operação do forno. Via de regra, esta atmosfera rica em enxofre contribuirá também para a não formação de dioxinas e furanos, conforme estudos feitos em escala piloto a pedido da USEPA-United States Environmental Agency (Gullett e Seeker, 1997). Estes estudos também demonstram que há uma forte correlação entre as emissões de monóxido de carbono e as emissões de dioxinas e furanos. Como é bastante difícil e caro monitorar diretamente as emissões de dioxinas e furanos, é regra fazer um bom controle da combustão, pelo monitoramento das emissões de CO e, indiretamente, o controle de dioxinas e furanos estará também sendo feito. O conselho de Tecnologia Ambiental dos EUA propôs que os limites de emissões de CO ficasse estabelecido em 100 ppm e de Hidrocarbonetos totais (precursores) em 20 ppm afim de se manter os níveis de emissões dentro do limites indicado pela USEPA, qual seja, de $0,12 \text{ ng/Nm}^3$ corrigido para 7% de oxigênio livre. A norma européia estabelece $0,1 \text{ ng/Nm}^3$ para 11% de oxigênio livre (Richardson, 1995).

As temperaturas necessárias para as reações de clínquerização, ou seja, combinação dos óxidos de cálcio, silício, ferro e alumínio, atingem 1450°C no interior do forno rotativo. As temperatura de chama ficam na faixa de 1600°C a 1900°C . O ambiente no interior do forno é amplamente oxidativo, já que a quantidade de ar excede em muito a demanda estequiométrica necessária para a combustão. Sob essas temperaturas e condições, a destruição de dioxinas e furanos acontece em frações de segundos. Considerando que o tempo de residência no interior do forno é da ordem de 3 a 6 segundos, dependendo do volume de ar deslocado, do diâmetro do forno e do seu comprimento, a destruição de qualquer espécie de composto orgânico, clorobenzenos, clorofenóis, bifenilas, dioxinas e furanos, presente no combustível ou formada nos primeiros instantes da combustão, é dada como certa. Portanto, o forno rotativo de produção de clínquer não constitui, a primeira vista, potencial de risco para a formação de dioxinas e furanos, quando considerado isoladamente. Deve-se considerar também a posição em que o resíduo a ser co-processado é introduzido nesse forno. Quando esse resíduo, por algum motivo técnico e operacional, é introduzido além da zona da chama, conhecida como zona de queima, e onde a temperatura é menor, podem existir condições para a formação de macro moléculas de carbono e de moléculas precursoras que levarão adiante a formação de dioxinas e furanos.

As indústrias de cimento têm visto há algum tempo o co-processamento de resíduos combustíveis (óleos, graxas, borras, etc.) de outras empresas como uma fonte de renda. A queima desses resíduos elimina um passivo ambiental gerado pela empresa contratante do serviço. Mas é do interesse da indústria que opera o forno de clínquer que essa atividade não interfira na operação do sistema, principalmente do forno que é de operação mais crítica. Por esse motivo, a prática corrente é introduzir o resíduo a ser co-processado na saída do forno logo na base da torre de ciclones. A torre de ciclones é um conjunto em série de ciclones dispostos um sobre outro que promovem a troca de calor entre os gases quentes que deixam o forno e a matéria prima que entra para calcinada formando o clínquer. Esses gases deixam o forno numa temperatura que pode variar de 900°C a 1000°C . No processo de troca de calor com a farinha, a temperatura é baixada para 250°C a 300°C . A introdução do resíduo é feita em muitas indústrias na região existente entre o forno e a base da torre de ciclones, conhecida como “caixa de fumaça”. É desejável que esse resíduo seja introduzido de forma pulverizada, de forma que maximize o potencial de combustão desse resíduo e que isso ocorra no menor tempo possível. A introdução de resíduos combustíveis na caixa de fumaça é conveniente para a operação do sistema, pois minimiza as variabilidades que poderiam existir de um combustível para outro. Mesmo já tendo passado pelo forno, onde alimentou a combustão de

grande quantidade de combustível convencional, os gases que passam pela torre de ciclones possui ainda muito oxigênio, afim de garantir oxigênio livre nos gases da chaminé e a não presença de monóxido de carbono no precipitador eletrostático. Altwicker, 1996, já havia observado que um ambiente oxidante inibe a formação de PCDD e PCDF, e Yazawa, et. ali., 1999, mostraram que concentrações de oxigênio elevadas, isso é, uma relação O_2 /carbono acima de 1, anula a formação de dioxinas e furanos. Nas condições em que o forno opera, essa relação é atingida com facilidade. Entretanto, pode haver a formação de precursores que levarão a formação de dioxinas e furanos em etapas seguintes se houver condições.

Após deixar a torre de ciclones, os gases de combustão são conduzidos por dutos até os filtros de mangas e para o eletrofiltro. É normal acontecer a deposição de material particulado nas paredes desses dutos, formando uma crosta cuja composição contém partes da farinha crua e das cinzas volantes, isso é, minerais e produtos de combustão incompleta, quando ocorrer. Juntamente com a temperatura dos gases, que por ali passam, podem existir condições excelentes para a formação de dioxinas e furanos por “de novo synthesis”, uma vez que essa reação acontece justamente naquela janela de temperatura de 250°C a 350°C. Como agravante, existe o fato de que os álcalis existentes nas matérias primas formam ciclos voláteis no interior do sistema, vaporizando nas regiões mais quentes e condensando nas regiões mais frias. Esses ciclos elevam em muito a concentração de sódio, potássio e cloro nessas regiões até existir um equilíbrio que os incorpore em definitivo ao clínquer. Essa alta concentração na região posterior à torre de ciclones contribui para o fornecimento de cloro e daí para a formação de dioxinas e furanos. A temperatura dos gases e do material particulado ao chegar ao precipitador eletrostático é suficientemente baixa, de 140°C a 170°C, para que as reações de formação de dioxinas e furanos não ocorram. Portanto, não há preocupação de que partículas de carbono ali presentes e moléculas precursoras promovam a formação desses compostos. Entretanto, sendo ele um eficiente dispositivo para a captura desses materiais particulados, ele serve indiretamente para a diminuição da quantidade de PCDF e PCDD formada em outras partes do processo, se isso ocorrer. As moléculas de dioxinas e furanos são muitas vezes encontradas impregnando as partículas de cinzas volantes e a captura dessas partículas controla as emissões das mesmas. Esse material coletado no precipitador eletrostático retorna ao sistema.

6. CONCLUSÕES

A introdução de resíduos a serem co-processados na base da torre de ciclones pode parecer conveniente para a indústria que opera o forno, mas apresenta alguns inconvenientes. Mesmo existindo ali condições favoráveis de destruição de compostos orgânicos aromáticos, dioxinas e furanos, há também lá a possibilidade da formação de novas moléculas aromáticas e de fuligem, levando a formação de PCDD e PCDF. A introdução de resíduos junto à chama principal do forno parece ser uma opção melhor, pois há uma maior temperatura e por um tempo mais longo, promovendo à destruição de possíveis precursores. Entretanto, isso não impede que a indústria continue co-processando resíduos pela sua introdução na base da torre, desde que as condições oxidantes a atmosfera sejam preservadas e haja uma boa micronização do combustível, afim de que a combustão ocorra de maneira mais completa quanto possível.

O tipo de resíduo sendo co-processado também pode concorrer para a formação de dioxinas e furanos. Pneus, borras oleosas, borras de tintas, refugos de refinarias, ligninas, madeiras, plásticos, etc. são alguns dos resíduos mais comuns encontrados no co-processamento. Podem existir ainda resíduos que contenham fontes de cloro, como PVCs, NaCl, HCl, CFCs e outros. A combinação de estruturas orgânicas complexas, atmosfera com presença de cloretos (e outros haletos), faixa de temperatura adequada e presença de meios catalisantes, fatalmente desencadeará a formação de equivalentes de dioxinas e furanos.

7. AGRADECIMENTOS – Os autores agradecem o apoio dado pelo CNPq e pela CAPES para a realização deste trabalho.

8. REFERÊNCIAS

- Altwicker, Elmar R. – Formation of PCDD/F in municipal solid waste incinerators: laboratory and modeling studies – *Journal of Hazardous Material*, vol. 47, pp. 137-161, 1996
- EPA - Locating And Estimating Air Emissions From Sources Of Dioxins And Furans –454/R-97-003 – Office of Air Quality Planning And Standards USEPA, May-1997
- Fiedler, H.- Thermal Formation of PCDD/PCDF: A survey – *Environmental Engineering Science*, vol.15, n. 1, 1998
- Ghorishi, S.B. e Altwicker, E. R. – Rapid Formation Of Polychlorinated Dioxin/Furan During The Heterogeneous Combustion of 1,2-Dichlorobenzene and 2,4-Dichlorophenol –*Chemosphere*, vol. 32, No. 1, pp 133-144, 1996
- Gullett, Brian; e Seeker, Randy; 1997 – EPA – Dioxin and Furan Foramation, Control And Monitoring, ICCR Meeting.
- Huang, H.; e Buekens, A. – De novo synthesis of PCDD and PCDF: proposal of a mechanist scheme – *The science of the total environmental*, n. 193, pp. 121-141, 1996
- Ismo, H.; Kari, T.; Juhani, R. – Formation of Chorinated Compounds Catalyzed by Copper and Iron – *Chemosphere*, Vol 34, N ° 12, pp 2649-2662, 1997
- Paddock, Todd; 1989 – Dioxins and Furans: The Health Hazards – *Academy os Natural Sciences* – July, 1989 <http://www.acnatsci.org/erd/ea/diox32.html>
- Richardson, Mark A– EPA 1995 – Recycling or Disposal of Hazardous Waste Combustion in Cement Kiln – Na Introducion to Policy and Legal Inssues Associated With Burning Hazardous Waste in Cement Kiln.
- Stieglitz, L. – Selected topics on the de novo synthesis os PCDD/PCDF on fly ash – *Environmental Engineering Science*- vol.15, n. 1, 1998
- Weber, Roland; Hagenmaier, Hanspaul – PCDD/PCDF Formation In Fluidized Bed Incinerator – *Chemosphere*vol. 38, n. 11, pp. 2643-2654, 1999.
- Yazawa, A.; Nakazawa, S. Menad, N. – Thermodynamic evaluation on the formation of dioxins and furans in combustion gas - *Chemosphere*, vol. 39, n 14, pp. 2419-2432, 1999