

CENTRO UNIVERSITÁRIO DE FORMIGA - UNIFOR
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ELSON RIBEIRO DA SILVA

**USO DO COQUE DE PETRÓLEO COMO COMBUSTÍVEL NOS FORNOS DE
CALCINAÇÃO**

FORMIGA – MG
2017

ELSON RIBEIRO DA SILVA

**USO DO COQUE DE PETRÓLEO COMO COMBUSTÍVEL NOS FORNOS DE
CALCINAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química do UNIFOR – MG, como requisito parcial para obtenção de título de bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Neylor Makalister Ribeiro Vieira.

FORMIGA – MG

2017

S586 Silva, Elson Ribeiro da.
Uso do coque de petróleo como combustível nos fornos de calcinação /
Elson Ribeiro da Silva. – 2017.
54 f.

Orientador: Neylor Makalister Ribeiro Vieira.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia
Química)-Centro Universitário de Formiga-UNIFOR, Formiga, 2017.

1. Coque de petróleo. 2. Calcinação. I. Título.

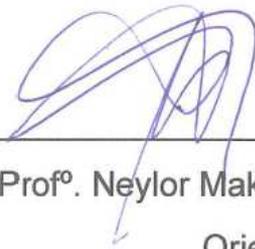
CDD 661.804

Elson Ribeiro da Silva

USO DO COQUE DE PETRÓLEO COMO COMBUSTÍVEL NOS FORNOS DE
CALCINAÇÃO

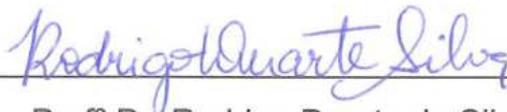
Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia
Química do UNIFOR – MG, como
requisito parcial para obtenção de título de
bacharel em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA



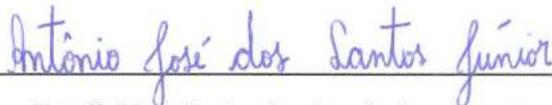
Prof.º Neylor Makalister Ribeiro Vieira

Orientador



Prof.º Dr. Rodrigo Duarte da Silva

UNIFOR/MG



Prof.º Me. Antonio José dos Santos Júnior

UNIFOR/MG

Formiga, 01 de novembro de 2017.

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Diversidade da utilização da cal nas indústrias.....	16
Gráfico 2 – Distribuição do consumo de energia térmica na indústria de cal no Brasil	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – LME para poluentes atmosféricos base seca 8% de O ₂	18
Tabela 2 – Produção brasileira de petróleo e demanda doméstica de derivados (m ³ /d)	37
Tabela 3 – Composição típica do coque de petróleo	38
Tabela 4 – Poder calorífico superior dos materiais carbonados.....	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

% - Porcentagem.

°C - Grau Celsius

A. C. - Antes de Cristo

ABPC – Associação Brasileira dos Produtores de Cal

CO₂ - Dióxido de Carbono

CaO - Óxido de cálcio

CaCO₃ - Calcário alto cálcio

C_nH_{2n+2} - Hidrocarbonetos alifáticos saturados

CNP - Conselho Nacional de Petróleo

COPAM - Conselho Estadual de Política Ambiental

CVP - Coque verde de petróleo

GLP - Gás liquefeito de petróleo

ISO - Organização internacional para padrão

LME - Limite máximo de emissão permitido

mg - Miligrama

MgO - Óxido de magnésio

NO_x - Número de oxidação

O₂ - Oxigênio

OC - Óleo combustível

QAV - Querosene de aviação

RPBC - Refinaria Presidente Bernardes

s.d. - Sem data

SO₂ - Dióxido de enxofre

UCR - Unidade coque retardado

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Imagens ilustrativas do processo de produção da cal (Brasil) feito por empresas de grande porte	20
Figura 1.1 Jazida de calcário.....	20
Figura 1.2 – Mineração (perfuração).....	20
Figura 1.3 – Mineração (detonação)	21
Figura 1.4 – Mineração (carregamento e transporte)	21
Figura 1.5 – Britagem.....	21
Figura 1.6 – Calcinação fornos verticais.....	21
Figura 1.7 – Moagem em moinhos bolas.....	21
Figura 1.8 – Hidratação.....	21
Figura 1.9 – Embalagem	22
Figura 1.10 – Expedição ao mercado	22
Figura 02 – Pedra de cal virgem.....	23
Figura 03 – Estágios fornos de calcinação	25
Figura 04 – Forno rotativo	28
Figura 05– Conjunto de fornos verticais tipo AZBE.....	28
Figura 06 – Forno vertical de fluxo paralelo regenerativo	29
Figura 07 – Influência da temperatura de calcinação	30
Figura 08 – Coque petróleo esponja.....	34
Figura 09 – Coque petróleo agulha.....	35
Figura 10 – Coque petróleo chumbinho ou <i>shot coke</i>	36

RESUMO

O coque de petróleo é um subproduto da indústria de refino de petróleo, que tem alto poder calorífico e preço competitivo. Devido às quantidades crescentes de petróleo, a produção de coque processado tende a aumentar. Com a disponibilidade de coque de petróleo, este se tornou atraente para o setor industrial, principalmente para o setor da indústria da cal. Este trabalho teve como objetivo principal, descrever o uso do coque de petróleo como combustível no processo produtivo de cal. A metodologia adotada foi a revisão bibliográfica. Conclui-se que, na indústria de cal, o processo que consome mais energia é o de calcinação. Considerando este aspecto, o mercado atual consumidor de coque de petróleo deve ser expandido, a indústria da cal, hoje, aumenta seus limites de uso, devido a constante busca por fontes alternativas de energia e qualquer que seja o caminho a seguir para o uso de coque de petróleo, os consumidores devem considerar os padrões de emissão de poluentes, principalmente o dióxido de enxofre.

Palavras-chave: Coque de Petróleo. Calcinação. Cal.

ABSTRACT

Petroleum coke is a byproduct of the petroleum refining industry, which has high calorific power and competitive price. Due to increasing amounts of heavy oil, the production of processed coke tends to increase. With the availability of petroleum coke, it has become attractive to the industrial sector, especially to the lime industry. The main objective of this work was to describe the use of petroleum coke as a fuel in the lime production process. The methodology adopted was the bibliographic review. It is concluded that, in the lime industry, the process that consumes the most energy is that of calcination. Considering this aspect, the current consumer market for petroleum coke should be expanded, the lime industry, today, increases its limits of use, due to the constant search for alternative sources of energy and whichever path to follow for the use of consumers should consider emission standards for pollutants, especially sulfur dioxide.

Keywords: Coke of Oil. Calcination. Lime.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo Geral	13
2.2 Objetivos Específicos	13
3 JUSTIFICATIVA	14
4 REFERENCIAL TEÓRICO	15
4.1 A utilização da cal	15
4.1.1 Produção de cal	16
4.1.2 A produção de cal e sustentabilidade ambiental	17
4.1.3 Etapas do processo produtivo da cal	18
4.1.4 Tipos de cal	22
4.1.4.1 Cal virgem	22
4.1.4.2 Cal hidratada	23
4.1.4.3 Cal hidráulica.....	24
4.2 Calcinação.....	24
4.2.1 Etapas do processo de calcinação	25
4.2.2 Tipos de fornos existentes para processo de calcinação	26
4.2.3 Combustíveis mais usados no processo de calcinação	31
4.2.4 Coque de petróleo como combustível no processo de calcinação da cal	33
4.2.4.1 Origem.....	34
4.2.4.2 Oferta.....	36
4.2.4.3 Características	37
4.2.4.4 Qualidade	39
4.2.4.4.1 Uso do coque no processo de calcinação	40
5 DISCUSSÃO	42

6 METODOLOGIA	44
6. 1 Tipo de pesquisa	44
6. 2 Etapas de investigação	44
6.2.1 Escolha do tema	44
6.2.2 Levamento bibliográfico preliminar	44
6.2.3 Formulação do problema.....	45
6.2.4 Elaboração do plano provisório de assunto	45
6.2.5 Identificação das fontes	45
6.2.6 Localização e obtenção das fontes	45
6.2.7 Leitura do material	45
6.2.8 Tomada de apontamentos.....	46
6.2.9 Organização lógica do assunto	46
6.2.10 Redação do texto	46
CONCLUSÃO	48
REFERÊNCIAS.....	50

1 INTRODUÇÃO

A cal é um produto altamente versátil com inúmeras aplicações. Ela é utilizada, como por exemplo, na indústria metalúrgica, de construção e química.

O Brasil é um grande produtor de cal, sendo o estado de Minas Gerias responsável por 60% da produção nacional. A cal é resultante de um processo de decomposição térmica do calcário, rocha sedimentar geralmente formada pelos minerais calcita e dolomita (SILVA, 2009).

Nesse contexto, os produtores de cal precisam cada vez mais melhorar seus processos para se manterem nesse mercado. Atualmente indústrias, inclusive a do ramo da cal, buscam alternativas para atender as necessidades da demanda mundial com produtos de altíssima qualidade e em contrapartida são submetidas a desafios como, por exemplo, produzir mais e garantir um desenvolvimento sustentável. Assim, com a implementação de métodos gerenciais responsáveis e empresas competitivas, haverá garantia de processos produtivos eficazes todo tempo.

Existem registros de utilização de cal desde os primórdios da humanidade, estando presente através de pinturas ou como consolidantes a fim de fixar e estabilizar estruturas como na construção de pirâmides, muralha da China, igrejas e habitações (GUIMARÃES, 2002).

Há cerca de meio século, quando a produção da cal era feita de forma simples e direta, a calcinação ocorria em medas (montes) ou em fornos de alvenaria de tipos e capacidades diversas, transportavam-se a cal até o consumidor no estado em que saía do forno, em vasilhames dos mais variados, tais como, sacos de aniagem, caixote, barril e até em jacás (balaios de bambu) (JOHN; PUNHAGUI; CINCOTTO, 2014).

Atualmente o mercado da cal no Brasil é marcado pela presença de grandes empresas internacionais e nacionais, que operam de maneira formal utilizando tecnologia similar a dos países desenvolvidos, e também de pequenas empresas que produzem cal em fornos verticais artesanais intermitentes, alimentados por biomassa de procedência variável, adotando processos com baixa eficiência e atuando com graus variados de informalidade trabalhista, ambiental, fiscal e de qualidade de produto. Assim sendo, é difícil estimar a quantidade de cal produzida sem licença ambiental, estima-se algo entre 15% e 20% da produção. Se incluída

também a informalidade fiscal, estimam-se taxas superiores (JOHN; PUNHAGUI; CINCOTTO, 2014).

A maioria das indústrias, no processo de escolha de um novo combustível, faz testes de queima, e, assim, analisam a viabilidade do mesmo. A engenharia química no meio industrial, onde a competitividade é acirrada, visa sempre melhorar seus processos de produção a fim de minimizar custos para maximizar lucro, garantindo também um produto de excelência e mais acessível. Portanto, a otimização se tornou um processo importante que ajuda a indústria química para se manterem competitivas (CARPIO, 2005).

O coque de petróleo é um subproduto da indústria do refino petrolífero. Possui alto teor calorífico, baixo custo e o teor de enxofre é relativo ao tipo de petróleo do qual o coque é originado. A produção de coque tem aumentado devido à produção cada vez maior de petróleo pesado processado (SPEIGHT¹, 2004 *apud* LEÃO, 2012).

A Petrobrás iniciou sua produção em 1974, quando entrou em operação a Refinaria Presidente Bernardes (RPBC). Desde então, a quantidade produzida vem aumentando cada vez mais, otimizando o processamento dos petróleos nacionais. Uma parcela desta produção de coque de petróleo é direcionada parcialmente ao segmento nacional de calcinação da cal (FARAH, 2012).

Qualquer combustível utilizado deverá ter certificação quanto à origem, à qualidade e permitir emissões atmosféricas dentro dos limites estabelecidos pela legislação ambiental vigente. A utilização de combustíveis que contenham compostos clorados ou precursores da formação de dioxinas ou furanos dependerá de prévia autorização do órgão ambiental competente (SILVA e QUELHAS, 2006).

Este trabalho de Conclusão de Curso foi desenvolvido com base no seguinte questionamento: Quais aspectos (teor de enxofre, estabilidade química, teor de cinzas e de compostos voláteis) devem ser analisados para uso do coque de petróleo no processo de calcinação da cal?

¹ SPEIGHT, J. G. New approaches to hydroprocessing: Catalysis Today. Vol 98, 2004.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Descrever o uso do coque de petróleo como combustível no processo produtivo de cal.

2.1 Objetivos Específicos

- Relatar o processo produtivo da cal;
- Descrever os combustíveis disponíveis ao processo;
- Apontar as características do coque de petróleo.

3 JUSTIFICATIVA

O processo de fabricação de cal virgem é complexo devido à utilização de diversos tipos de combustíveis. As fontes de combustíveis exercem grande influência sob a qualidade do produto e sobre os custos de fabricação, assim a escolha do combustível deve ser criteriosamente planejada.

Devido às suas propriedades, o coque de petróleo é amplamente utilizado como fonte geradora de energia ou como redutor nas indústrias como as de ferro-gusa, de ferro-ligas, cerâmica, cimenteira, termelétrica a carvão, fundição, calcinação, gaseificação, secagem de grãos e indústrias químicas no geral. Atualmente, cerca de $\frac{3}{4}$ do que é produzido no mundo é usado como combustível (FARAH, 2012).

Diversos trabalhos (Klonne et al², 1987; API³, 2007; EPA⁴, 2011 *apud* FARAH, 2012) indicam a baixa toxicidade do coque de petróleo à saúde humana (não carcinogênico, mutagênico ou teratogênico) e aos ambientes aquáticos e terrestres.

Em vistas ao exposto, o aproveitamento do coque de petróleo, vem se tornando uma alternativa viável para diversas indústrias brasileiras. Como um subproduto do petróleo com altas concentrações de carbono e que sua principal função é a geração de energia através de sua queima.

² Klonne, D. R.; Burns, J. M.; Halder, C. A.; Holdsworth, C. E.; Ulrich, C. E. Two Year Inhalation Study of Petroleum Coke in Rats and Monkeys. *American Journal of Industrial Medicine*, 11:375-389, 1987.

³ API. Petroleum Coke Category Analysis and Hazard Characterization. American Petroleum Institute. 2007. Disponível em: <http://www.epa.gov/hpv/pubs/summaries/ptrlcoke/c12563rr2.pdf>. Acesso em 17 mai.2017.

⁴ EPA. Screening-level Characterization. Petroleum Coke Category. U.S. EPA Hazard Characterization Document. 2011. Disponível em: http://www.epa.gov/chemrtk/hpvis/hazchar/Category_Petroleum%20Coke_June_2011.pdf. Acesso em: 17 mai.2017.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 A utilização da cal

Existem indícios da utilização da cal em algumas zonas da atual Turquia que remontam a um período entre 12000 a 5000 A.C. (SILVA *et al.*, 2015).

Ruínas com solo argiloso estabilizado com cal foram encontradas na construção da Pirâmide de Shersi no Tibet que datam de 5000 A. C. Análises feitas nos materiais utilizados no revestimento das câmaras da Pirâmide de Quéops e nas juntas dos blocos de calcário e granito da Pirâmide de Quéfren também revelaram a presença de cal (GUIMARÃES, 2002).

Os autores Ribeiro e Lopes (2007, p. 94) descrevem a utilização de cal viva na execução de alvenarias no Século III A.C.; onde a cal era utilizada na construção, “[...] os operários depois de a picarem e de lhe deitarem um pouco de água, remexem-na com paus, pois não podem fazê-lo com as mãos por causa do calor”.

Revisando a literatura, são várias descrições do uso da cal na antiguidade: Muralha da China, Via Ápia (350 A.C.), Coliseu de Roma (70-80 D.C.) e outros. Resíduos encontrados por arqueólogos podem ter sido oriundos de uma queima acidental, porém, nessa época, alguns autores já mencionam sobre a necessidade de intercalar pedra calcária e material combustível a fim de se conseguir um cozimento (RIBEIRO; LOPES, 2002).

Como a cultura dos habitantes daquela época era ainda primitiva, esse cozimento, pode ter sido oriundo de uma queima acidental, como, por exemplo, decorrente do emprego de pedras calcárias nas proximidades de algum fogo, e não como um remanescente da sua utilização nas construções (SANTIAGO, 2007).

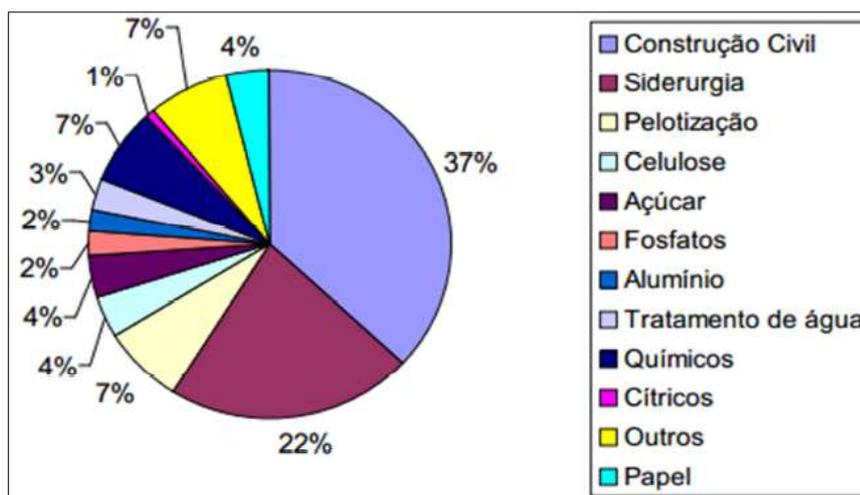
A partir do fim do Império Romano e durante a Idade Média o uso da cal teve uma grande expansão. Na atualidade, são inúmeras as aplicações da cal, podendo citar:

Siderúrgicas – como fluxo, aglomerante e carga de pelotização;
Celulose e papel – para regenerar a soda cáustica e para branquear as polpas de papel;
Açúcar – na remoção dos compostos fosfáticos, dos compostos orgânicos e na clarificação;
Alcalis – para recuperar a soda e a amônia;
Carbureto de cálcio – onde, com o coque, em forno elétrico, dá formação a este importante composto químico;

Tintas – como pigmento e incorporante de tintas à base de cal e como pigmento para suspensões em água, destinadas às “caiações”;
 Alumínio – como regeneradora da soda; e
 Diversas – como de refratários, cerâmica, carbonato de cálcio precipitado, graxas, tijolos silicocal, petróleo, couro, etanol, metalurgia do cobre, produtos farmacêuticos e alimentícios e biogás (BRASIL, 2009, p. 5).

O GRÁF. 1, apresenta a diversidade da utilização da cal.

Gráfico 1 – Diversidade da utilização da cal nas indústrias



Fonte: ABPC, 2008

Aplicação da cal ocorre também, nos processos relativos a: tratamento de águas potáveis e industriais; estabilização de solos – como aglomerante e cimentante; obtenção de argamassas de assentamento e revestimento; misturas asfálticas – como neutralizador de acidez e reforçador de propriedades físicas; precipitação do dióxido de enxofre (SO_x) dos gases resultantes da queima de combustíveis ricos em enxofre; de corretivo de acidez de pastagens e solos agrícolas; de sinalização de campos esportivos; de proteção às árvores; de desinfetantes de fossas; de proteção à estábulos e galinheiros; e de retenção de água, dióxido de carbono (CO_2) e dióxido de enxofre (SO_x), de acordo com Associação Brasileira dos Produtores de Cal (ABPC, 2008).

4.1.1 Produção de cal

A parte sólida da crosta terrestre, correspondente aproximadamente a 21% do planeta é constituída por massas sólidas denominadas rochas, que são formadas

basicamente por minerais. Além das rochas calcárias, existe como matéria prima para a produção de cal os depósitos de mármore, greda (calcário muito macio e friável), e de resíduos de esqueletos de animais (SERPA, *et al*, 2013).

A cal é um desses produtos resultantes de rochas calcárias, composta basicamente de carbonatos de cálcio e magnésio. Também conhecida como óxido de cálcio, sendo obtida por decomposição térmica de calcário. É um composto sólido branco, sendo também denominada de cal viva ou cal virgem (SERPA, *et al*, 2013).

A ABPC classifica os produtores de cal como: integrados, que produzem cal (virgem e hidratada) a partir do calcário produzido em minas próprias; não integrados, que produzem (cal virgem e hidratada) a partir do calcário comprado de terceiros; transformadores, que realizam a moagem e/ou produzem cal hidratada a partir de cal virgem adquirida; e cativos, que produzem a cal para consumo próprio, como as siderúrgicas (BRASIL, 2009, p.11).

A produção brasileira da cal é realizada 87% nas regiões Sudeste e Sul do país. É em Minas Gerais onde localiza-se as principais indústrias de cal com produção anual acima de 1 milhão de toneladas, algumas com certificação ISO. Dentre os municípios produtores de Minas Gerais merecem destaque: Sete Lagoas, Pedro Leopoldo, Arcos, Pains e Formiga, onde há presença de cerca de 140 indústrias de cal que são, em sua maioria, pequenas empresas. Elas sustentam cerca de 40% da população (BRASIL, 2009).

4.1.2 A produção de cal e sustentabilidade ambiental

O impacto ambiental da produção de cal pode ser de escala local, regional ou global. Dentre os efeitos locais podem-se citar as emissões de material particulado e as mudanças na paisagem por causa da mineração de calcário. A emissão de dióxido de enxofre (SO₂) e óxido de nitrogênio (NO_x) contribuem para a chuva ácida. Tem também, a emissão de grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂), ator principal nas mudanças climáticas, tendo em vista que a produção de 1 tonelada de cal implica na emissão de 1,2 toneladas de CO₂ (GUTIÉRREZ *et al*⁵, 2012 *apud* SILVA, 2015).

⁵ GUTIÉRREZ, A. S. *et al*. Evaluation of the environmental performance of lime production in Cuba. Journal of Cleaner Production, v. 31, p. 126-136, aug. 2012.

Para não ser considerada uma indústria destrutiva, com alto potencial impactante não só sobre o ambiente, mas também para a população residente no entorno das áreas de mineração, e ao próprio trabalhador, a extração mineral deve ser avaliada em sua totalidade: no seu ciclo produtivo, incluindo aí a reciclagem dos minerais ou de produtos deles derivados (vidros, metais, etc.); no uso que faz de novas tecnologias; no controle e na reabilitação da área ambiental atingida; na obediência a uma política ambiental que determine o que explorar e em que taxas, e na preocupação com as condições de trabalho nas minas (LEITE; SILVA; BARBOSA, 2013, p. 04).

Segundo Silva e Quelhas (2006) a valorização das questões ambientais por parte das indústrias, é um atendimento às novas exigências legais, de mercado e da sociedade em geral. Por isso, o enfoque econômico que era um fator de grande influência no planejamento, passa a ser substituído por um conceito mais amplo de desenvolvimento sustentável, no qual as metas de crescimento estão associadas aos esforços de redução dos efeitos nocivos ao meio ambiente. A indústria da cal está entre as mais poluidoras do meio ambiente, por utilizar combustíveis como: gás natural, óleo combustível, lenha, carvão mineral e coque de petróleo.

Observa-se pela TAB.1, segundo a deliberação normativa 187 do Conselho Estadual de Política Ambiental do estado de Minas Gerais (COPAM, 2013) os limites máximos de emissão permitidos (LME) em uma indústria de cal.

Tabela 1 – LME para poluentes atmosféricos (Base seca, 8% de O₂)

Material Particulado mg/Nm³	SO_x (mg/Nm³)	NO_x (mg/Nm³)
100	470	470

Fonte: COPAM, 2013

Tais questões correlacionadas com a indústria e meio ambiente, se voltam para a prevenção, buscando a utilização de tecnologias limpas visando o desenvolvimento sustentável para suprir as necessidades humanas presentes sem prejudicar o atendimento das necessidades das gerações futuras (PACIOMIK, 2002).

4.1.3 Etapas do processo produtivo da cal

As reações químicas e físicas transformam o calcário em cal virgem. As etapas de produção da cal seguem, na maioria dos casos, a sequência descrita abaixo:

- Extração de calcário – apesar de vasto no planeta, não é obtido facilmente. Fazem-se escavações a céu aberto, ou pedreiras, removendo-se o solo que cobre o depósito de calcário, através de uso de explosivos e equipamentos especiais como as perfuratrizes, para perfurar e desmanchar as rochas da mina. O passo seguinte é o transporte da mina até o britador, através de carregadeiras e caminhões (ANDRADE, 2014).
- Britagem de calcário e peneiramento - britagem é o processo de fragmentação da pedra calcária, com a finalidade de retirar as impurezas, até a obtenção de uma medida padrão do calcário apropriado ao processo de calcinação. Este processo pode ser dividido em várias etapas de britagem e estas etapas são diferenciadas pela sua capacidade de redução das rochas para a classificação em peneiras dimensionadas para cada produto final (SAMPAIO, ALMEIDA, 2011).
- Calcinação de calcário - O processo de calcinação do calcário ocorre após a sua classificação por espessura granulométrica, visando a decomposição do carbonato de cálcio, CaCO_3 , em óxido de cálcio, CaO , através da queima do combustível, que aquece o calcário com temperatura no intervalo de 900 °C a 1.350 °C. As reações químicas e físicas transformam o calcário em cal virgem. Depois de concluída esta etapa, o produto ainda na sua forma bruta e “virgem” segue para seu ponto de estocagem para beneficiamento (redução granulométrica) (ANDRADE, 2014).
- A hidratação da cal – para se transformar em cal hidratada, a cal virgem precisa passar por mais uma etapa que é chamada de hidratação: Os equipamentos utilizados para essa etapa podem variar de acordo com a linha produtiva. Algumas linhas realizam uma etapa de pré-hidratação, utilizando a cal virgem em pedra quando ainda armazenadas em montes; enquanto as linhas com equipamentos mais modernos e automatizados realizam

hidratação após a moagem da cal virgem em pedra (GUTIÉRREZ, *et al*⁶. 2012 *apud* CARPIO, 2013).

- Acondicionamento - as etapas de embalagem e expedição ao mercado consumidor são as últimas etapas do processo de produção da cal. Após a cal ter sido ensacada ela segue para paletização e é expedida ao mercado consumidor. A proteção da cal virgem durante o transporte e armazenamento, contra o contato com umidade ou com água, é fundamental para garantir sua qualidade e para evitar a ocorrência de acidentes provocados pela elevação da temperatura. Essa elevação pode atingir valores suficientes para provocar incêndio em materiais combustíveis. O armazenamento não deve ser feito junto com materiais inflamáveis, materiais explosivos, ou junto com produtos higroscópicos, ou seja, produtos capazes de absorver a umidade do ar (MEDEIROS, s.d).

O conjunto de FIG. 1 mostra como ocorre de forma geral, a produção da cal no Brasil por empresas de grande porte.

Figura 1 – Imagens ilustrativas do processo de produção da cal (Brasil) feito por empresas de grande porte.



1.1 Jazida de calcário
Fonte: Semgrh, 2012



1.2 Mineração (perfuração)
Fonte: VOTORANTIM, 2007

⁶GUTIÉRREZ, A. S. *et al*. Evaluation of the environmental performance of lime production in Cuba. *Journal of Cleaner Production*, v. 31, p. 126-136, aug. 2012



1.3 Mineração (detonação)
Fonte: ZRCBV, 2012



1.4 Mineração (carregamento e transporte)
Fonte: VOTORANTIM, 2007



1.5 Britagem
Fonte: VOTORANTIM, 2014



1.6 Calcinação fornos verticais
Fonte: CAL OESTE, 2014



1.7 Moagem em moinhos de bolas
Fonte: VOTORANTIM, 2007



1.8 Hidratação
Fonte: VOTORANTIM, 2014



1.9 Embalagem
Fonte: ZRCBV, 2012



1.10 Expedição ao mercado
Fonte: ICAL, 2013

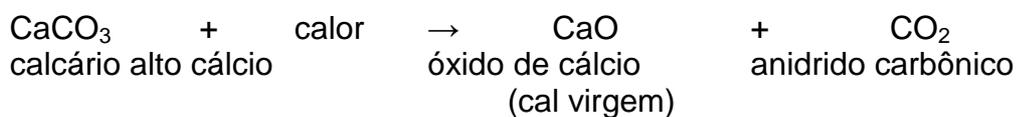
4.1.4 Tipos de cal

A cal produzida no Brasil, é proveniente de rochas calcárias ou magnesianas. A cal pode ser encontrada em diferentes tipos. Os mais comuns são a virgem, a hidratada e a hidráulica (GUIMARÃES, 2002).

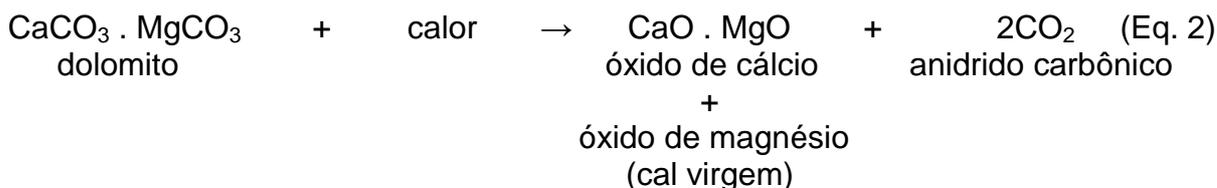
4.1.4.1 Cal virgem

Para o autor Silva (2006) a chamada cal virgem, é o produto inicial resultante da queima de rochas calcárias, composto predominantemente dos óxidos de cálcio (CaO) e magnésio (MgO) e anidrido carbônico como subproduto, como se pode observar nas reações 1 e 2 (CINCOTTO,1985).

(Eq.1)



(Eq.2)



Recebe o nome de cal calcítica aquela com alto teor de óxido de cálcio; de cal dolomítica quando possui a relação entre as quantidades de óxidos de cálcio e de magnésio igual à molecular CaO/MgO; e de cal magnesiana quando possui teor de

óxido de magnésio intermediário entre a cal cálcica e a cal dolomítica (GUIMARÃES, 2002).

Assim, se considerar os compostos puros, a cal virgem calcítica possui praticamente 100% de óxido de cálcio (CaO), enquanto que a cal dolomítica compõe-se de 58,2% de óxido de cálcio (CaO) e 41,8% de óxido de magnésio (MgO), fornecendo uma relação CaO/MgO de 1,4 (CINCOTTO, 1985).

Guimarães (2002) descreve a aparência da cal virgem de origem de rochas carbonatadas puras, como um produto inorgânico branco, podendo ainda apresentar colorações creme, amarelada e levemente cinza, o que pode indicar a presença de impurezas.

A FIG. 2 mostra uma pedra de cal virgem calcinada em temperatura ideal, que está totalmente na forma de óxido de cálcio (CaO).

Figura 2 – pedra de cal virgem



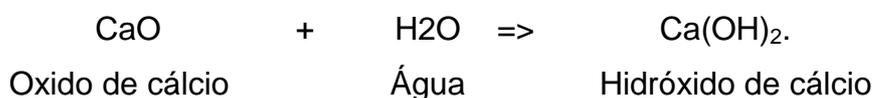
Fonte: Quallical

Em sua estrutura, a cal virgem apresenta-se cristalina, em cristais isolados ou conglomerados cristalinos, de dimensões e espaços intercristalinos variados, observáveis somente pela microscopia. Seu cristal pertence ao sistema cúbico, com lados de 4,797 Å no óxido de cálcio e 4,203 Å no óxido de magnésio (GUIMARÃES, 2002).

4.1.4.2 Cal hidratada

A cal hidratada é um tipo muito comum no mercado, originada em decorrência da reação da cal viva com água ocasionando o seguinte desprendimento de calor.

Ou seja:



Tem propriedades aglomerantes, para endurecer e reage com o ar. De acordo com Guimarães (2002).

Ela é composta por um pó de cor branca resultante da combinação química dos óxidos anidros da cal virgem com a água. É um produto de grande versatilidade presente de forma direta ou indireta, em uma infinidade de produtos e processos industriais (BAJAY; SANT'ANA, 2010).

4.1.4.3 Cal hidráulica

É um produto obtido pela calcinação de calcários impuros, contendo 10 a 20% de argila, que endurece tanto na água como ao ar. A cal hidráulica é constituída por silicatos ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$) e aluminatos de cálcio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$) e por menos de 3% de óxido de cálcio (que endurece por carbonatação), conforme indicado abaixo (GUIMARÃES, 2002).

(1000 a 1100°C) CaCO_3 + argila (8-20%) → Cal hidráulica

A cal retirada do forno tem de ser extinta para eliminação da cal viva e para provocar a pulverização de toda a cal hidráulica. Na extinção deve adicionar-se a água estritamente necessária para hidratar a cal viva, pois é a reação expansiva desta que se aproveita para pulverizar os grãos que contêm os aluminatos e silicatos, reafirmando que água em excesso iria hidratá-los (MEDEIROS, s.d.).

Ainda de acordo com Medeiros (s.d.) são observados durante o processo de fabricação da cal hidráulica, no cozimento do calcário, diferentes fases: entre 500 °C e 700 °C ocorre a desidratação da argila. A cerca de 850 °C dá-se, a calcinação do calcário libertando anidrido carbônico. Entre 1000 °C e 1500 °C a reação da sílica e da alumina da argila, com o óxido de cálcio, origina silicatos e aluminatos de cálcio.

4.2 Calcinação

Segundo Santiago (2007) em 1771 o francês Caton já descrevia que para fazer cal a ser utilizada na agricultura, de modo a regular o pH ácido do terreno, devia-se cozer bem pedras calcárias de boa qualidade, de coloração o mais branca possível, e quanto menor a variação cromática das mesmas, melhor. Este autor

também deu instruções de como fazer fornos de cal, e recomendou para se tomar cuidado com o fogo, de modo que não se extinguísse. Além disto, descreveu também para observar, pela aparência, se as pedras estavam bem cozidas.

Tais recomendações dizem respeito a resultados obtidos com a calcinação, quanto aos fenômenos visíveis. A cal saída do forno, apresentando-se em torrões não compactos, mas desfeitos e bastante pulverulentos, é ruim e inadequada ao seu fim. Boa, é aquela que, purificada pelo fogo, torna-se alva, leve, sonora e que, banhada, produz crepitação intensa, levantando uma grande quantidade de vapor (SOARES, 2007).

O material muito pulverulento mencionado acima, consiste naquele queimado em excesso; a leveza indica provavelmente que o calcário tinha sido queimado no ponto certo; a sonoridade da cal refere-se a um material mais compacto, já que a cal proveniente de óxidos desfeitos e bastante pulverulentos é ruim. Quanto à intensidade de vapor, decorrente da liberação de calor ao longo da transformação do óxido em hidróxido (reação exotérmica), é possível que o calcário, em processo de calcinação, não era dolomítico ou magnesiano, pois quando isto ocorre, a efervescência é menor (SOARES, 2007).

As pedras reduzem o peso, por ocasião da calcinação, em um terço, ou dois quintos do inicial, e perdem sua cor, sendo o material resultante mais branco do que a pedra de origem. O cheiro original também sofre alteração, passando a ter odor e cor de cal. Cincotto (1985) explica que pedra ao perder a sua coloração e cheiro originais, e gerar um produto com cheiro e odor característicos, isto ocorre em decorrência da transformação sofrida pela matéria-prima.

4.2.1 Etapas do processo de calcinação

A rocha de calcário passa por diversos estágios na medida em que é aquecida, de acordo com o tipo de forno e as características da carga. (FIG. 3).

Figura 3 – Estágios fornos rotativo de calcinação



Fonte: Green; Hough (1992)

Na secagem, a água que entra no forno com um teor de 68% ou mais de sólidos, é evaporada. A secagem é realizada, quando o produto inicial passa por uma série de correntes de metal fixadas no interior do forno, as quais são aquecidas pelos gases de combustão quentes. As correntes são utilizadas para secar a lama até aproximadamente 95% de sólidos. As correntes também atuam como cortinas de poeira, para minimizar a quantidade de poeira de cal perdida com os gases de combustão que saem do forno (GREEN; HOUGH⁷, 1992 *apud* ALVES *et al*, 2014).

Na segunda etapa, o produto seco é aquecido por dispositivos de transferência de calor, tais como agitadores que são ligados ao corpo do forno. Esses agitadores promovem uma boa mistura do material com os gases de combustão. Em alguns fornos, escudos e barras de aço estão incluídos na zona de aquecimento para melhorar a transferência de calor (GREEN; HOUGH, 1992 *apud* ALVES *et al*, 2014).

A calcinação ocorre na terceira etapa, onde o gás de dióxido de carbono é libertado e óxido de cálcio começa a ser formado. O sedimento calcário ideal é de cerca de 2 cm de diâmetro. Se a lama não é bem seca e aquecida, esferas grandes de cal podem se formar no forno. (GREEN; HOUGH, 1992 *apud* ALVES *et al*, 2014).

Na etapa final, o resfriamento ocorre, quando as pelotas passam sob o queimador e vão para a descarga do forno. As pelotas de cal quente vão esfriar, a partir da troca de calor com o fluxo de ar secundário da entrada, aumentando a eficiência do forno (GREEN; HOUGH, 1992 *apud* ALVES *et al*, 2014).

4.2.2 Tipos de fornos existentes para processo de calcinação

O forno é um dos principais equipamentos do processo de calcinação. Quando alimentada ao forno, as pedras irão permanecer no seu interior para que as reações ocorram sendo que o tempo de permanência da pedra no interior do forno esta diretamente ligada ao tipo de forno que a linha produtiva dispõe.

⁷GREEN, R. P.; HOUGH, G. Chemical recovery in the alkaline pulping processes.3. ed. Atlanta: Tappi, 1992.

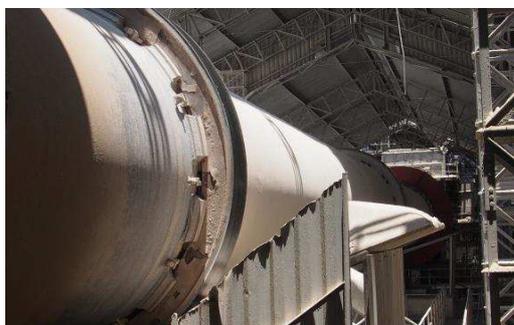
Diversos tipos de fornos são usados na produção de cal, variando de acordo com o tratamento e sofisticação tecnológica da empresa. A seguir será definido os principais tipos de fornos para calcinação do calcário:

- Os fornos longos rotativos são constituídos por um cilindro de comprimento até 150 metros, diâmetro entre 2 e 4,5 metros e inclinação entre 1 e 4 graus em relação à horizontal. O calcário é inserido pela extremidade mais alta enquanto a combustão ocorre na extremidade inferior, próximo à saída do material. A cal é conduzida a um resfriador a ar que é depois utilizado para na combustão. Algumas vantagens são grande flexibilidade no uso de combustíveis e granulometria do calcário é menor quantidade de CO₂ residual. Entre as desvantagens estão o alto consumo de energia, associado a perda de energia por radiação na área do cilindro e pelo ar e, dependendo do combustível e do calcário, emissão de enxofre.
- Os fornos horizontais rotativos com pré-aquecedor são usualmente menores que os fornos rotativos longos, com comprimento de até 90 metros. O uso de calor diminui devido a menores perdas por radiação e convecção, e aumento da recuperação do calor dos gases de exaustão. Além das vantagens encontradas no modelo longo, esse exige menor uso de combustível devido às menores perdas de calor, havendo como desvantagem uma parte a mais (pré-aquecedor) para manutenção.
- Os fornos verticais de fluxo paralelo regenerativo são constituídos por dois cilindros verticais paralelos conectados por um canal de passagem (podem ser circulares ou retangulares). O combustível é injetado na parte superior, desce até a zona de calcinação, onde encontra o fluxo secundário ascendente injetado na parte inferior que sobe resfriando a cal virgem. Ao se encontrarem são transferidos para o canal de passagem, e para o cilindro ao lado, onde sobem, aquecendo o calcário. A alimentação de calcário e a combustão ocorrem de forma alternada entre cilindros, invertendo a direção do fluxo. Entre as vantagens estão a redução do consumo de combustível e a possibilidade de utilização de diferentes combustíveis, inclusive resíduos ou biomassa, e eficiência energética. Entre as desvantagens estão o custo do refratário
- O forno vertical de eixo anular é constituído de um cilíndrico externo que contém um cilindro interno concêntrico. A parte inferior do cilindro central recebe os gases que sobem preaquecidos pelos óxidos, e que são (já aquecidos) empregados na combustão. Isto faz com que a fase final de calcinação possa ocorrer em menores temperaturas. Entre as vantagens destaca-se baixo CO₂ residual, boa distribuição do calor, o que resulta em produto mais homogêneo, aceita boa variedade de combustíveis (gás, óleo ou combustível sólido), e economia de combustível devido a reutilização dos gases de combustão. Entre as desvantagens destaca-se a demanda de manutenção dos recuperadores de calor e câmaras exteriores.
- Os fornos verticais de cuba simples, mais simples são constituídos por uma câmara vertical de cerca de 30 metros de altura e diâmetro de 6 metros. A alimentação do calcário ocorre pela parte superior passando pelos diversos estágios até a saída da cal pela parte inferior. O forno vertical de alimentação mista insere o calcário misturado com o coque siderúrgico com granulometria pouco inferior à da rocha (fazendo com que o combustível desça pela câmara em conjunto com a matéria-prima). Dentre as vantagens destaca-se o uso do ar de arrefecimento para combustão e menor quantidade de ar excedente, menor necessidade de energia elétrica para ventiladores e custo mais baixo. Entre as desvantagens está a desuniforme distribuição do calor (JOHN, PUNHAGUI e CINCOTTO, 2014, p. 9-10).

Os autores John, Punhagui e Cincotto (2014) identificaram diversos tipos de fornos usados no processo de calcinação no Brasil. No Paraná, prevalecem os fornos de alvenaria (semi-contínuos), em grande parte com sopradores para a queima de serragem proveniente da indústria madeireira ou fornos movidos a cavaco de madeira. Em São Paulo, os fornos mais usados são do tipo Azbe, movidos à madeira (gaseificada). Em Minas Gerais, na região metropolitana de Belo Horizonte prevalecem fornos tipo Maerz e fornos rotativos com queima de coque verde de petróleo (CVP). Na região centro-oeste, área em que se situam as cidades de Arcos, Pains, Divinópolis e Itaú de Minas, encontram-se dois cenários diferentes: grandes empresas com fornos rotativos e/ou verticais que empregam CVP e lenha como combustível, e pequenos e médios produtores que usam fornos verticais muito antigos ou fornos semi-contínuos de alvenaria (“forno de barranco”), com queima de óleo, lenha e resíduos ilegais (lixo industrial e pneus, entre outros). Em outras regiões, os fornos de alvenaria (artesanais) e antigos fornos verticais são comuns.

A FIG. 4 apresenta o forno rotativo:

Figura 4 - Forno rotativo

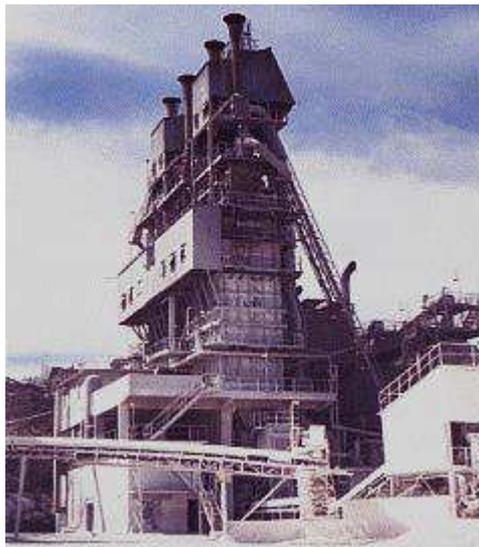


Fonte: (JOHN, 2014)

Conjunto de fornos verticais tipo AZBE, é apresentado na (FIG. 5):

Figura 5 - Conjunto de fornos

Verticais Tipo AZBE



Fonte: Lapa Vermelha (2014)

Na FIG. 6, é apresentado o forno vertical de fluxo paralelo regenerativo:

Figura 6 - Forno vertical de fluxo paralelo
Regenerativo (Maerz)



Fonte de ilustração: (VERBOR, 2014)

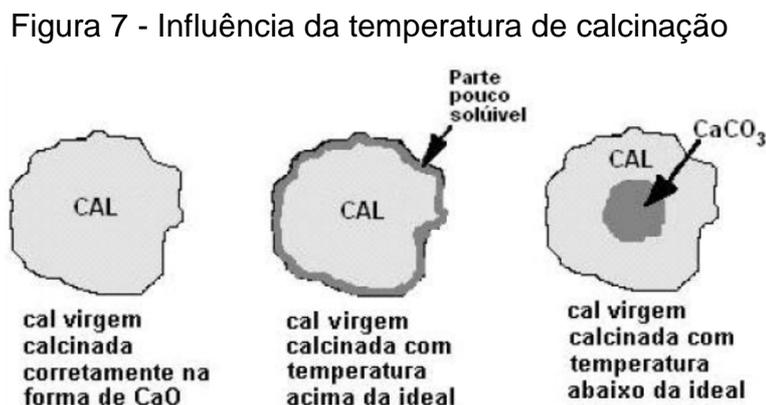
Segundo Santiago (2007) o processo de calcinação do calcário visa eliminar através de alta temperatura o dióxido de carbono (descarbonatação), gerada pelo gás injetado na coluna do forno.

O processo de calcinação é complexo e o de maior custo de investimento, por requerer mais qualificação e tecnologia. Este processo envolve vários estágios, que

vão determinar a qualidade da cal. Podendo ser de uma maneira artesanal ou industrializada (PAIVA *et al.*, 2007).

De maneira artesanal, sem controle de tamanho e temperatura, origina uma cal com cristais insolúveis, produzidos com temperaturas elevadas, ou cristais com o seu núcleo carbonatado por falta de calor, além de partículas com tamanhos irregulares, produzidos por uma má trituração (PAIVA *et al.*, 2007).

A FIG. 7 abaixo mostra a influência da temperatura de calcinação na produção da cal.



Fonte: PAIVA *et al.* (2007)

Outros fatores podem influenciar no processo de calcinação, dentre eles os apresentados no leito do forno, a rocha para calcinação pode apresentar defeitos que dificultam a operação, como:

- tendência a crepitar o material: devido às descargas que não respeitam o tempo necessário de cada etapa de ciclo do forno, provocando pulverização incontrolável e maior liberação de CO₂ ;
- má-distribuição no interior do forno: a distribuição mal executada do material no leito do forno dificulta o contato do ar quente ao longo de sua extensão. É uma característica comum em operação de fornos, onde materiais com diferentes granulometrias segregam-se, formando leitos e dificultando a calcinação de maneira uniforme. O material de menor granulometria acaba concentrando-se na parte inferior do forno e, conseqüentemente, encontra-se

menos sujeitos ao contato térmico predominante nas regiões centrais do forno (SOARES, 2007).

4.2.3 Combustíveis mais usados no processo de calcinação

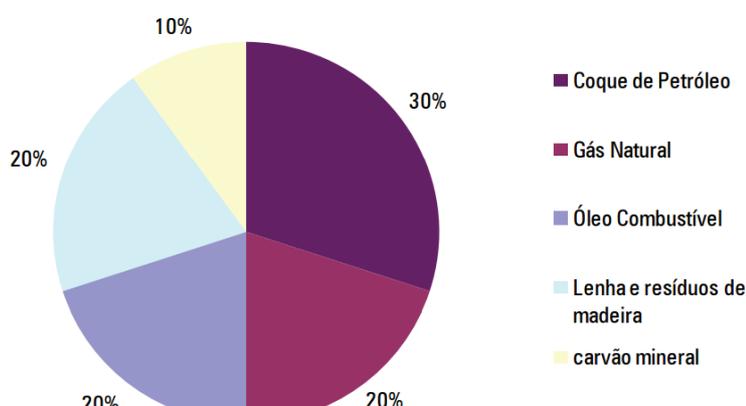
Carvalho Júnior e McQuay (2007) definem combustíveis como uma substância química que, quando em contato com um oxidante, pode produzir uma reação exotérmica, ou seja, uma reação que libera energia na forma de calor. Para liberação da energia térmica a mistura combustível/oxidante sofre reações químicas que ocorrem com altas velocidades.

Para que uma determinada substância seja considerada um combustível industrial é necessário que haja disponibilidade, facilidade de transporte e armazenamento, possibilidade de utilização dentro de tecnologias disponíveis, baixo custo operacional e de investimento, etc. Os derivados de petróleo preenchem a maioria destas características e se tornam o tipo mais utilizado de combustível industrial. Porém, outros tipos de combustíveis têm sido utilizados e pesquisados, principalmente aqueles que produzem menor impacto ambiental que os combustíveis fósseis (FRANCISCO, 2012).

Compostos formados por carbono e hidrogênio são tipicamente considerados bons combustíveis. Contudo na maior parte das vezes, carbono e hidrogênio ocorre acompanhado de outros elementos, como enxofre, nitrogênio e mesmo oxigênio, além de pequenas quantidades de metais como vanádio, água e sódio (BIZZO s.d.).

Segundo o Ministério de Minas e Energia (MME, 2009) a distribuição aproximada do consumo de energia térmica entre os diversos combustíveis consumidos no processo de calcinação da cal é a seguinte: coque de petróleo – 30%, gás natural – 20%, óleo combustível – 20%, lenha e resíduos da madeira – 20% e moinha de carvão mineral – 10% (GRÁF. 2).

Gráfico 2 - Distribuição do consumo de energia térmica da indústria de Cal no Brasil



Fonte: Bajay; Sant'ana (2010)

O Gás natural possui como principal componente o metano. Os outros componentes são hidrocarbonetos parafínicos como o etano, propano e butano, podendo apresentar nitrogênio, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio em sua composição. Quantidades de argônio, hidrogênio e hélio também podem estar presente. A composição típica do gás natural pode variar, dependendo de alguns fatores como: reservatórios, processo de produção, condicionamento, processamento, transporte e outros. A fórmula geral para esta cadeia é expressa por C_nH_{2n+2} , ressaltando que não deve ser confundida com a do metano (MELO, 2012).

Por estar no estado gasoso, não é necessário atomizar (reduzir um todo a pequenas unidades), o gás natural antes de queimar. Este combustível é utilizado nas indústrias, no comércio, em residências, em veículos, dentre outras aplicações. Na indústria, o gás natural é utilizado como combustível para fornecimento de calor, geração de eletricidade e de força motriz, como matéria-prima nos setores químico, petroquímico, de fertilizantes, e como redutor siderúrgico na fabricação de aço (MELO, 2012).

Segundo Farah (2012) o óleo combustível é utilizado na indústria moderna para aquecimento de fornos e caldeiras. É a parte remanescente da destilação das frações do petróleo, designadas de modo geral como frações pesadas, obtidas em vários processos de refino. A composição bastante complexa dos óleos combustíveis depende não só do petróleo que os originou, como também do tipo de processo e misturas que sofreram nas refinarias, de modo que se podem atender as várias exigências do mercado consumidor numa ampla faixa de viscosidade.

Existem dois tipos de óleos combustíveis especificados pelo Departamento Nacional de Combustíveis (Resolução CNP N° 03/86), baseando-se em teores de enxofre e faixas de viscosidade. GRUPO A: alto teor de enxofre máximo (5% em massa - óleo 1A e 5,5% em massa nos demais tipos) GRUPO B: baixo teor de enxofre máximo (1% em massa) (SILVA, 2009).

De acordo com o Ministério de Minas e Energia (MME, 2009) a madeira e seus derivados é a fonte mais antiga de combustível utilizado para produzir energia, possuindo, no Brasil, vantagens significativas, como clima adequado e extensão de área para o plantio, além da existência de investimentos na área tecnológica, a biotecnologia, que auxilia o aumento da produção física por hectare e maior densidade de elementos energéticos (celulose, açúcar, amido, óleos vegetais).

O teor de umidade da madeira e seus resíduos utilizados como combustível para fabricação da cal é de fundamental importância. Quando o teor de umidade é baixo, reduz-se assim o custo de transporte e agrega valor ao combustível. A umidade faz com que ocorra uma perda de calor nos gases de combustão em forma de vapor de água, já que a umidade da madeira evapora e absorve energia em combustão. Quando a madeira possui muita umidade, há perda de calor, e é importante que se forneça calor de origem externa para secar a madeira antes da combustão (SILVA, 2009).

O carvão mineral é uma mistura complexa e variada de componentes orgânicos sólidos. De origem fóssil, sua qualidade varia de acordo com o conteúdo de carbono e o estágio dos componentes orgânico. Foi uma das primeiras fontes de energia utilizadas em larga escala pelo homem. Sua aplicação na geração de vapor para movimentar as máquinas foi um dos pilares da Primeira Revolução Industrial, iniciada na Inglaterra no século XVIII. É composto por átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio, enxofre, associados a outros elementos rochosos (como arenito, siltito, folhelhos e diamictitos) e minerais, como a pirita (MELO, 2012).

Devido ao amplo uso do coque de petróleo como combustível nos fornos de calcinação, é de grande importância conhecer a sua origem, oferta, características e qualidade.

4.2.4 Coque de petróleo como combustível no processo de calcinação da cal

A cal é um dos produtos mais antigos e mais importantes para a sociedade. Suas características a tornam um produto altamente versátil com inúmeras aplicações. Nesse contexto os produtores de cal precisam cada vez mais melhorar seus processos para se manterem nesse mercado tão competitivo (ABPC, 2008).

4.2.4.1 Origem

A indústria do petróleo é um segmento que a cada ano, devido à necessidade da população mundial, aumenta sua produção. Dentre estes está inserido o coque de petróleo, resíduo com alto teor de carbono (90 a 95% de sua composição), sua queima produz poucas cinzas, sendo produzido na etapa de refino do petróleo, denominada craqueamento e se apresenta em estado sólido, negro e brilhante. Este derivado recebe o nome de “verde” pelo fato de que pode receber tratamento térmico para a retirada de compostos voláteis que permanecem no meio da massa (GAUTO, 2011).

Existem três tipos de Coque Verde de Petróleo (CVP) que podem ser classificados de acordo com suas propriedades: o esponja, o agulha e o chumbinho.

O primeiro, FIG. 8 possui teores que variam de moderados a baixos de asfaltenos e contaminantes. Se o resíduo possuir boa qualidade, isto é, baixos teores de contaminantes e asfaltenos, o coque esponja será r grau anodo. Caso contrário, será classificado como grau combustível. A ocorrência de formação do coque esponja grau combustível é maior do que o grau anodo, isso devido à qualidade da carga e das condições operacionais favoráveis da unidade (PASSOS, 2008).

Figura 8 – Coque de petróleo tipo esponja



Fonte: Elliot, 2009

No entanto, em termos de valor de venda, o coque grau anodo é superior ao coque combustível, pois este último é destinado ao uso como combustível, enquanto que o coque grau anodo, após ser calcinado, pode ser usado como anodo na fabricação do alumínio e de óxido de titânio. Para a produção de coque grau anodo, além da seleção de uma corrente de carga com baixos teores de asfaltenos e contaminantes é necessário controlar o teor de matéria volátil (VCM) do produto formado. Para alcançar os limites desejáveis de VCM deve-se atentar para as condições operacionais da unidade, principalmente a temperatura de topo do tambor de coque (SILVA e QUELHAS, 2006).

O coque de petróleo agulha representado na FIG. 9, que recebe esse nome em razão de apresentar uma estrutura cristalina que se assemelham a agulhas quando vistas no microscópio; é obtido a partir de óleos aromáticos pesados, normalmente gerados em processo de conversão térmica (alcatrão de craqueamento térmico) e/ou catalítico (óleo decantado de FCC) (CARPIO, 2013).

Figura 9 – Coque de petróleo tipo agulha

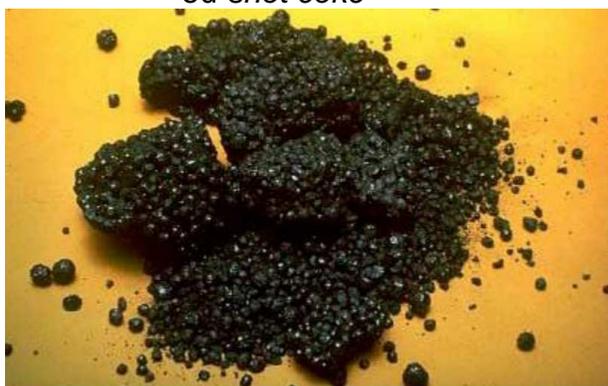


Fonte: Elliot, 2009

O principal uso do coque agulha é na produção de eletrodos de grafite para a indústria siderúrgica. Tal uso determina ao coque um elevado valor de mercado. No entanto, para a sua produção, requer cargas selecionadas e condições operacionais mais severas o que direciona o projeto da unidade de coqueamento retardado (UCR) para o caso específico da produção de coque agulha. Como o principal objetivo da UCR é o processamento de resíduos para a produção de correntes líquidas de maior valor agregado, a qualidade do coque nem sempre é o fator principal na seleção dos parâmetros da unidade (PASSOS, 2008).

O coque chumbinho ou *shot coke* é produzido a partir de cargas ricas em asfaltenos (acima de 13% em peso), possui alto teor de enxofre e metais e apresenta-se sob a forma de esferas de variadas dimensões (CARPIO, 2013). (FIG. 10).

Figura 10 – Coque de petróleo chumbinho ou *shot coke*



Fonte: Elliott, 2009

A pouca aplicabilidade deste material e por consequência do seu baixo valor agregado e não possuir nenhuma das qualidades dos demais, a produção deste tipo de coque é evitada, quando possível, através de ajustes das variáveis de processo ou até mesmo realizando mistura da carga a ser processada (PASSOS, 2008).

4.2.4.2 Oferta

O coque de petróleo que era considerado combustível alternativo pela indústria de cal, atualmente é o combustível principal mais utilizado. No Brasil, em 2009, o coque de petróleo respondeu por 66% do total dos combustíveis queimados nas indústrias de cal, e a tendência é o uso cada vez mais intensivo porque tem alta disponibilidade (PETRÓBRAS, s.d.).

As variáveis de produção de petróleo e derivados, entre eles, os coques são descritos na TAB. 2, de 2013 até 2022.

Tabela 2 – Produção brasileira de petróleo e demanda doméstica de derivados (m³/d)

Ano	Petróleo	GLP ⁽¹⁾	Nafta	QAV ⁽¹⁾	Diesel	OC ⁽¹⁾	Coque
2013	357.036	37.878	35.624	20.776	154.613	25.444	20.099
2014	419.869	38.944	35.624	22.193	162.938	26.482	21.050
2015	478.968	39.959	35.624	22.780	170.856	27.483	22.015
2016	547.010	41.004	35.624	24.323	178.235	28.792	23.066

2017	644.501	42.058	35.624	25.109	185.069	30.080	24.193
2018	749.480	43.127	35.624	26.433	191.616	31.390	25.342
2019	804.839	44.220	35.624	27.820	198.380	32.881	26.645
2020	843.265	45.299	35.624	29.273	204.919	34.434	27.776
2021	863.851	46.386	35.624	30.793	211.737	36.120	28.947
2022⁽²⁾	863.851	47.601	35.624	32.291	220.826	37.545	30.253

Notas:

(1) GLP = gás liquefeito de petróleo; QAV = querosene de aviação; OC = óleo combustível.

Fonte: Barros (2014)

Como a produção de coque é crescente, o seu consumo deve acompanhar essa tendência. A alta disponibilidade do coque de petróleo tornou este resíduo atrativo para o setor industrial. Embora seja um subproduto do processo de refino, o coque verde de petróleo ganhou valor comercial e passou a ser comercializado como combustível em fornos e caldeiras, sendo utilizado em cimenteiras, indústrias de cerâmica, calcinadoras de gesso e outras.

4.2.4.3 Características

A principal característica do coque verde de petróleo é o baixo teor em enxofre, resultado do processamento dos petróleos utilizados pela Petrobrás. As características de qualidade, devido à composição química do coque verde de petróleo estão mostradas a seguir (TAB.3).

Tabela 3 – Composição típica do coque de petróleo

Análise Imediata %	
Carbono Fixo	84 – 97
Enxofre	0,5 – 7,5
Material Volátil	2 – 15
Hidrogênio	até 5
Cinzas	0,1 – 0,8
Metais Pesados mg/kg	
Ferro (Fe)	50 – 2.000
Vanádio (V)	5 – 5.000
Boro (B)	0,1 – 5,0
Níquel (Ni)	10 – 30.000

Propriedades	
Densidade Aparente, kg/m ³	700 – 900
Poder Calorífico Inferior (PCI), kcal/kg	8.200 – 8.600

Fonte: Silva, 2006

A indústria de cal pode utilizar o coque de petróleo com alto teor de enxofre devido às condições alcalinas existente no seu processo de produção. O dióxido de enxofre, originado da queima do coque de petróleo reage com os compostos de cálcio, sódio e potássio, resultando os compostos: CaSO_3 , CaSO_4 , Na_2SO_4 e K_2SO_4 . No processo por via seca com forno rotativo equipado com pré-aquecedor e pré-calcinador, a taxa de dióxido de enxofre que reage com os compostos de cálcio, sódio e potássio, ocorrem em níveis superiores a 90% pois a combustão no pré-calcinador tem um ambiente extremamente alcalino (SILVA, 2009).

Pelas características apresentadas acima, o coque de petróleo pode ser utilizado em uma grande gama de aplicações.

O coque de petróleo atua como redutor nas indústrias siderúrgicas, de ferro ligas e de não ferrosos; na siderurgia pode ser misturado ao carvão metalúrgico na produção de coque metalúrgico e substituir parte do carvão vegetal utilizado como carga de redução em altos fornos pequenos e médios. Pode, também, ser injetado pelas ventaneiras do alto forno em substituição ao coque metalúrgico consumido no processo de produção do ferro gusa. Na produção de ferro ligas e na metalurgia de não ferrosos, o coque de petróleo é um redutor para obtenção de diversos elementos de ligas e de metais não ferrosos, como chumbo, zinco, cobre e níquel. Como redutor, ele também é utilizado na fabricação de carbureto de cálcio, produto destinado à fabricação de gases industriais (SILVA, 2009).

Como combustível sólido, o CVP é utilizado nas indústrias de cimento, cal e cerâmica, na geração de energia, dentre outras, em substituição à lenha e ao carvão (vegetal ou mineral). Por apresentar um elevado poder calorífico que, associado ao baixo teor de cinzas, demonstra a sua capacidade em atuar como energético, pois ao queimar, gera baixo teor de resíduos (GAUTO, 2011).

A Tabela 4 apresenta o poder calorífico dos produtos carbonosos de origem vegetal e mineral.

Tabela 4 – Poder calorífico superior dos materiais carbonosos

Produto	Poder calorífico superior (kcal/kg)
Coque Verde de Petróleo	8.700
Carvão Metalúrgico	6.800 a 7.300
Carvão Vegetal	6.800

Fonte: Farah, 2012

O coque de petróleo direcionado para as indústrias de cal e cimento como geração de energia requer uma exigência bem menor quanto aos contaminantes. A principal exigência é o seu poder calorífico que deve ser alto (SILVA; QUELHAS, 2006).

4.2.4.4 Qualidade

Para serem utilizados nos fornos de calcinação, o coque verde precisa ser moído até ser reduzido a um pó bem fino. Após o processo de moagem ele é injetado no forno pelos combustores juntamente com o ar de combustão. Este combustível apresenta um alto poder energético, fator de extrema importância para fornos calcinadores que operam a altas temperaturas.

A qualidade do coque varia, especialmente em relação ao teor de enxofre. Para a calcinação é requerido o coque com baixo teor de enxofre (<2,0% m/m); igualmente, o coque aplicado como redutor à base de carbono deve ter baixo teor de enxofre (<1,0% m/m), assim como o utilizado como matéria prima para coquerias (<1,0% m/m); já o teor de enxofre do coque verde utilizado como combustível varia em função do mercado: em grandes siderúrgicas, na fabricação de cerâmica vermelha, cal e na pelotização/sinterização o coque deve ter baixo teor de enxofre (<1,0% m/m) e na fabricação do cimento e geração de energia o coque usualmente apresenta alto teor de enxofre (>4,0% m/m) (CARVALHO JÚNIOR; MACQUAY, 2007).

Para o uso como combustível em fornos de cal, segundo dados da ABPC (ABPC, 2008), dois fatores influenciam na seleção entre os diferentes combustíveis: fatores econômicos e condições de mercado. Assim, entre 1998 e 2000, o coque de petróleo mudou de combustível alternativo para principal, o que exigiu adequação dos fornos.

O Coque verde de petróleo (CVP) apresenta um elevado ponto de autoignição, sendo necessárias elevadas temperaturas para que o mesmo entre em combustão. O produto não possui tendência de explodir e pode ser armazenado adequadamente em galpões coberto ou silos, permitindo armazenagem segura tanto do ponto de vista de contaminação do produto quanto para o adequado controle dos riscos ambientais (FARAH, 2012).

O coque é um material sólido que, adequadamente armazenado, não agride o meio ambiente, mas o particulado emitido durante o manuseio (operações de carga, descarga, peneiramento, etc.) deve ser controlado, evitando assim danos ambientais. Estudos e investimentos com a finalidade de aprimorar as condições ambientais das emissões atmosféricas (particulado), bem como licenciamento nos órgãos de controle do meio ambiente quanto aos equipamentos e instalações, são providências importantes (SILVA, 2006).

Assim, as indústrias que vem se utilizando o coque de petróleo na produção de cal, recomenda-se, em áreas de estocagem a céu aberto, manter as pilhas de coque umedecidas e protegidas da ação direta dos ventos. A instalação de barreiras de contenção e a cobertura de tais áreas de estocagem são possíveis soluções para a diminuição de poeira fugitiva (MERIGUE, 2016).

Nas áreas a céu aberto, assim como nas cobertas deve-se verificar a implementação de sistemas de drenagem de águas pluviais adequados e eficientes. Um controle periódico de poeiras fugitivas permite monitorar e corrigir eventuais situações adversas, decorrentes de ventos excessivos. Em locais de regime de chuvas intenso, a cobertura das áreas de estocagem também é recomendada visando atenuar a geração de efluentes líquidos (MERIGUE, 2016).

As áreas de estocagem do coque de petróleo, devem localizadas a uma distância segura do curso de água, evitando-se a utilização de áreas de estocagem temporária por longos períodos sem a infraestrutura adequada. A constante manutenção e limpeza das áreas de estocagem, áreas adjacentes e vias de acesso de veículos e equipamentos são práticas importantes à minimização de emissão de poeira fugitiva e efluente líquidos durante as atividades de estocagem do coque de petróleo (GAUTO, 2011).

No manuseio eventual do produto, tanto nas áreas pontuarias quanto industrial, é importante a implementação de diretrizes específicas para a manipulação do produto, visando atenuar a geração e a emissão de poeira fugitiva,

bem como efluentes líquidos. Durante todo o manuseio deve-se observar a limpeza e conservação de áreas de carga e descarga, bem como acesso interno, sendo recomendada a umectação do coque de petróleo durante toda a atividade. (MERIGUE, 2016).

4.2.4.4.1 Uso do coque na calcinação

Para o processo de calcinação da cal é necessário um consumo energético elevado. Essa necessidade do processo produtivo da cal é satisfeita através da queima de combustíveis para conversão de energia química em energia térmica (calor).

Agostinho (2015) em sua tese de mestrado sobre a redução do consumo energético nos fornos de produção de cal em uma empresa portuguesa chamada Lusical, analisou dois tipos de combustíveis (gás natural e o coque de petróleo) constatou que a utilização de coque de petróleo.

Mesmo tendo o seu poder calorífico inferior ao do gás natural sendo necessário introduzir maior quantidade de combustível, o coque apresenta-se financeiramente mais rentável, pois, ao queimar gera elevadas temperaturas nas lanças que provocam um fluxo de calor muito elevado e que se traduz numa temperatura na parede dos fornos, muito mais elevada. No entanto, o coque apresenta um teor de enxofre que não concede à cal a qualidade desejada pelos clientes da empresa estudada.

Analisando sobre estudo da eficiência energética dos combustíveis no processo de calcinação, os autores (LEÃO, RAMOS; FONSECA 2012) constataram que o coque de petróleo tem a capacidade calorífica mais elevada entre os três combustíveis estudados (Coque de Petróleo, Carvão Vegetal e Lenha seca). Como desvantagem, assim como o carvão, possui o fator ambiental. Sua origem fóssil, também o expõe a qualquer tipo de crise petrolífera, afetando o seu abastecimento e preço.

Antes da década de 1990, o processo de calcinação para a fabricação de cal tinha a lenha como seu principal combustível. O desmatamento de florestas e a pressão ambiental fizeram com que os resíduos de madeira provenientes de serrarias e indústrias moveleiras começassem a ser utilizados. Atualmente a lenha e

seus resíduos são utilizados como fonte de energia para os fornos de calcinação da cal, o coque de petróleo está cada dia mais ganhando espaço neste setor, sendo introduzido gradativamente em sua produção, especialmente na região do Paraná (BAJAY, 2010).

5 DISCUSSÃO

Este estudo apontou que o coque de petróleo, é utilizado como combustível em centrais termelétricas, fornos de fábricas de cimento, cal, alto-fornos das siderúrgicas, em aplicação na produção de eletrodos para a indústria de produção de alumínio, para indústria de produção de titânio, e outros (SANTOS 2007).

Devido ao seu largo emprego industrial, a cal têm uma grande produção e uma consistente disseminação de focos produtivos, o que contribui para sua vasta utilização no planeta.

Leão; Ramos e Fonseca (2014) descrevem que o coque de petróleo é comprado em refinarias, como a Petrobras, localizada no eixo Rio - São Paulo. Sua unidade de medida é a tonelada. No Brasil, a extração do petróleo é crescente, porém, sua origem fóssil o expõe a qualquer tipo de crise petrolífera, afetando o seu abastecimento e preço.

Enquanto as reservas de energia fóssil são finitas por se reduzirem à medida que são consumidas, os recursos energéticos renováveis se utilizados de maneira inadequada podem determinar sua escassez, se uma reserva florestal for explorada acima de sua taxa típica de renovação sustentável, esse recurso energético perderá seu caráter de renovabilidade.

Farah (2012) lembra que o coque de petróleo para inserção no processo produtivo da cal, necessita de tratamento específico – passar por moagem e secagem - para a introdução nos fornos como combustível. Essa ação gasta muita energia, porém, a alta capacidade calorífica do coque compensa essa preparação

diferenciada de outras fontes energéticas e mantêm o custo extremamente competitivo.

Complementando esse raciocínio nas pesquisas selecionadas para este estudo de revisão em questão foram constados resultados significativos, Agostinho (2015) em seu trabalho, cujo objetivo é a redução dos consumos energéticos na Lusical (indústria de cal), forneceu informação acerca do processo de calcinação da cal, sobre os perfis de temperatura, o forno que apresentou maiores temperaturas devido ao tipo de combustível, coque de petróleo, que ao queimar gera elevadas temperaturas que provocam um fluxo de calor muito elevado e que se traduz numa temperatura na parede muito mais elevada que nos restantes fornos que usavam outros tipos de combustíveis.

O maior poder de fornecimento de energia que é característico do coque ocasionou o aumento da temperatura. Com isso um aumento da capacidade de reação química e conseqüentemente em um aumento da eficiência de calcinação. Devido isso constatou-se um melhor desempenho no forno com coque como combustível.

Porém, Santos (2007) ressalta que esse poder calorífico na combustão do coque de petróleo produz dióxido de enxofre (SO_2), que só pode ser liberado diretamente à atmosfera se estiver dentro dos padrões de emissão, previstos na Legislação Ambiental, cujos limites de emissão variam de país para país e, dentro do país, variam de região para região.

A Norma Técnica (CPRH n. 1007) estabelece que empresas que consumam ou pretendam consumir acima de 16000 kg/dia de coque de petróleo verde com teores de enxofre maiores que 5 %, devem se submeter a estudos sobre viabilidade tecno-econômica, da instalação de sistema de dessulfurização (redução de emissão de SO_2) compatível com a manutenção dos padrões de qualidade do ar na área.

O enxofre proveniente do coque de petróleo, no Brasil em concentrações muito baixas de 0,9 a 1,4%, é absorvido pela cal na parte mais fria da zona de calcinação na forma de sulfato de cálcio. Em fornos verticais eficientes, maior parte desse enxofre fica retido na cal. Já em alguns fornos rotativos maior parte do enxofre do coque de petróleo é eliminado juntamente com os gases do forno por operarem com altas temperaturas, o que inertiza as reações de SO_x .

Investigando a literatura científica Oates (1998) salienta, nos fornos de cal o combustível é mais que uma fonte de calor, pois ele interage com o processo uma

vez que os produtos de combustão reagem com a cal. Daí a necessidade do coque de petróleo precisa estar na granulometria correta (diâmetro médio de 2mm).

Todo combustível contém algum material incombustível, o qual vai dar origem a cinzas, ficando as partículas de maiores dimensões no fundo da fornalha, de onde são removidas, e as partículas de menores dimensões (cinzas volantes) são arrastadas pela corrente do gás de combustão, e passam através do permutador de calor. (CARVALHO JÚNIOR e MCQUAY, 2007),

O Coque de petróleo exibe um elevado poder calorífico (> 8000 kcal/kg), que associado ao baixo teor de cinzas, demonstra a sua capacidade em atuar como energético, pois ao queimar, gera baixo teor de resíduos.

6 METODOLOGIA

Neste tópico serão apresentados os procedimentos metodológicos propostos para o desenvolvimento da pesquisa.

6.1 Tipo de pesquisa

Os procedimentos metodológicos adotados para os objetivos propostos neste trabalho foram a partir de referências bibliográficas, segundo Gil (2010, p. 44): “a pesquisa bibliográfica é desenvolvida com base em material já elaborado, constituído principalmente de livros e artigos científicos.”

Outra definição para um estudo bibliográfico:

[...] abrange toda bibliografia já tornada pública em relação ao tema em estudo, desde publicações avulsas, boletins, jornais, revistas, livros, pesquisas, monografias, teses, material cartográfico etc., até meios de comunicação orais [...]. Sua finalidade é colocar o pesquisador em contato direto com tudo que já foi escrito, dito ou filmado sobre determinado assunto, inclusive conferências seguidas de debates que tenham sido transcritos por alguma forma, quer publicadas quer gravadas. (LAKATOS e MARCONI, 1999, p. 73)

6.2 Etapas de investigação

6.2.1 Escolha do tema

O processo de elaboração desta revisão bibliográfica se iniciou com a definição de um tema relacionado com o interesse do pesquisador. Onde o pesquisador buscou expressar o mais precisamente possível o que ele busca conhecer, elucidar, compreender melhor. Esta etapa inicial serviu de fio condutor da pesquisa.

6.2.2 Levantamento bibliográfico preliminar

A seguir, foi realizado um levantamento bibliográfico preliminar visando proporcionar ao aluno/pesquisador uma familiaridade com a área de estudo no qual estava interessado.

Nesta seleção dos estudos foi feita a inclusão de todos os materiais encontrados, livros, artigos e outros.

6.2.3 Formulação do problema

Nesta etapa formulou-se a questão norteadora deste estudo, indicando o assunto que se pretende tratar e seu campo de observação e limites. Tal questionamento poderá ser revisto durante a pesquisa.

6.2.4 Elaboração do plano provisório de assunto

Após a formulação do problema, foi feita uma escolha dos tópicos que seriam abordados no trabalho. Procurando textos que apresentas dados, análise e descrições dos item abordados.

6.4.5 Identificação das fontes

Após a elaboração do plano provisório de trabalho, o passo seguinte consistiu na identificação das fontes capazes de fornecer as respostas adequadas à solução do problema proposto. Foram realizados busca em livros: científicos, obras de referências, periódicos científicos, teses e dissertações e outros.

6.4.6 Localização e obtenção das fontes

Após a identificação das obras, procedeu-se à sua localização. Isto foi feito a partir dos sistemas de busca das bibliotecas, por autor, título da obra, assunto, palavras chaves.

A obtenção do material foi feita por empréstimo ou consultas em obras de referências na biblioteca.

6.2.7 Leitura do material

De posse do material bibliográfico, passou-se a sua leitura. Foi realizada uma leitura exploratória, ou seja, uma leitura rápida do material bibliográfico, com o objetivo verificar em que medida a obra consultada interessa à pesquisa.

Após a leitura exploratória procedeu-se a leitura seletiva, uma leitura mais profunda visando a seleção e escolha do material que de fato interessa à pesquisa.

Com a finalidade de entender, ordenar, resumir, adicionar novos textos ou a supressão de alguns foi feita a leitura analítica. A leitura interpretativa veio a seguir objetivando relacionar o que o autor afirma com o problema para o qual se propõe uma solução.

6.2.8 Tomada de apontamentos

Nesta etapa foi feito apontamentos a partir do material lido, sublinhando os pontos principais ou anotando-os em uma folha. Foi realizado também, após a leitura e a tomada de apontamentos à confecção das fichas de leitura, que tem os seguintes objetivos:

- a) identificação das obras consultadas;
- b) registro do conteúdo das obras;
- c) registro dos comentários acerca das obras;
- d) ordenação dos registros.

6.2.9 Organização lógica do assunto

Nesta etapa foi revisado a elaboração do plano provisório de assunto, pois ao longo do desenvolvimento da pesquisa ele foi reformulado.

6.2.10 Redação do texto

A última etapa desta pesquisa bibliográfica foi constituída pela redação do texto. O conteúdo de pesquisa foi apresentado na introdução, juntamente com problema que deu origem à investigação, os objetivos, e a justificativa vieram a seguir. No referencial teórico procedeu-se o desenvolvimento, dividido em capítulos, subcapítulos e em outras divisões menores.

Foi realizada uma discussão sobre o tema em estudo, onde o aluno/pesquisador irá discutir ou “conversou” com os autores que apresentaram seus estudos na revisão bibliográfica. Por fim, apresentou-se as considerações finais ou conclusão, onde devem ser evidenciadas as conquistas alcançadas com o estudo, recapitular os momentos significativos do contexto do trabalho, lembrar o problema proposto e demonstrar como os achados da pesquisa fornecem respostas adequadas.

CONCLUSÃO

Este trabalho foi desenvolvido visando ao atendimento do principal objetivo que foi a proposição de descrever o uso do coque de petróleo como combustível no processo produtivo de cal.

Devido ao seu largo emprego industrial, as suas significativas aplicações na construção civil e na agricultura, e em função da disseminação de jazimentos de rochas carbonáticas em todos os continentes, as cales têm uma grande produção e uma consistente disseminação de focos produtivos, o que contribui para sua vasta utilização no planeta.

Na indústria de cal, o processo que consome mais energia é o de calcinação. Considerando este aspecto, conclui-se que a fonte energética coque de petróleo, levando-se em conta suas principais características baixo teor de enxofre, estabilidade química, ou seja, não é explosivo; baixo teor de cinzas e de compostos voláteis; demonstram que o coque de petróleo como combustíveis no processo de calcinação da cal é viável.

Assim, o mercado atual consumidor de coque de petróleo deve ser expandido, a indústria da cal, hoje, aumenta seus limites de uso, devido a constante busca por fontes alternativas de energia.

Porém, as ideias aqui colocadas oportunizam a todos os interessados considerar como devem considerar padrões de emissão de poluentes, principalmente relação a SO_2 .

Como o coque de petróleo é um resíduo do petróleo, os contaminantes existentes no petróleo têm a tendência de acumular-se no coque. Dentre os contaminantes do petróleo aparece o enxofre que, sob a forma dos mais variados compostos, vai integrar-se no coque de petróleo.

A Legislação Ambiental, adota valores para emissão de SO₂. No Brasil, o CONAMA vem atuando através das Resoluções para regulamentar as emissões dos mais diversos poluentes. Assim, para a escolha do coque de petróleo como combustível no processo de fabricação da cal, deve-se respeitar os parâmetros legais de emissão de SO₂. Existem diversas soluções técnicas que podem ser aplicadas para reduzir o impacto ambiental causado pela sua queima e mantendo os níveis de emissões dentro dos valores estabelecidos por lei. Os sistemas empregados variam em função da análise técnica-econômica em cada caso, sendo os lavadores de gases, filtros e coletores de poeiras alguns dos equipamentos normalmente empregados.

REFERÊNCIAS

- AGOSTINHO, J. E. V. **Caracterização e modelação de um forno de produção de cal**. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Mecânica. 2015. Disponível em:
<https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/563345090414241/dissertacao.pdf>. Acesso em: 27 jun. 2017.
- ABPC. Associação Brasileira dos Produtores de Cal. São Paulo, 2008. Disponível em: < <http://www.abpc.org.br/> > Acesso em: 8 de maio de 2017.
- ALVES, E. D. *et al.* **Estudo do processo de obtenção celulose Kraft com ênfase no forno de cal**. Artigo financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Espírito Santo (FAPES) e pelo Desenvolvimento Tecnológico e Extensão Inovadora (DTI – CNPq). 2014. Disponível em:
revista.liberato.com.br/ojs2/index.php/revista/article/viewFile/368/244. Acesso em: 05 mai. 2017.
- ANDRADE, V. D. **Processo de exploração da rocha calcária para a fabricação de cimento no Oeste Potiguar**. Mossoró, 2014. 57p. Monografia (Graduação em Ciência e Tecnologia) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Pró-Reitoria de Graduação. Disponível em:
www2.ufersa.edu.br/.../20141/TCC%20%20Vinicius%20Diógenes%20Oficial.pdf. Acesso em: abr. 2017.
- BAJAY, S. V.; SANT'ANA, P. H. M. **Oportunidades de eficiência energética para a indústria: cal e gesso**. Brasília: CNI, 2010.
- BARROS, M. M. **Análise da flexibilidade do refino de petróleo para lidar com choques de demanda de gasolina no Brasil**. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014. Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Planejamento Energético, 142p. Disponível em: www.ppe.ufrj.br/pppe/production/tesis/barros_marisa.pdf. Acesso em: 25 abr. 2017
- BIZZO, W. **Combustíveis**. Disponível em:
www.fem.unicamp.br/~em672/GERVAP2.pdf. Acesso em: 12 mai. 2017
- BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Perfil da cal. Brasília, DF, 2009.
- CARPIO, R. C. *et al.* **Estado da arte do processo produtivo da cal na região Centro Oeste de Minas Gerais**. In: **ForSci.: r. cient.** IFMG campus Formiga, Formiga, v. 1, n. 1, p. 49-60, jul./dez. 2013. Disponível em:
www2.formiga.ifmg.edu.br/forscience/index.php/forscience/article/download/49/45. Acesso em: 05 mai. 2017.

CARVALHO JÚNIOR, J. A., MCQUAY, M. Q., **Princípios de Combustão Aplicada**. Santa Catarina: UFSC, 2007.

CINCOTTO, M. A. **A Cal na Patologia das Argamassas**. São Paulo: Associação Brasileira dos Produtores de Cal, 1985.

ELLIOT, J. D. **Managing Shot Coke**: Design & Operation. Foster Wheeler Publication, 2009. Disponível em: <http://www.fwc.com/getmedia/5fec2c99-879e-4bbc-a296-77971b85df89/ManagingShotCoke-Design-OperationA-4Rev1.pdf.aspx?ext=.pdf>. Acesso em: 05 mai. 2017.

FARAH, M. A. **Petróleo e Seus Derivados**. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 226 p.; Ficha de Informação de Segurança (FISPQ) do Coque Verde de Petróleo. Disponível em: <http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/paraindustriasetermeletricas/>. Acesso em: 17 mai. 2017.

FRANCISCO, R. P. **Estudo termoquímico da queima de combustíveis em caldeiras usando balanços de energia**. 2012. 144f. Dissertação (mestrado) Universidade Federal de São João del Rei. Departamento de Ciências Térmicas e dos Fluidos e Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Mecânica. Disponível em: www.ufsj.edu.br/portal2.../File/mestradoenergia/.../Rodrigo_Pereira_Francisco.pdf. Acesso em: 30 mar. 2017.

GAUTO, M. A. **Petróleo S.A**: exploração, produção, refino e derivados. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2011.

GUIMARÃES, J. E. P. **A cal**: fundamentos e aplicações na engenharia civil. 2. ed. São Paulo: Pini, 2002.

JOHN, V. M.; PUNHAGUI, K. R. G.; CINCOTTO, M. A. **Produção de cal**: relatório final. Ribeirão Preto: EBC, 2014.

LAKATOS, E. M.; MARCONI, M. A. **Técnicas de pesquisa**. 4. ed. São Paulo: Atlas, 1999.

LEÃO, T. S. V. RAMOS, M. C.; FONSECA, T. A. de O. **O estudo da eficiência energética: combustíveis do processo de calcinação**. Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Engenharia de Produção do UNIFOR-MG., Formiga, 2012. 34p. Disponível em: <https://periodicos.uniformg.edu.br:21011/periodicos/index.php/.../article/viewFile/.../330>. Acesso em: 30 mar. 2017.

LEITE, A. L. S.; SILVA, C. M. G.; BARBOSA, R. S. **Exploração do calcário provoca diferentes impactos socioambientais**. 2013. Disponível em: <http://verbetes.cetem.gov.br/verbetes/ExibeVerbete.aspx?verid=173> Acesso em: 29 mai. 2017.

MEDEIROS, P. T. **Processos de fabricação e controle de qualidade de cal e cimento**. Universidade Federal da Paraíba CT – Centro de Tecnologia Química Industrial. 28p. Disponível em: <https://petrucciottm.files.wordpress.com/.../cal-e-cimento-fabricac3a7c3a3o-2008.pdf>. Acesso em: 12 mar. 2017.

MEDEIROS, J. B. **Redação científica**: a prática de fichamentos, resumo e resenhas. 11. ed. São Paulo: Atlas, 2009.

MELO, D. C. P. **Processo de calcinação da gipsita/resíduo em um forno rotativo contínuo para a produção de gesso beta reciclável**. Tese de Doutorado a apresentar ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, 2012, 177 p. Disponível em: repositorio.ufpe.br/bitstream/.../TESE%20de%20Daniele%20de%20Castro.pdf?...1... Acesso em: 13 abr. 2017.

MERIGUE, C. F. **Avaliação do impacto das emissões de material particulado provenientes do sistema de manuseio e estocagem de coque verde de petróleo**. 2016. 234 p. Dissertação Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica e Escola de Química. Disponível em: dissertacoes.poli.ufrj.br/dissertacoes/dissertpoli1583.pdf. Acesso em: 5 abr. 2017.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. Perfil da cal. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral – SGM. 2009. Disponível em: www.mme.gov.br/.../P46...Perfil...Cal.../414a14fd-4574-4b22-bc3b-d07a3955bc69. Acesso em: 18 abr. 2017.

NORMA TÉCNICA. Condições para Utilização de Coque Verde de Petróleo – CVP como combustível em fornos e caldeiras - CPRH n.1007.

OATES, J.A.H. **Lime and Limestone**: Chemistry and Technology, Production and Uses. Weinheim: WILEY-VCH, 1998.

PACIOMIK, C. M. **Missão terra**: o resgate do planeta. São Paulo; Melhoramentos, 2002.

PASSOS, C. N. **Coqueamento Retardado**: Material do Curso de Formação para Engenheiros de Processamento. 5ª edição. 2008.

PAIVA, S. C.; GOMES, E. A.; OLIVEIRA, R. A. Controle de qualidade da cal para argamassas - metodologias alternativas. In: **Revista Ciências & Tecnologia**. Ano 1 n. 1, julho-dezembro, 2007. Disponível em: www.unicap.br/revistas/revista_e/artigo8.pdf. Acesso em: 22 mai. 2017.

RIBEIRO, L. C.; LOPES, R. P. N. **As argamassas na antiguidade Greco-Romana**: usos, definições e traduções. Lisboa: APFAC, 2007.

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. **Calcário e Dolomito**. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), 2011. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/agrominerais/livros/16-agrominerais-calcariodolomito.pdf>. Acesso em: 11 mai. 2017.

SANTIAGO, C. C. **Argamassas tradicionais de cal**. Salvador: EDUFBA, 2007.

SANTOS, A. R. **A geração de coque de petróleo devido ao processamento de petróleos pesados e o seu uso na produção de clínquer de cimento Portland**. Itajubá, 2007. Disponível em: <http://saturno.unifei.edu.br/bim/0032856.pdf>. Acesso em: 27jun.2017.

SERPA, D. S. *et al.* **Cal e gesso na construção civil**. Pesquisa sobre tipos de Fundações e Estruturas apresentado à disciplina de Materiais de Construção II do Curso de Engenharia Civil da UNEMAT SINOP. Disponível em:

repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/3930/1/CT_EPC_2014_2_03.pdf.
Acesso em: 11 Mai. 2017.

SILVA, A. M. **Estudo da combustão de carvões e misturas com o coque verde de petróleo injetadas em altos fornos.** Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, 2006. 76 p. Disponível em:
200.145.6.238/bitstream/handle/11449/106418/silva_am_dr_guara.pdf?...1...y
.Acesso em: 11 mai 2017.

SILVA, N. G. **Argamassa de revestimento de cimento, cal e areia britada de rocha calcária.** Curitiba, 2006. 180 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná. Disponível em:
<http://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/4660/DISSERTA%C3%8>. Acesso em: 11 mai. 2017.

SILVA, J. O. **Ministério de Minas e Energia:** Perfil da Cal. 2009.

SILVA, H. F. *et al.* Resultados da implementação da Produção mais Limpa em uma empresa de cal hidratada na cidade de Campina Grande – PB. In: **Revista Ambiental.** v. 1, n. 3, p. 23 - 33, Jul/Set, 2015. Disponível em:
ww2.fpb.edu.br/revista/index.php/eng_amb/article/download/72/55. Acesso em: 18 mai. 2017.

SILVA, L.S.A.; QUELHAS, O. L.G. Sustentabilidade empresarial e o impacto no custo de capital próprio das empresas de capital aberto. In: **Revista Gestão e Produção,** v. 13, n. 3, p. 385-395, set./dez. 2006. Disponível em:
www.scielo.br/pdf/gp/v13n3/02.pdf. Acesso em: 11 mai. 2017.

SOARES, B D. **Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica.** Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química./ - 2007. 383 f. Disponível em:
ivros01.livrosgratis.com.br/cp034912.pdf. Acesso em: 5 mai. 2017

VERBOR. Engenharia & Serviços Verbor Latinoamérica. Projetos Realizados. Forno Maerz. Disponível em: <<http://www.verbor.com.br/projetos-realizados.php>>. Acesso em: 12 mai. 2017.