

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Uso de Técnicas de Otimização Robusta Multi-
Objetivos na Produção de Cimento**

Autor: **Maria Luiza Grillo Renó**

Orientador: **Prof. Dr. Ariosto Bretanha Jorge**

Co-Orientador: **Prof. Dr. Rogério José da Silva**

Itajubá, Março de 2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Uso de Técnicas de Otimização Robusta Multi-Objetivos na Produção de Cimento

Autor: Maria Luiza Grillo Renó

Orientador: Prof. Dr. Ariosto Bretanha Jorge

Co-Orientador: Prof. Dr. Rogério José da Silva

Curso: Mestrado em Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Conversão de Energia

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Itajubá, Março de 2007

M.G. – Brasil

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Uso de Técnicas de Otimização Robusta Multi-Objetivos na Produção de Cimento

Autor: Maria Luiza Grillo Renó

Orientador: Prof. Dr. Ariosto Bretanha Jorge

Co-Orientador: Prof. Dr. Rogério José da Silva

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Mischel Carmen Neyra Belderrain – EAM-P/ITA

Prof. Dr. Genésio José Menon – IEM/UNIFEI

Prof. Dr. José Arnaldo Barra Montevechi – IEPG/UNIFEI

Prof. Dr. Rogério José da Silva - IEM/UNIFEI

Prof. Dr. Ariosto Bretanha Jorge, Presidente - IEM/UNIFEI

Dedicatória

*Aos meus pais,
pelo apoio integral em todos os momentos
Aos meus irmãos pelo incentivo
Ao meu namorado José Carlos pela colaboração
e companheirismo.*

Agradecimentos

Aos meus Orientadores, Prof. Dr. Ariosto Bretanha Jorge e Prof. Dr. Rogério José da Silva, pela competência e dedicação neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ricardo Carrasco Carpio, pela colaboração e amizade.

Aos amigos do curso de mestrado e doutorado, pelo incentivo, apoio e ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho. Em especial ao meu namorado José Carlos. Toda colaboração sempre foi bem vinda e podem contar sempre com a minha ajuda.

Aos professores do Instituto de Engenharia Mecânica da UNIFEI, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao CNPq, através do Programa de bolsas DTI (Desenvolvimento Tecnológico Industrial), pelo apoio financeiro.

Aos meus pais, Francisco de Assis e Maria das Dôres, que são responsáveis pela minha formação acadêmica, e sempre me incentivaram a crescer profissionalmente e pessoalmente.

*Mejor es la sabiduría que las piedras preciosas;
y todo cuanto se puede desear, no es de compararse con ella.*

(Proverbios, 8:11)

Resumo

RENÓ, M. L. G. (2007), *Uso de Técnicas de Otimização Robusta Multi-Objetivos na Produção de Cimento*, Itajubá, 123p. Dissertação (Mestrado em Conversão de Energia) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

Este trabalho consiste na elaboração de um modelo matemático de otimização de múltiplos objetivos, aplicado na produção do clínquer, principal constituinte do cimento. As funções objetivo são custo, variância do custo e emissão de dióxido de enxofre. A função custo tem a finalidade de reduzir os custos relacionados ao consumo de matéria-prima, combustível e energia elétrica. A função variância do custo tem o objetivo de reduzir a variabilidade da função custo em torno do ponto ótimo. Por último, a função emissão de dióxido de enxofre com o objetivo de minimizar o impacto ambiental. As funções objetivo estão sujeitas a restrições de ordem operacional e de qualidade do clínquer. A ponderação delas é feita pelas técnicas: Método de Ponderação dos Objetivos, Método do Critério Global e Análise Hierárquica do Processo. Enquanto a obtenção dos pontos ótimos, estes são determinados através dos algoritmos de otimização: Programação Seqüencial Quadrática e Algoritmo Genético, desta forma os resultados são comparados para diferentes técnicas aplicadas.

Palavras-chave

Cimento, Otimização, Multi-Objetivos.

Abstract

RENÓ, M. L. G. (2007), *On the Use of Multiobjective Robust Optimization Techniques in the Cement Production*, 123p. MSc. Dissertation - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, 120p.

This work consists in developing a mathematical model for multiobjective optimization applied to clinker production, which is the main constituent of cement. The objective functions are the cost, cost variance and emissions of SO₂. The cost function has the objective of decreasing the costs related to raw meal, fuel and electric energy. The cost variance function has the purpose of reducing the variability of the function cost around optimum point. Finally, the objective function for emissions of SO₂ has the goal to diminish the environmental impact. The objective functions are subject to operational constraints, and to clinker quality constraints. Several weighting methods to combine the objective functions are analyzed in this work, including Weighting Objectives Method, Global Criterion Method, and Analytic Hierarchy Process techniques. The optimum points are computed through Genetic Algorithm and Sequential Quadratic Programming techniques. The results are compared for different techniques evaluated in this work.

Keywords

Cement, Optimization, Multiobjective.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	I
LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE TABELAS	VI
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações Iniciais	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Motivação	3
1.4 Metodologia	3
CAPÍTULO 2: PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO CIMENTO	5
2.1 Histórico do Cimento	5
2.2 Tipos de Cimento	6
2.3 Processos de Produção do Cimento	10
2.3.1 Processo Via Úmida	10
2.3.2 Processo Via Semi-Úmida	11
2.3.3 Processo Via Seca	11
2.3.4 Processo Via Semi-Seca	13
2.4 Fabricação do Cimento e suas Principais Características	13
2.5 Mineralizadores	19
2.5.1 Aplicação dos Mineralizadores	19
2.5.2 Características dos Mineralizadores CaF_2 e CaSO_4	23
CAPÍTULO 3: COMBUSTÍVEIS TRADICIONAIS E ALTERNATIVOS	25
3.1 Consumo dos Combustíveis Tradicionais	26
3.1.1 Consumo do Óleo Combustível	27
3.1.2 Consumo de Carvão Mineral	28
3.1.3 Consumo de Carvão Vegetal	28

3.1.4 Consumo de Coque de Petróleo-----	28
3.2 Principais Características dos Combustíveis Tradicionais-----	29
3.2.1 Carvão Mineral-----	29
3.2.2 Carvão Vegetal-----	31
3.2.3 Óleo Combustível-----	32
3.2.4 Coque de Petróleo-----	33
3.3 Combustível Alternativo-----	34
3.3.1 Classificação dos Resíduos-----	34
3.3.2 Vantagens do Co-Processamento em Fornos de Cimento-----	35
3.3.3 Resíduos que Podem ser Co-Processados-----	36
3.3.4 Pneus-----	38
CAPÍTULO 4: EMISSÕES GASOSAS NA INDÚSTRIA CIMENTEIRA _____	40
4.1 Dióxido de Enxofre (SO ₂)-----	41
4.1.1 Formação do SO ₂ -----	41
4.1.2 Absorção do SO ₂ -----	42
4.1.3 Comparação da Emissão de SO ₂ em Vários Tipos de Fornos-----	43
4.1.4 Limites de SO ₂ -----	45
4.1.5 Técnicas de Controle de SO ₂ -----	45
4.2 Óxidos de Nitrogênio (NO _x)-----	46
4.2.1 Formação do NO _x -----	46
4.2.2 Fatores que Afetam a Emissão de NO _x -----	48
4.2.3 Limites de NO _x -----	50
4.2.4 Técnicas de Controle de NO _x -----	50
4.3 Dióxido de Carbono (CO ₂)-----	51
4.3.1 Formação do CO ₂ -----	52
4.3.2 Técnicas de Controle de CO ₂ -----	53
4.4 Outras Emissões-----	54
4.4.1 Emissões de Materiais Particulados-----	54
4.4.2 Emissões de Metais Pesados-----	55
CAPÍTULO 5: OTIMIZAÇÃO ROBUSTA MULTI-OBJETIVOS _____	60
5.1 Problema Geral de Otimização-----	60
5.2 Otimização Global e Local-----	61
5.3 Métodos para a Solução de Problemas de Otimização-----	63
5.3.1 Método de Busca para Problemas com Uma Variável-----	63
5.3.2 Método de Busca para Problemas com Multi-Variáveis-----	64

5.3.3 Métodos Estocásticos e Otimização Robusta-----	64
5.4 Algoritmos de Otimização-----	66
5.4.1 Algoritmo Genético-----	66
5.4.2 Programação Seqüencial Quadrática-----	70
5.5 Métodos de Decisão para Otimização de Multi-Objetivos-----	72
5.5.1 Método de Ponderação dos Objetivos-----	72
5.5.2 Método do Critério Global -----	73
5.5.3 Método de Análise Hierárquica -----	74
CAPÍTULO 6: OTIMIZAÇÃO NA PRODUÇÃO DE CIMENTO: MODELA-	
GEM E RESULTADOS -----	78
6.1 Composição Química-----	79
6.1.1 Composição Química da Matéria-Prima e Mineralizadores-----	79
6.1.2 Composição Química dos Combustíveis-----	80
6.1.3 Composição Química do Clínquer-----	81
6.2 Funções Objetivo-----	81
6.2.1 Função Custo-----	81
6.2.2 Função Variância do Custo-----	82
6.2.3 Função Emissão de SO ₂ -----	86
6.3 Restrições do Modelo de Otimização-----	92
6.4 Ponderação das Funções Objetivo-----	95
6.4.1 Método de Ponderação dos Objetivos-----	95
6.4.2 Método do Critério Global-----	95
6.4.3 Método de Análise Hierárquica -----	96
6.5 Resultados-----	99
6.5.1 SQP-----	99
6.5.2 GA-----	102
6.5.3 Eficiência da Função Variância do Custo-----	105
6.5.4 Variabilidade do Preço do Coque de Petróleo-----	105
6.6 Análise dos Resultados-----	109
CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS	110
FUTUROS -----	
7.1 Conclusões-----	110
7.2 Sugestões para Trabalhos Futuros-----	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	113

Lista de Figuras

Figura 1 – Pré-aquecedor de suspensão	12
Figura 2 – Pré-aquecedor e pré-calcinador	12
Figura 3 – Esquema das etapas do processo de fabricação do cimento	13
Figura 4 – Esquema de uma mina de extração de calcário	14
Figura 5 – Esquema de britagem e estocagem da matéria-prima	14
Figura 6 – Reações de fase em farinha industrial para produzir cimento	17
Figura 7 – Conteúdo de cal livre relacionada à temperatura de queima	20
Figura 8 – Matéria-prima com e sem mineralizadores	22
Figura 9 – Estrutura do consumo final no setor de cimento brasileiro	26
Figura 10 – Tempo de residência dos gases no forno de cimento	36
Figura 11 – Emissão de CO ₂ pelas indústrias de cimento	52
Figura 12 – Algoritmo de busca local	62
Figura 13 – Algoritmo global determinístico	62
Figura 14 – Algoritmo global estocástico	63
Figura 15 – Representação ilustrativa da mutação e recombinação	67
Figura 16 – Ilustração de um problema dividido em critérios e alternativas	74
Figura 17 – Resultados obtidos aplicando SQP e método de ponderação dos objetivos	100
Figura 18 – Resultados obtidos aplicando SQP e método do critério global	101
Figura 19 – Resultados obtidos aplicando SQP e método de análise hierárquica	101
Figura 20 – Resultados obtidos aplicando GA e método de ponderação dos objetivos	102
Figura 21 – Resultados obtidos aplicando GA e método do critério global	104
Figura 22 – Resultados obtidos aplicando GA e método de análise hierárquica	104
Figura 23 – Variação de preço do coque de petróleo ao longo dos anos	106
Figura 24 – Comportamento dos pontos ótimos devido a variação do preço do coque	107

Figura 25 – Curva obtida para a função custo (GA)	108
Figura 26 – Curva obtida para a função custo (SQP)	108

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição Química da matéria-prima e dos mineralizadores	21
Tabela 2 - Características do CaF_2 e CaSO_4	23
Tabela 3 - Características tecnológicas da indústria de cimento brasileira	26
Tabela 4 - Variação de preços dos combustíveis	27
Tabela 5 - Reservas mundiais de carvão mineral – referência 2004	29
Tabela 6 - Características do carvão mineral importado	29
Tabela 7 - Reservas brasileiras de carvão mineral - referência 2003	30
Tabela 8 - Características do carvão brasileiro da região sul - referência 2003	30
Tabela 9 - Variação da composição do carvão e seu rendimento	31
Tabela 10 - Principais características dos óleos combustíveis tipo A e B	32
Tabela 11 - Efeitos dos metais pesados nas propriedades do cimento	37
Tabela 12 - Cronograma de destinação final de pneus inservíveis	39
Tabela 13 – Limite máximo para a emissão de SO_2 pela indústria cimenteira	45
Tabela 14 - Limite máximo para a emissão de NO_x pela indústria cimenteira	50
Tabela 15 - Limites para as emissões de material particulado	54
Tabela 16 - Concentração dos metais pesados nos combustíveis	55
Tabela 17 - Porcentagem de retenção de metais pesados no clínquer	56
Tabela 18 - Emissões de metais pesados nas indústrias de cimento brasileiras	57
Tabela 19 - Emissões de metais pesados nas indústrias de cimento européias	57
Tabela 20 - Emissões de metais pesados nas indústrias de cimento norte-americanas	57
Tabela 21 – Escala fundamental de Saaty	75
Tabela 22 – Matriz de preferência para o critério C_1	75
Tabela 23 – Normalização da matriz preferência	76
Tabela 24 – Obtenção da média do critério C_1	76
Tabela 25 – Matriz de preferências	77

Tabela 26 – Obtenção da média das preferências de cada critério	77
Tabela 27 – Composição das matérias-primas	79
Tabela 28 – Composição química dos mineralizadores	80
Tabela 29 – Composição química dos combustíveis e poder calorífico inferior	80
Tabela 30 – Composição química mineralógica do clínquer	81
Tabela 31 – Média dos custos e desvio padrão	83
Tabela 32 – Limites das variáveis	84
Tabela 33 – Resultado da combinação das variáveis significativas	84
Tabela 34 – Região próxima aos limites inferiores, superiores e pontos médios	84
Tabela 35 – Variância da função custo para as combinações das variáveis	85
Tabela 36 – Percentual de pirita na matéria-prima	86
Tabela 37 – Combinação de pesos para as funções objetivo	95
Tabela 38 – Questionário enviado a indústria de cimento	96
Tabela 39 – Matriz de preferência do critério lucratividade	96
Tabela 40 – Matriz de preferência do critério impacto ambiental	97
Tabela 41 – Matriz de preferência do critério lucratividade normalizada	97
Tabela 42 – Matriz de preferência do critério impacto ambiental normalizada	97
Tabela 43 – Média do critério lucratividade	97
Tabela 44 – Média do critério impacto ambiental	97
Tabela 45 – Matriz de preferências	98
Tabela 46 – Matriz de comparação de critérios	98
Tabela 47 – Média dos critérios	98
Tabela 48 – Preços do coque de petróleo entre 1992 - 2006	106

Simbologia

Letras Latinas

a	Valor selecionado da escala Saaty
A	Alternativas
AHP	<i>Analytic Hierarchy Process</i>
b	Valor selecionado da escala Saaty
c	Constante multiplicadora da função objetivo
C	Critérios
COMB	Combustível
d	Valor selecionado da escala Saaty
DOE	<i>Design of Experiment</i>
f	Função objetivo
FSC	Fator de Saturação de Cal
g	Vetor restrição
h	Vetor restrição
K	Constante
l	Constante multiplicadora da variável
L	Função Lagrangiana
m	Constante multiplicadora da variável
MA	Módulo de Alumina
MP	Matéria-Prima
MS	Módulo de Sílica
n	Valor selecionado da escala Saaty
p	Vetor direção de busca

p_k	Solução do sistema linear
S	Região Viável do Espaço de Busca
SCR	Redução Catalítica Seletiva
SNCR	Redução não Catalítica Seletiva
v_k	Solução do sistema linear
w	Peso da função objetivo
x	Vetor componente da função objetivo

Letras Gregas

λ	Vetor multiplicador lagrangiano
∇	Gradiente
α	Valor da escala Saaty

Superescritos

b	Parâmetro de forma
s	constante
T	Transposta de uma matriz ou vetor
-	vetor

Subscritos

max	Máximo
-----	--------

Siglas

ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABINEE	Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica
ABM	Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANP	Agência Nacional de Petróleo
APINE	Associação Brasileira dos Produtores Independentes de Energia Elétrica
CEMBUREAU	The European Cement Association
CEMPRE	Compromisso Empresarial para reciclagem
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
EIA	<i>Energy Information Administration</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
GA	<i>Genetic Algorithm</i>
IEA	<i>International Energy Agency</i>
IEM	Instituto de Engenharia Mecânica
IPPC	<i>Integrated Pollution Prevention and Control</i>
MME	Ministério de Minas e Energia
OSHA	<i>Occupational Safety & Health Administration</i>
PCA	<i>Portland Cement Association</i>
SQP	<i>Sequential Quadratic Programming</i>
TFHC	<i>Turner Fairbank Highway Research Center</i>
UNESP	Universidade Estadual Paulista
UNIFEI	Universidade Federal de Itajubá

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A otimização consiste de modelos matemáticos e métodos numéricos utilizados na busca e identificação dos melhores candidatos em um conjunto de alternativas (Bez, 2005). Pode-se classificar as técnicas de otimização em global e local. Nesta destaca-se a programação seqüencial quadrática que tem a idéia principal de obter uma direção de busca através da solução de um problema quadrático (Nash e Sofer, 1996). Naquela inclui o algoritmo genético, este trabalha numa população de soluções potenciais aplicando o princípio de sobrevivência dos mais adaptados para produzir melhores aproximações para uma solução (Satakshi *et al.*, 2005).

Atualmente, as técnicas de otimização estão presentes em diversas áreas, como ciências e tecnologias. Tem sido uma ferramenta importante nos processos de produção industrial, com a finalidade de reduzir custos, impacto ambiental, tempo operacional, e outros. Com a preocupação de manter a qualidade do produto industrializado. Entre as indústrias que aplicam as técnicas de otimização estão as cimenteiras.

A produção de cimento apresenta uma série de características para a otimização atuar, tais como: alto custo de produção, emissão de poluentes atmosféricos, consumo elevado de combustível e energia elétrica. O alto custo de produção relaciona-se com o consumo de combustíveis fósseis, este por sua vez é elevado, pois a produção do clínquer (constituente do cimento) demanda muita energia térmica e elétrica.

Para reduzir o consumo de combustíveis fósseis, muitas indústrias cimenteiras vêm consumindo junto com eles os denominados combustíveis alternativos, originados de resíduos industriais e tem como característica alto poder calorífico. Desta maneira, há uma redução dos custos para a empresa. Outra forma para reduzir os gastos com combustíveis é o emprego de compostos químicos denominados mineralizadores, estes tem a função de diminuir a máxima temperatura de clínquerização, reduzindo assim a demanda de combustíveis para a queima do clínquer (Raina e Janakiraman, 1998).

Quanto às emissões de poluentes atmosféricos, apresentam-se o dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênios, metais pesados como os principais poluentes. As emissões deles são provenientes da queima de combustíveis (fósseis e alternativos) e da matéria-prima, e depende da taxa de absorção de poluentes pelo forno rotativo.

Tendo em vistas tais características numa indústria de cimento, a aplicação de técnicas de otimização, considerando o emprego de combustíveis alternativos e mineralizadores para a obtenção do cimento, resulta na redução do impacto ambiental e nos custos da indústria cimenteira.

1.2 OBJETIVOS

Esta dissertação tem por objetivo elaborar um modelo matemático de otimização robusta para a produção do clínquer. E sob este modelo, aplicar algoritmos de otimização local e global para a obtenção dos resultados.

As funções objetivo referem-se a custo e impacto ambiental, e para o modelo ser tratado como otimização robusta, a variância das funções objetivo definidas tiveram que ser minimizadas, desta forma, as funções objetivos apresentam pouca variabilidade quando se alteram os valores de suas variáveis.

As funções objetivo estão sujeitas às restrições, estas são estabelecidas de acordo com as características do clínquer, como a quantidade de óxidos presentes, os valores máximos e mínimos estabelecidos para os módulos de controle (módulo de sílica, módulo de alumina e fator de saturação de cal). Há também as restrições referentes à quantidade de combustível a ser adicionado para satisfazer o consumo de calor específico no interior do forno, e à porcentagem de mineralizadores a ser introduzido junto à matéria-prima.

Cada função objetivo apresentará um peso, e estes são determinados através de três técnicas: Método de Análise Hierárquica, Método de Ponderação dos Objetivos e Método do Critério Global.

Quanto à obtenção dos resultados, são aplicadas duas técnicas de otimização no modelo matemático, a programação seqüencial quadrática e o algoritmo genético. Desta maneira, os resultados são comparados, tanto para as diferentes técnicas aplicadas, como para os diferentes pesos obtidos.

Para complementar os resultados, foi feita uma análise da influência do preço do combustível, que sofreu maior variabilidade de preço ao longo dos anos, na obtenção dos pontos ótimos. Desta forma, está verificando a sensibilidade do modelo para tal variabilidade.

1.3 MOTIVAÇÃO

Atualmente existe uma grande preocupação no ramo industrial quanto aos custos de produção, tempo para produzir um produto, quantidade de mão-de-obra empregada, impacto ambiental gerado e outros. Pois estas são possíveis causas de sérios prejuízos que a empresa poderá apresentar futuramente.

Neste contexto, as técnicas de otimização tornam-se uma ferramenta importante para auxiliar as indústrias, seja para reduzir seus custos, como também o impacto ambiental, mantendo a qualidade do produto industrializado.

Um dos processos para a otimização atuar é a produção do clínquer, principal constituinte do cimento. Este processo abrange uma série de características que podem ser otimizadas, como o alto consumo de energia térmica e elétrica, e emissões de poluentes.

1.4 METODOLOGIA

Para obter os resultados do modelo matemático de otimização foi utilizado o “software” MATLAB7.0[®], especificamente as ferramentas de otimização deste “software”: *fmincon* e *ga*. A ferramenta *fmincon* é aplicada em problemas de otimização não linear restrito, e encontra a solução do problema aplicando a programação seqüencial quadrática. Quanto à ferramenta *ga*, aplica o algoritmo genético no problema. Como o algoritmo genético não trabalha em

problemas restritos, foi necessário aplicar funções de penalização nas restrições do modelo matemático deste trabalho.

A função objetivo custo é composta dos custos das matérias-primas, custo dos combustíveis e custo da energia elétrica durante a moagem. As matérias-primas utilizadas neste modelo matemático são: calcário, areia, argila e minério de ferro. Como combustíveis foram usados o coque de petróleo, carvão mineral e o combustível alternativo pneu. Os dois primeiros combustíveis foram selecionados, pois se trata de combustíveis tradicionais e muito aplicados numa indústria de cimento. Já o combustível alternativo pneu, vem sendo também muito utilizado devido ao seu alto poder calorífico e baixo porcentual de enxofre.

A variância das funções objetivo foi importante para tornar o problema robusto. Para a obtenção destas funções foram implantadas técnicas estatísticas como o DOE (*Design of Experiment*), uma ferramenta estatística que gera as melhores combinações dos fatores desejados. E também utilizou a análise de sensibilidade para verificar qual função objetivo era significativamente sensível a mudanças de valores nas variáveis.

A função objetivo relacionada ao impacto ambiental é referente à emissão de dióxido de enxofre que foi elaborada baseada na quantidade de sulfetos na matéria-prima e de enxofre nos combustíveis e também na taxa de absorção desse poluente pelo forno rotativo.

Para a elaboração das restrições, valores de óxidos obtidos na literatura foram as referências para determinar as restrições de ordem operacional. As restrições referentes à qualidade do clínquer são representadas pelo módulo de sílica, módulo de alumina e fator de saturação de cal.

A restrição do consumo específico no interior do forno depende do tipo de forno da indústria de cimento, para este modelo foi um forno rotativo com pré-aquecedor de 4 estágios. Quanto à quantidade de mineralizadores, foram restrições obtidas pelos experimentos de Raina e Janakiran (1998).

Com as funções objetivo e restrições feitas, pode-se obter os pontos ótimos aplicando as técnicas de otimização local (programação seqüencial quadrática) e global (algoritmo genético). E também determinar a combinação dos pesos das funções objetivo pelo Método de Análise Hierárquica, Método de Ponderação dos Objetivos e Método do Critério Global.

O Método de Análise Hierárquica é um método que determina de forma clara e por meio da síntese dos valores dos agentes de decisão, uma medida global para cada função objetivo. Já no método de ponderação dos objetivos as funções objetivo são somadas, e cada uma delas apresenta um coeficiente. No método do critério global a solução ótima é um vetor de variáveis de decisão que minimiza um critério global.

Capítulo 2

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DO CIMENTO

2.1 HISTÓRICO DO CIMENTO

A palavra cimento é originada do latim *caementu*, que designava na velha Roma espécie de pedra natural de rochedos e não esquadrejada. A origem do cimento remonta há cerca de 4500 anos. Os monumentos do Antigo Egito já utilizavam uma liga constituída por uma mistura de gesso calcinado.

O grande passo no desenvolvimento do cimento foi dado em 1756 pelo inglês John Smeaton, ele conseguiu obter um produto de alta resistência por meio de calcinação de calcários moles e argilosos. Em 1818, o francês Vicat obteve resultados semelhantes aos de Smeaton, pela mistura de componentes argilosos e calcários.

Em 1824, o construtor inglês Joseph Aspdin queimou conjuntamente pedras calcárias e argila, transformando-as num pó fino. Percebeu que obtinha uma mistura e após a secagem desta, tornava-se tão dura quanto as pedras empregadas nas construções. A mistura não se dissolvia em água e foi patenteada pelo construtor no mesmo ano, com o nome de cimento Portland. Este nome foi dado pela semelhança que tinha o cimento em relação à cor e propriedades de durabilidade e solidez das rochas da ilha britânica de Portland (cimento.org, 2006).

A criatividade de arquitetos e projetistas, os avançados métodos de cálculo e a genialidade dos construtores impulsionaram o avanço das tecnologias de cimento e de concreto, possibilitando ao homem transformar o meio em que vive, conforme as suas

necessidades. A importância desse material aumentou ao longo dos anos extremamente. A partir do concreto simples, passou para concreto armado e finalmente, ao concreto protendido. A descoberta de novos aditivos, como a sílica ativa possibilitou a obtenção de concreto de alto desempenho, com resistência à compressão até 10 vezes superiores às até então admitidas.

Obras cada vez mais arrojadas e indispensáveis, que propiciam conforto, bem-estar - barragens, pontes, viadutos, edifícios, estações de tratamento de água, rodovias, portos e aeroportos - e o contínuo surgimento de novos produtos e aplicações fazem do cimento um dos produtos mais consumidos da atualidade.

2.2 TIPOS DE CIMENTO

O mercado brasileiro apresenta 8 tipos de cimentos. O Cimento Portland Comum (CP I) é a referência por suas características e propriedades. Há 11 tipos básicos de cimento Portland disponíveis no mercado brasileiro, esses tipos se diferenciam de acordo com a proporção de clínquer e sulfatos de cálcio, material carbonático e de adições, tais como escórias, pozolanas e calcário, acrescentadas no processo de moagem. Podem diferir também em função de propriedades intrínsecas, como alta resistência inicial, coloração, e outras características (ABCP, 2005).

O Cimento Portland Comum (CP I) pode conter adição (CP I-S), neste caso, de 1% a 5% de material pozolânico, escória ou filer calcário e o restante de clínquer. O Cimento Portland Composto (CP II-E, CP II-Z e CP II-F) tem adições de escória, pozolana e filer, respectivamente, mas em proporções um pouco maiores que no CP I-S. Já o Cimento Portland de Alto-Forno (CP III) e o Cimento Portland Pozolânico (CP IV) contam com proporções maiores de adições: escória, de 35% a 70% (CP III), e pozolana de 15% a 50% (CP IV). A seguir estão descritas algumas aplicações para determinados tipos de cimento (ABCP, 2005):

Cimento Portland Comum CP I e CP I-S: Não apresentam quaisquer adições de gesso, muito adequado para o uso em construções de concreto em geral, quando não há exposição a sulfatos do solo ou de águas subterrâneas. Há também no mercado o Cimento Portland Comum com Adições CP I-S, com 5% de material pozolânico em massa, recomendado para construções em geral, com as mesmas características.

Cimento Portland CP II: O Cimento Portland Composto é modificado. Gera calor numa velocidade menor do que o gerado pelo Cimento Portland Comum. Seu uso, portanto, é mais indicado em lançamentos maciços de concreto, onde o grande volume da concretagem e a superfície relativamente pequena reduzem a capacidade de resfriamento da massa. Este cimento também apresenta melhor resistência ao ataque dos sulfatos contidos no solo. Recomendado para obras correntes de engenharia civil sob a forma de argamassa, concreto simples, armado e protendido, elementos pré-moldados e artefatos de cimento. Segue abaixo as recomendações de cada tipo de CP II (ABCP, 2005):

a) Cimento Portland CP II-Z.

Apresenta adição de material pozolânico. Este tipo de cimento é empregado em obras civis em geral, subterrâneas, marítimas e industriais, utilizado também para produção de argamassas, concreto simples, armado e protendido, elementos pré-moldados e artefatos de cimento. O concreto feito com este produto é mais impermeável e por isso mais durável.

b) Cimento Portland Composto CP II-E

Composição intermediária entre o cimento Portland Comum e o cimento Portland com adições (alto-forno e pozolânico). Este cimento combina com bons resultados o baixo calor de hidratação com o aumento de resistência do Cimento Portland Comum. Recomendado para estruturas que exijam um desprendimento de calor moderadamente lento ou que possam entrar em contato com sulfatos.

c) Cimento Portland Composto CP II-F

Pode ser usado no preparo de argamassas de assentamento, revestimento, argamassa armada, concreto simples, armado, protendido, projetado, rolado, magro, concreto-massa, elementos pré-moldados e artefatos de concreto, pisos e pavimentos de concreto, solo-cimento, dentre outros. Neste tipo de cimento é adicionado material carbonático-fíler.

d) Cimento Portland de Alto Forno CP III

Há presença nesse cimento de escória NBR 5735, maior impermeabilidade e durabilidade, além de baixo calor de hidratação, assim como alta resistência à expansão devido à reação álcali-agregado, além de ser resistente a sulfatos. É um cimento que pode ter aplicação geral em argamassas de assentamento, revestimento, argamassa armado, de concretos simples, armado, protendido, projetado, rolado, magro e outras. É particularmente

mais viável em obras de concreto-massa, tais como barragens, peças de grandes dimensões, fundações de máquinas, pilares, obras em ambientes agressivos, tubos e canaletas para condução de líquidos agressivos, esgotos e efluentes industriais, concretos com agregados reativos, pilares de pontes ou obras submersas, pavimentação de estradas e pistas de aeroportos.

e) Cimento Portland CP IV – 32

Viável para obras correntes, sob a forma de argamassa, concreto simples, armado e protendido, elementos pré-moldados e artefatos de cimento. É especialmente indicado em obras expostas à ação de água corrente e ambientes agressivos. O concreto feito com este produto se torna mais impermeável, mais durável, apresentando resistência mecânica à compressão superior à do concreto feito com Cimento Portland Comum a idades avançadas. Apresenta características particulares que favorecem sua aplicação em casos de grande volume de concreto devido ao baixo calor de hidratação.

f) Cimento Portland CP V ARI

Com valores aproximados de resistência à compressão de 26 MPa a 1 dia de idade e de 53 MPa aos 28 dias, que superam em muito os valores normativos de 14 MPa, 24 MPa e 34 MPa para 1, 3 e 7 dias, respectivamente, o CP V ARI é recomendado no preparo de concreto e argamassa para produção de artefatos de cimento em indústrias de médio e pequeno porte, como fábricas de blocos para alvenaria, blocos para pavimentação, tubos, lajes, meio-fio, mourões, postes, elementos arquitetônicos pré-moldados e pré-fabricados. Pode ser utilizado no preparo de concreto e argamassa em obras de pequenas construções até as edificações de maior porte, e em todas as aplicações que necessitem de resistência inicial elevada e desforma rápida. O desenvolvimento dessa propriedade é conseguido pela utilização de uma dosagem diferente de calcário e argila na produção do clínquer, e pela moagem mais fina do cimento. Assim, ao reagir com a água o CP V ARI adquire elevadas resistências, com maior velocidade.

g) Cimento Portland CP (RS)

O CP-RS oferece resistência aos meios agressivos sulfatados, como redes de esgotos de águas servidas ou industriais, água do mar e em alguns tipos de solos. Podem ser usados em concreto dosado em central, concreto de alto desempenho, obras de recuperação estrutural e industriais, concreto projetado, armado e protendido, elementos pré-moldados de concreto,

pisos industriais, pavimentos, argamassa armada, argamassas e concretos submetidos ao ataque de meios agressivos, como estações de tratamento de água e esgotos, obras em regiões litorâneas, subterrâneas e marítimas.

h) Cimento Portland de Baixo Calor de Hidratação (BC)

O Cimento Portland de Baixo Calor de Hidratação (BC) é designado por siglas e classes de seu tipo, acrescidas de BC. Por exemplo: CP III-32 (BC) é o Cimento Portland de Alto-Forno com baixo calor de hidratação, determinado pela sua composição. Este tipo de cimento tem a propriedade de retardar o desprendimento de calor em peças de grande massa de concreto, evitando o aparecimento de fissuras de origem térmica, devido ao calor desenvolvido durante a hidratação do cimento.

Cimento Portland Branco (CPB): O Cimento Portland Branco se diferencia por sua coloração, e está classificado em dois subtipos: estrutural e não estrutural. O estrutural é aplicado em concretos brancos para fins arquitetônicos, com classes de resistência 25, 32 e 40, similares às dos demais tipos de cimento. Já o não estrutural não tem indicações de classe e é aplicado, por exemplo, em rejuntamento de azulejos e em aplicações não estruturais. Pode ser utilizado nas mesmas aplicações do cimento cinza. A cor branca é obtida a partir de matérias-primas com baixos teores de óxido de ferro e manganês, em condições especiais durante a fabricação, tais como resfriamento e moagem do produto e, principalmente, utilizando o caulim no lugar da argila. O índice de brancura deve ser maior que 78%. Adequado aos projetos arquitetônicos mais ousados, o cimento branco oferece a possibilidade de escolha de cores, uma vez que pode ser associado a pigmentos coloridos.

A dosagem e execução são passos fundamentais para obter o concreto adequado a cada necessidade. Os vários tipos de cimento são indicados para compor argamassas e concretos de acordo com as necessidades de cada caso. Além disso, podem-se modificar suas características aumentando ou diminuindo a quantidade de água e cimento, e dos demais componentes: agregados (areia, pedra britada, cascalho etc.). É possível usar ainda aditivos químicos, a fim de reduzir certas influências ou aumentar o efeito de outras, quando desejado ou necessário.

A dosagem dos componentes do concreto e da argamassa é conhecida também por “traço”. Portanto, é importante encontrar a dosagem ideal a partir do tipo de cimento e agregados escolhidos para estabelecer uma composição que dê o melhor resultado a um

menor custo. A dosagem deve obedecer a métodos racionais, comprovados na prática, e que respeitem as normas técnicas vigentes.

Mas não basta ter o traço ou a dosagem ideais. A etapa de execução é fundamental para a obtenção de um bom concreto e de uma boa argamassa. Se os processos de adensamento e cura forem mal executados, surgem patologias, tais como baixa resistência, trincas e fissuras, corrosão das armaduras, entre outras. O bom adensamento é obtido por vibração adequada, especificada em norma. Já para obter uma cura correta é importante manter as argamassas e os concretos úmidos após a pega, molhando-os com uma mangueira ou com um regador, ou então os cobrindo com sacos molhados (de aniagem ou do próprio cimento), de modo a impedir a evaporação da água por ação do vento e do calor do sol, durante um período mínimo de sete dias, ou ainda adotando-se o uso de agentes químicos de cura.

Os diferentes tipos de cimentos normalizados são designados pela sigla e pela classe de resistência. A sigla corresponde ao prefixo CP acrescido de algarismos romanos I a V, sendo as classes de resistências indicadas pelos números 25, 32 e 40. Estas apontam os valores mínimos de resistência à compressão (expressos em megapascal - MPa), garantidos pelos fabricantes, após 28 dias de cura.

2.3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO CIMENTO

Há quatro tipos principais de processos de produção de cimento: por via úmida, semi-úmida, via seca e semi-seca. Nos processos úmidos, a matéria-prima é moída juntamente com água, sendo fornecida ao forno sob a forma de pasta. Já nos processos secos, não utilizam água para moer a matéria-prima, apresentando umidade muito reduzida (Bragov *et al.*, 2002). Atualmente 80% da produção mundial de cimento é obtida pelo processo via seca, embora, há ainda centenas de processos via úmida em uso pelo mundo (Mintus *et al.*, 2006).

2.3.1 Processo Via Úmida

A tecnologia do forno rotativo é uma das mais antigas para produção de cimento, sendo pouco utilizada devido ao alto consumo de energia. Neste processo adiciona-se água à matéria-prima, formando uma pasta (Swain, 1995).

O forno via úmida são adaptados com trocadores de calor para a pasta crua. Os trocadores de calor são correntes suspensas que são aquecidas pela chaminé do forno. Devido à grande área de superfície, as correntes fazem evaporar a água e quebrar o bolo resultante, formando um material seco nodular. A calcinação subsequente e as reações de clinquerização acontecem na zona de calcinação e zona de queima do forno. O clínquer começa a esfriar no fim do queimador do forno e entra no resfriador, onde é esfriado por ar secundário ambiente. O ar que sai do resfriador é pré-aquecido através de contato direto com o clínquer.

Este processo consome uma quantidade maior de energia (entre 5600 a 7000 kJ/kg de clínquer) em relação ao processo via seca, pois a umidade da pasta deverá ser evaporada no interior do forno, em uma zona adicional, o que torna esses fornos grandes em comprimento (Mintus *et al.*, 2006).

2.3.2 Processo Via Semi-Úmida

O processo via semi-úmida foi introduzido para melhorar a eficiência em relação ao processo via úmida. No processo via semi-úmida há também a adição de água para a moagem do cru, entretanto a umidade da pasta é menor, podendo chegar a 20% no máximo. A pasta é filtrada e granulada por extrusão e seca sobre um pré-aquecedor de grelha, onde é parcialmente calcinada através dos gases quentes de saída do forno. Neste processo não há necessidade de calor na moagem do cru, os gases abandonam o forno em temperaturas baixas (CEMBUREAU, 2000).

2.3.3 Processo Via Seca

Os fornos que operam em processo via seca representam a maioria dos fornos em uso atualmente pelas indústrias brasileiras de cimento. No processo seco, as matérias-primas são secas e homogenizadas em um alimentador primário seco. Geralmente os gases de exaustão do forno são utilizados para a secagem e pré-aquecimento do cru.

O consumo específico de combustível em fornos de via seca está em torno de 3500 – 3800 kJ/kg para fornos equipados com pré-aquecedores de suspensão e 3100 – 3400 kJ/kg para aqueles equipados com pré-calcinadores. Como a umidade do cru é baixa, em torno de 1%, no processo via seca, o uso da energia torna-se mais eficiente (Salomon, 2003).

Nos fornos equipados com pré-aquecedores, a farinha é introduzida no sistema em forma pulverulenta, sendo pré-aquecida pelos gases provenientes do forno rotativo até a

temperatura de calcinação em uma torre de ciclones, normalmente de 4 a 6 estágios, no interior da qual a descarbonatação do calcário pode chegar a 50%. A Figura 1 representa um sistema de pré-aquecedor de suspensão.

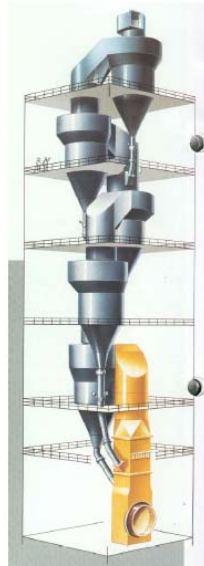


Figura 1 – Pré-aquecedor de suspensão (Maringolo, 2001)

Em outra configuração, 90 a 95 % da calcinação ocorre num pré-calcinador fixo, construído dentro do tubo de ascensão do forno. O calcinador funciona como um verdadeiro forno, gerando gás a uma temperatura de 850 a 1000°C, promovendo a descarbonatação do calcário rapidamente. O ar para a combustão no calcinador, chamado de ar terciário, é retirado do resfriador através de um duto separado, que é misturado com os gases do forno na entrada do calcinador, antes de ser usado para a combustão.

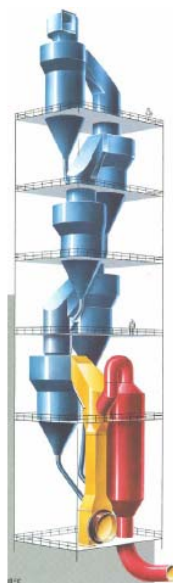


Figura 2 – Pré-aquecedor e pré-calcinador (Maringolo, 2001)

2.3.4 Processo Via Semi-Seca

No processo via semi-seca aproximadamente 12% de água é adicionado na matéria-prima. Esse processo permite que os nódulos sofram descarbonatação parcial na grelha de pré-aquecimento, não havendo a necessidade de grandes fornos. O forno libera gases que atravessam a grelha e assim secam a mistura, e em alguns casos, chegam a calcinar parcialmente o material antes da introdução no forno.

O consumo específico no interior do forno via semi-seca está em torno de 4000 kJ/kg, provocando um consumo energético elevado. Além disso, esse forno tem um custo operacional e de manutenção, requerendo ainda um fornecimento adicional de calor para a secagem do cru, antes de proceder sua moagem (Mohanty, 1997).

2.4 FABRICAÇÃO DO CIMENTO E SUAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS

O processo de fabricação do cimento pode ser descrito de acordo com as etapas apresentadas na Figura 3.

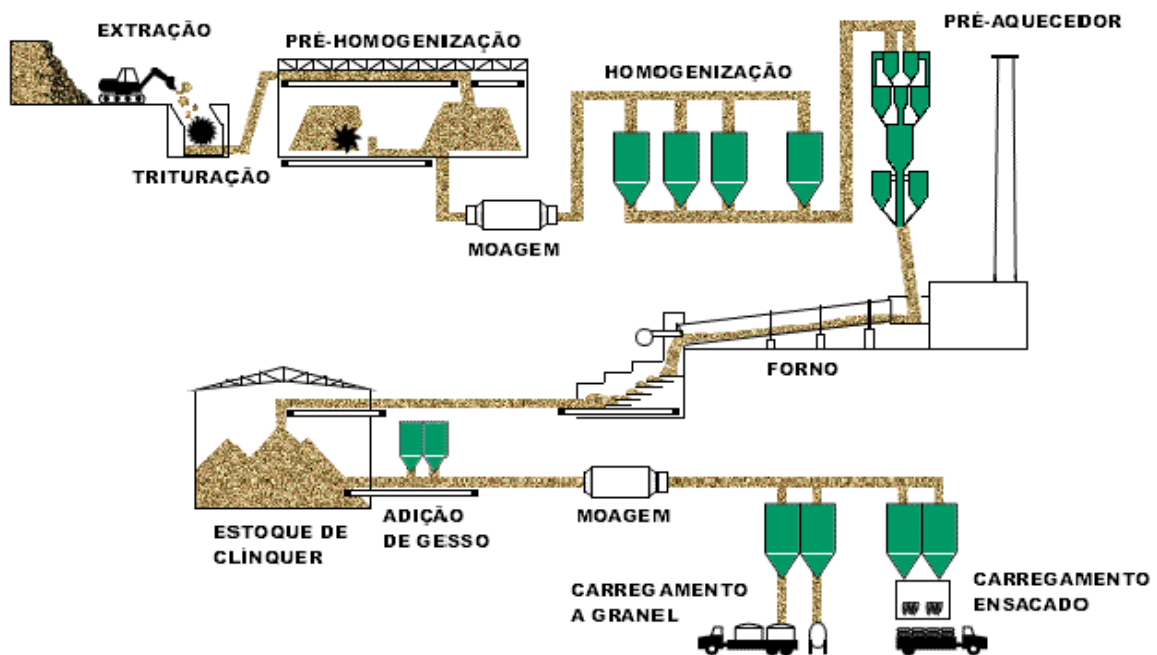


Figura 3 – Esquema das etapas do processo de fabricação do cimento (ceset.unicamp, 2007)

I) Extração e britagem das matérias-primas: As matérias-primas naturais (primárias), tais como calcário/cal e argila, são extraídas de minas que, na maioria dos casos, são localizadas próximas à fábrica de cimento. Após a extração, as matérias-primas são britadas a fim de obter uma redução dimensional (Utlu, 2006).

Na britagem ocorrem reduções de blocos imponentes (chegam à cerca de 1m^3) até fragmentos de 5 cm. Posteriormente o material é transportado para estocagem, homogeneização e posterior preparação na fábrica de cimento.

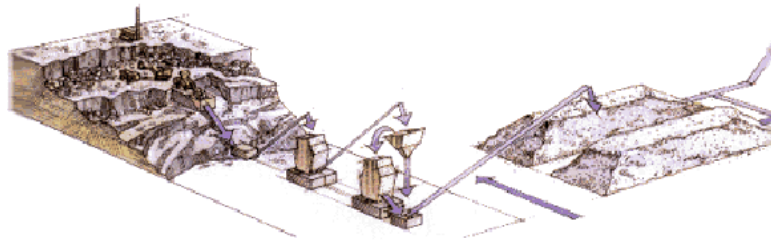


Figura 4 – Esquema de uma mina de extração de calcário (Salomon, 2003).

II) Preparação das matérias-primas: Depois da estocagem intermediária e da pré-homogeneização, as matérias-primas são secas e depositadas juntas em proporções definidas e bem controladas em um moinho para produzir a farinha, também denominada de “cru”, para o processo via seca. No processo úmido, as matérias-primas são misturadas com água suficiente para produzir uma pasta.

O produto resultante, a farinha ou a pasta é estocado e posteriormente homogeneizado em silos, para alcançar e manter a composição química necessária antes de entrar no forno de produção do clínquer.

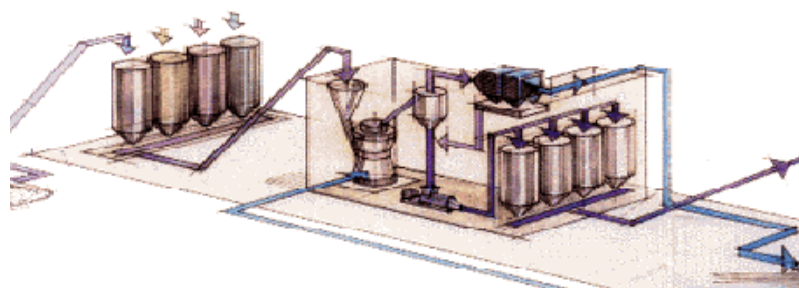


Figura 5 – Esquema de britagem e estocagem da matéria-prima (Salomon, 2003)

III) Preparação dos combustíveis: Os combustíveis convencionais (fósseis) usados no processo de fabricação do clínquer são, principalmente, os carvões (vegetal e mineral), o coque de petróleo e óleos pesados. O gás natural é pouco utilizado devido a seu alto preço. Atualmente existe a técnica denominada co-processamento, uma tecnologia capaz de queimar grande parte dos resíduos, gerados pelas indústrias. Nesta técnica, diferentes tipos de resíduos industriais vêm sendo aproveitados na fabricação de cimento, sejam como substitutos das matérias-primas, sejam como substitutos dos combustíveis tradicionais, desde que o resíduo a ser eliminado apresente características similares às dos componentes normalmente empregados na produção do clínquer.

IV) Queima do clínquer: É um processo de aquecimento e tratamento térmico controlado, a temperaturas de até 1450°C, provoca um conjunto de reações termoquímicas na farinha, originando o clínquer. Este processo consome cerca de 80% da energia necessária a produção de cimento (Utlu, 2006).

Os materiais se deslocam por gravidade, em oposição aos gases quentes, sendo a transferência de calor realizada por contato entre os gases gerados na combustão e os materiais alimentados, em uma ou duas torres de ciclones. A tiragem dos gases é realizada por exaustores de alta potência, cuja tomada de ar está no extremo anterior do forno, despressurizando todo o circuito. A saída dos exaustores passa por precipitadores eletrostáticos, onde a farinha residual é recuperada, prevenindo emissões ambientais. A fonte de calor é o queimador, também chamado de maçarico, fica em oposição ao exaustor, no extremo posterior do forno (Sellitto, 1999).

O clínquer é um mineral granulado escuro fosco, com propriedades hidráulicas, formado basicamente por quatro compostos cristalinos, responsáveis pela mineralogia, morfologia e características físico-químicas:

- C_4AF ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$) – Aluminoferrito tetracálcico
- C_3A ($3CaO \cdot Al_2O_3$) – Aluminato tricálcico
- C_2S ($2CaO \cdot SiO_2$) – Silicato dicálcico ou belita
- C_3S ($3CaO \cdot SiO_2$) – Silicato tricálcico ou alita.

As principais reações envolvidas na queima do clínquer se desenvolvem no forno, segundo intervalos de temperatura (Maringolo, 2001):

Até 700 °C:

- Desidroxilação de argilominerais, associada às modificações e transformações estruturais e aumento da atividade de superfície;
- Transformação de quartzo α em quartzo β .

700 °C – 900°C:

- Calcinação do carbonato (CaCO_3)
- Reação parcial do CaO liberado com alumina e óxido de ferro formando aluminatos e ferroaluminatos .
- Conversão de quartzo β em cristobalita.

900 °C – 1200°C:

- Combinação da sílica remanescente com CaO para formação de belita.
- Conversão dos aluminatos e ferroaluminatos em C_3A e C_4AF .

1250 °C – 1350°C:

- Fusão dos aluminatos ferroaluminatos cálcicos
- Início da cristalização de alita (C_3S) a partir de belita (C_2S) e CaO não combinado.

Acima 1350°C:

- Recristalização e desenvolvimento dos cristais de alita (C_3S) e belita (C_2S) na presença de fase líquida

A figura 6 apresenta o desenvolvimento das reações de clinquerização no forno rotativo:

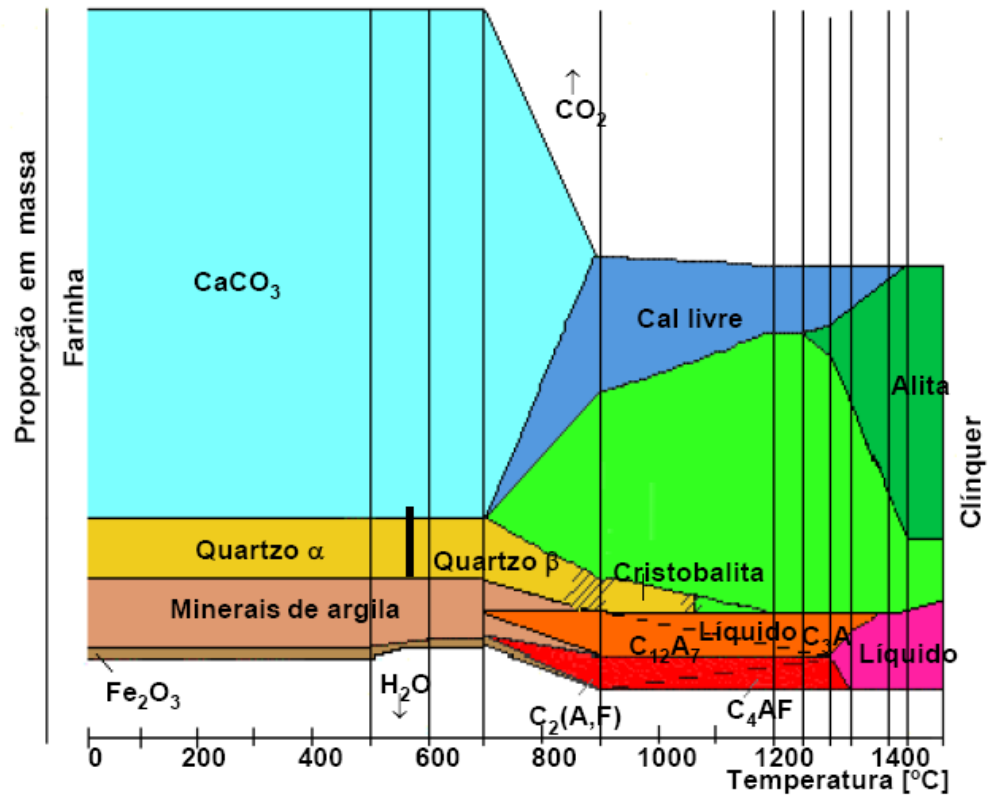


Figura 6 – Reações de fase em farinha industrial para produzir cimento (Maringolo, 2001).

A composição química do clínquer é o principal fator que condiciona as reações de clínquerização e seus principais aspectos, tais como: facilidade de queima, qualidade do clínquer e problemas de operação. A composição química pode ser expressa em três módulos: módulo de sílica, módulo de alumina, e o fator de saturação de cal.

Módulo de Sílica: O Módulo de Sílica exerce uma influência sobre: a queima do cru, a formação de colagem, a granulometria do clínquer, a fase líquida, a qual danifica a queima do clínquer. (Swain, 1995). O Módulo de Sílica é obtido pela relação (% em peso) entre as proporções dos óxidos de Sílica e a soma dos óxidos de Alumínio e Ferro, presentes na matéria-prima, conforme a equação (1) (Silva, 1994).

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (1)$$

Módulo de Alumina: Esta relação influencia principalmente o processo de queima atuando na velocidade de reação entre o Calcário e Sílica. Este módulo também determina a composição da fase líquida no clínquer (Swain, 1995).

O Módulo de Alumina é obtido pela relação (% em peso) entre as proporções dos óxidos de Alumínio e os óxidos de Ferro, contida na matéria-prima. Segue a relação na equação (2):

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (2)$$

Fator de Saturação de Cal: Um alto fator de Saturação de Cal requer um alto consumo de calor para a queima do clínquer e aumenta a resistência do cimento. Este módulo quantifica a quantidade máxima de CaO que pode reagir com os outros óxidos e determina o conteúdo de C₃S do clínquer. Na equação (3) é apresentado a relação entre CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ para obtenção do Fator de Saturação de Cal (FSC) (Swain, 1995).

$$FSC = \frac{100 \text{ CaO}}{2,8SiO_2 + 1,1Al_2O_3 + 0,7Fe_2O_3} \quad (3)$$

V) Moagem do cimento: A moagem do cimento pode ser feita em circuito aberto e fechado. O processo em circuito aberto está praticamente abandonado. O equipamento principal é o moinho tubular de bolas, composto por 2 compartimentos, separados por uma parede divisória equipada por fendas, de abertura regulável, por onde é arrastado o produto (Sellitto, 1999). O cimento Portland é produzido pela moagem entre o clínquer, as adições e uma pequena porcentagem de gesso, no moinho de cimento. Os cimentos compostos contêm outros constituintes tais como: escória de alto forno, pozolana natural ou industrial (cinzas vulcânicas ou cinzas volantes de usinas termelétricas), ou fíler calcário.

Há uma relação entre a energia requerida na moagem e a superfície específica. Quanto maior a finura do cimento (granulometria) maior será a superfície específica e

conseqüentemente haverá maior consumo de energia, conforme a equação (4) (Tokyay, 1999):

$$\text{Energia} = 8,1324e^{0,4953(\text{Superfície}/1000)} \quad (4)$$

VI) Expedição: O cimento deve ser transportado em silos, normalmente a curtas distâncias, ou empacotado em sacos e empilhado para despacho. O método usado para transporte (rodovia, ferrovia ou hidrovia), depende das necessidades e condições locais.

2.5 MINERALIZADORES

2.5.1 Aplicação dos Mineralizadores

Mineralizadores são substâncias inorgânicas que aceleram as reações químicas na fase sólida, líquida e na interface sólido-líquida. Os mineralizadores facilitam os processo de clinquerização, diminuindo a temperatura na fase líquida. Vários trabalhos, realizados em diferentes laboratórios, demonstram a influência dos mineralizadores na diminuição da temperatura de clinquerização. Foi notado que a minimização da energia gasta no processo é possível usando pequenas quantidades destes compostos inorgânicos (Kacimi *et al.*, 2006).

Os mineralizadores podem ser de origem natural: os fluoretos (KF, NaF, CaF₂) e o Sulfato de Cálcio (CaSO₄), como também de origem industrial (como o silicofluoretos de sódio). O fluoreto tem uma única combinação de propriedades quando presente na mistura crua do cimento Portland. Quando adicionado age como fundente, abaixando a temperatura da primeira formação líquida e reduzindo a viscosidade e a tensão superficial do clínquer líquido. Ele tem uma única ação mineralizadora de realçar a estabilidade termodinâmica do C₃S relativo ao C₂S capacitando-o a ser formado abaixo de 1250°C (Moir e Glasser, 1992).

Quando o fluoreto é usado como um mineralizador na preparação do C₃S puro tem uma influência adversa nas propriedades hidráulicas. No entanto, se os níveis de fluoreto, álcalis,

alumina e sulfato no clínquer fossem otimizados, obteria cimentos de altas resistências (Moir e Glasser, 1992).

No artigo de Kacimi *et al.* (2006) trabalhou-se com a adição dos mineralizadores NaF, KF e CaF_2 na produção de cimento. Como resultados obtidos, esses mineralizadores modificaram as propriedades do clínquer, o CaF_2 reduziu a atividade hidráulica, o NaF melhorou a cristalização do clínquer em baixa temperatura e aumentou a formação de C_3S . O KF melhorou propriedades físicas e mecânicas do cimento. Além disso, obteve-se o clínquer a uma temperatura de 1300 °C.

O trabalho de Sanjaasuren e Rymyantsev (1997) apresenta os resultados no uso de Basalto misturado na matéria-prima com $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaF}_2$ como mineralizadores. Esta adição provoca aceleração na velocidade de reação dos componentes do cru, a Figura 7 mostra a relação da cal livre e a temperatura de queima da mistura com estes mineralizadores.

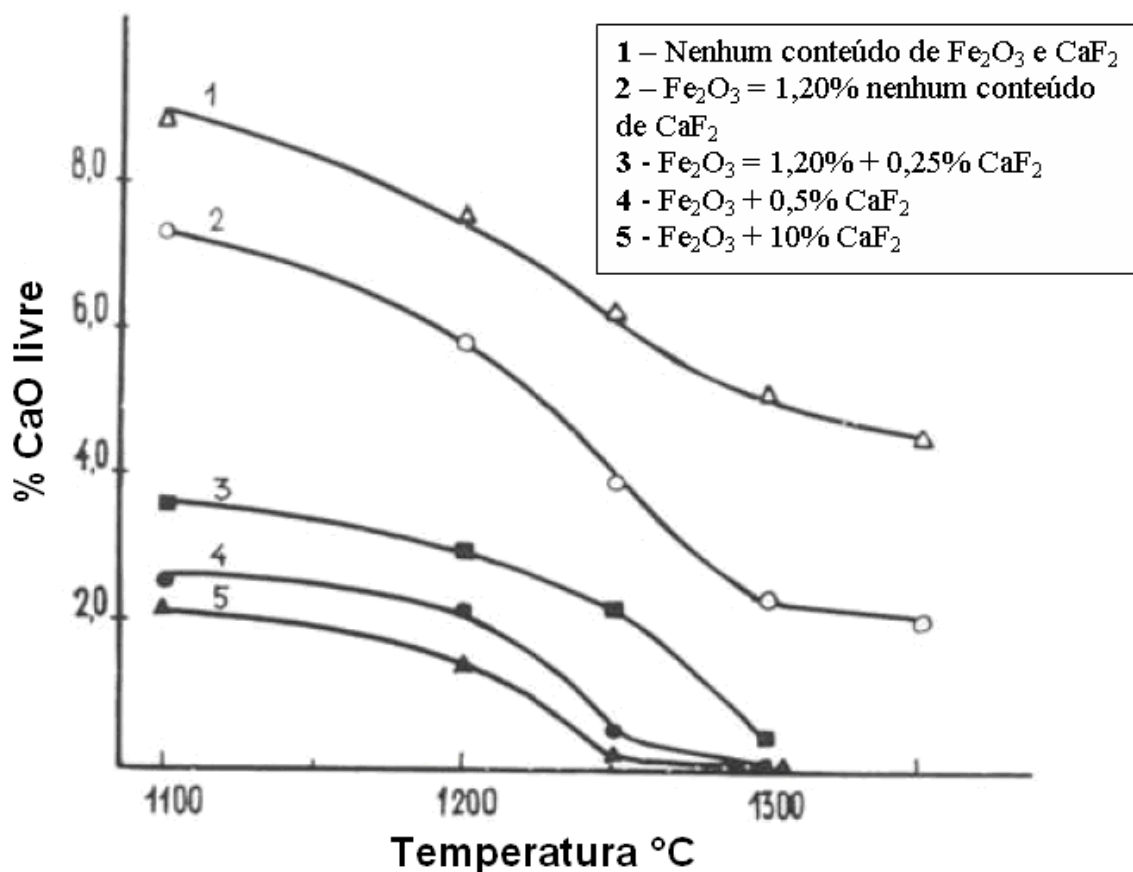


Figura 7 – Conteúdo de cal livre relacionada à temperatura de queima (Sanjaasuren e Rymyantsev, 1997).

Muitas pesquisas relacionadas com o uso de fluoreto como mineralizador tem envolvido a combinação de $\text{CaF}_2 + \text{CaSO}_4$. As pesquisas confirmam que o F^- em combinação com o SO_4^{2-} é um auxiliar mais eficaz à combinação do que F^- sozinho.

Blanco-Varela *et al.* (1996) trabalhou com os mineralizadores CaF_2 e CaSO_4 . Adicionou o CaF_2 na proporção de 0,65 % a 1,30 % e o CaSO_4 de 2,6 % a 3,9 %, para produzir o cimento branco. Como resultado, a temperatura de clinquerização abaixou de 1500°C para 1350°C.

Raina e Janakiraman (1998) também trabalharam com os mineralizadores CaSO_4 e CaF_2 para a obtenção do clínquer. Adicionaram diferentes proporções desses mineralizadores à matéria-prima, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química da matéria-prima e dos mineralizadores

Matéria-prima	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	Fe₂O₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	CaF₂/CaSO₄ (%)
MP-1	12,58	2,81	3,87	37,19	1,07	0
MP-2	13,01	2,84	3,85	37,39	1,21	0,50
MP-3	12,97	2,81	3,85	37,47	1,21	1,00
MP-4	12,77	2,77	3,84	36,99	1,23	1,00
MP-5	12,82	2,78	3,84	37,13	1,21	0,5 + 1,0
MP-6	12,68	2,75	3,83	37,18	1,21	1,0 + 1,0

Fonte: Raina e Janakiraman (1998)

Os resultados encontrados também obtiveram uma temperatura de clinquerização em torno de 1350° C. Esta queda de temperatura em aproximadamente 100°C, visualizada na Figura 8, proporciona uma redução no consumo de combustível em 334,4 a 418 kJ/kg de clínquer.

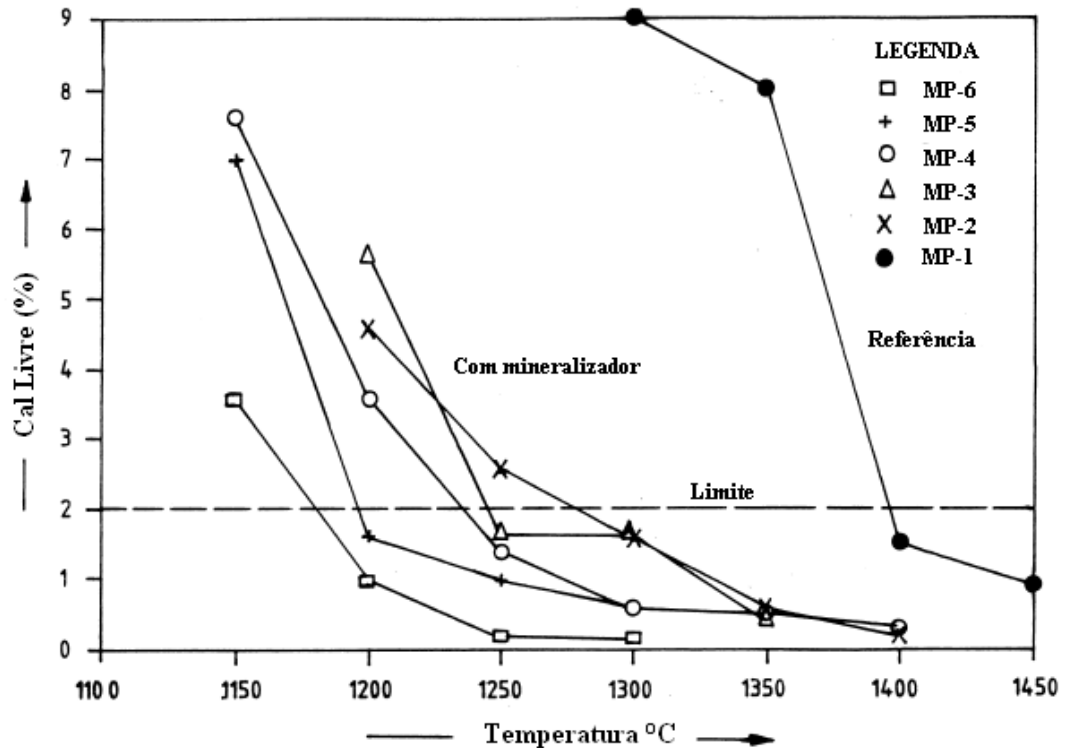


Figura 8 – Matéria-prima com e sem mineralizadores (Raina e Janakiraman, 1998).

Na Figura 8 mostram-se as mudanças na queima, expressas pelo conteúdo da cal livre, devido à presença dos mineralizadores na matéria-prima. Um valor de cal livre menor que 2% corresponde uma boa queima do clínquer. Este valor é obtido entre 1300 – 1350°C, utilizando CaSO_4 e CaF_2 . Por outro lado, quando não há mineralizadores o valor de cal livre abaixo de 2% é encontrado na temperatura de 1450°C.

Segundo Raina e Janakiraman (1998), o uso de CaF_2 também proporcionou uma melhora significativa na qualidade do clínquer devido a sua interação com a fase líquida durante a formação do C_3S . As explicações para esta melhoria são:

- O CaCO_3 decompõe acima de 1000°C, absorvendo uma grande quantidade de calor. A presença do SO_3 e F_2 acelera a decomposição do CaCO_3 a uma temperatura menor, reduzindo o consumo de calor ou de combustíveis.

- A dissolução do C_2S e a difusão do íon CaO acelera a formação do C_3S . Este também é favorecido pela formação da fase líquida a uma temperatura menor.

2.5.2 Características dos Mineralizadores CaF_2 e CaSO_4

O CaF_2 e CaSO_4 caracterizam-se pelo efeito *fundente* e *mineralizador* no processo de clinquerização. Fundente é aquela substância capaz de abaixar a temperatura de formação da fase líquida, e mineralizador a substância que acelera a velocidade de um processo de reação que têm lugar em estado sólido, dentro da fase líquida ou na interface sólido-líquido. O termo mineralizador se aplica aos componentes minoritários que estimulam a formação de silicato tricálcico ou alita (C_3S).

O CaF_2 favorece a estabilidade termodinâmica do C_3S com respeito à C_2S , permitindo formar o C_3S a temperaturas inferiores a 1350°C , quando é produzido cimento branco. Além disso, reduz a temperatura da primeira formação do líquido, assim com sua viscosidade e tensão superficial, aumentando a formação de alita (Blanco-Varela *et al.*, 1996).

Enquanto o CaSO_4 possui um efeito fundente muito positivo, pois diminui a temperatura da fase líquida e altera as propriedades físico-químicas do fundido, devido a diminuição da viscosidade e a tensão superficial, incrementando a mobilidade iônica do Ca^{2+} , SiO_4^{4-} , AlO_4^{5-} , Fe^{3+} na fase líquida (Blanco-Varela *et al.*, 1996). Na Tabela 2, estão listadas algumas características desses mineralizadores:

Tabela 2 – Características do CaF_2 e CaSO_4

	CaF_2	CaSO_4
Composição	51,33 % Ca 48,67 % F	58,8 % SO_3 41,2 % CaO
Cristalografia	Isométrica	Ortorrômbico
Propriedades ópticas	Isotrópico	Biaxial positivo
Hábito	Maciço granular	Tabular, prismático
Associação	Com minerais de minério de Pb, Zn, Sn e Ba	A gipsita e outros sais
Ocorrência	Comum em granitos, sienitos e arenitos.	Encontrado em formações sedimentares, como calcários, ligado a veios metalíferos.

Fonte: UNESP (2006)

Devido tais características positivas desses mineralizadores no processo de clinquerização, eles serão introduzidos no modelo de otimização deste trabalho, com a função de reduzir consumo de calor específico no interior do forno rotativo. O experimento de Raina e Janakiraman (1998) será a referência, tanto para as quantidades a serem introduzidas, como para o valor de calor a ser reduzido.

Em relação aos preços de mercado desses compostos inorgânicos, atualmente, são considerados altos, para o CaF_2 , 115 a 135 US\$ / tonelada, e o CaSO_4 , em média de 40 US\$ / tonelada. Isto torna a adição desses mineralizadores na produção de cimento inviável.

Porém, uma alternativa seria a obtenção desses mineralizadores nos resíduos industriais ou a fabricação deles a partir de resíduos industriais. O Fluoreto de Cálcio (CaF_2) está na composição dos resíduos das indústrias de alumínio (Raghubir *et al.*, 2002) e o Sulfato de Cálcio (CaSO_4) são encontrados nos resíduos da produção do Níquel (Environment Canada, 2006), da produção do gesso (John e Cincotto, 2006).

Logo, para este trabalho, os mineralizadores foram obtidos na forma de resíduos industriais, a fim de tornar o processo de produção de clínquer viável.

Capítulo 3

OS COMBUSTÍVEIS TRADICIONAIS E ALTERNATIVOS

Os combustíveis utilizados pela indústria de cimento devem apresentar características específicas de chama e de constituintes, para não afetar a qualidade do clínquer e conseqüentemente do cimento. Eles devem ser cuidadosamente selecionados, em função de sua composição química elementar, seu poder calorífico e custo.

As indústrias de cimento caracterizam-se por um consumo energético intensivo, tanto na forma de calor, utilizado nos fornos rotativos para a produção de clínquer, seja na forma de energia elétrica, consumida em todo processo industrial para a movimentação das máquinas, girar os fornos rotativos e os moinhos. A maior parte do consumo de energia para a fabricação de cimento, porém, ocorre na produção de clínquer: cerca de 63% (Santi e Sevá, 2004). Na Tabela 3 estão resumidas as características tecnológicas do setor de fabricação de cimento.

Os combustíveis tradicionais utilizados são: óleo combustível, gás natural, carvão mineral, carvão vegetal e coque de petróleo. Além desses, a indústria de cimento se preocupa com a utilização de combustíveis de baixo custo, sem perder a qualidade do cimento, são os denominados combustíveis alternativos ou secundários, provenientes do co-processamento de resíduos industriais (Barreto, 2003).

Tabela 3 – Características tecnológicas da indústria de cimento brasileira

Parâmetro	Dados
Processo	Via seca, 98% da produção
Consumo específico de energia térmica	3260 a 3770 kJ/kg de clínquer
Consumo específico de energia elétrica	80 a 150 kWh/ton cimento, 70% no sistema de moagem
Sistemas de moagem	75% dos moinhos operando em circuito fechado

Fonte: Santi e Sevá (2004)

3.1 CONSUMO DOS COMBUSTÍVEIS TRADICIONAIS

A Figura 9 apresenta o consumo dos principais combustíveis tradicionais e de eletricidade pelas empresas de cimento brasileiras entre os anos de 1989 a 2004. A Tabela 4 apresenta a variação de preços dos combustíveis e eletricidade industrial entre os anos de 1997 a 2005.

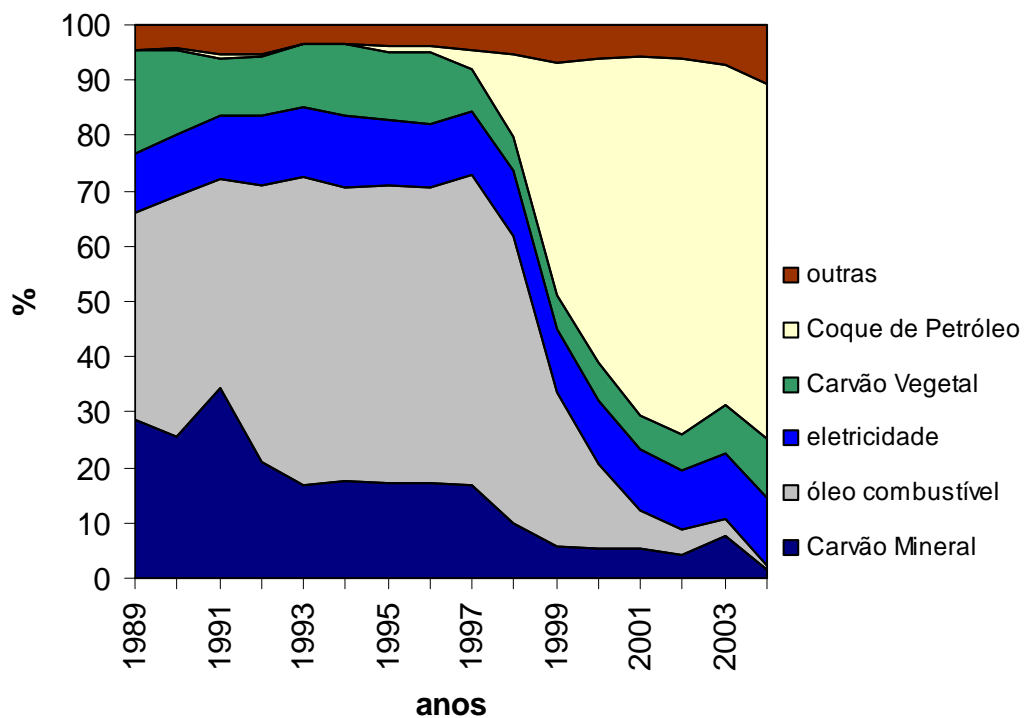


Figura 9 – Estrutura do consumo final no setor de cimento brasileiro (MME, 2006).

Tabela 4 – Variação de preços dos combustíveis

	Unidade	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Óleo combustível	tonelada	175,1	162,7	150,2	217,5	192,2	182,2	234,8	260,4	345,9
Eletricidade	MWh	59,3	57,8	42,6	47,7	43,2	40,6	46,4	58,4	40,2
Carvão Vegetal	m ³	20,8	19,3	13,4	12,2	13,6	17,5	16,7	22,1	16,45
Carvão Mineral	tonelada	49,84	49,84	47,77	37,93	40,44	46,28	41,28	48,65	63,11
Coque de Petróleo	tonelada	22,97	27,56	19,91	14,7	19,3	21,44	13,78	13,78	26,52

US\$/unidade física fontes: ANP (2006), MME (2006), Petcoke Report (2005), APINE (2006), EIA (2006)

Observa-se no gráfico da figura 9 a redução ao longo dos anos do consumo de carvão mineral, carvão vegetal, óleo combustível e eletricidade, por outro lado, tem-se um aumento de consumo de coque de petróleo. Uma explicação para tal fato é o preço baixo deste último combustível, conforme é apresentado na Tabela 4, em relação aos outros.

3.1.1 Consumo de Óleo Combustível

O preço do óleo combustível triplicou em termos reais entre 1979 a 1981, devido a grande dependência brasileira do petróleo importado, que tinha um preço elevado em 1979. Como consequência, criaram-se incentivos e subsídios a algumas fontes alternativas de combustíveis e energia térmica, através da assinatura de protocolos para a utilização do carvão mineral nacional pelas indústrias de aço, cimento, e papel e celulose.

Até 1979, a indústria brasileira de cimento utilizava óleo combustível para suprir 92,7% de suas necessidades de energia para fins térmicos. Diante da rápida elevação do preço de petróleo em 1979, as indústrias de cimento assinaram o “Protocolo de Redução e Substituição do Consumo de Óleo Combustível na Indústria Cimenteira”, neste havia o comprometimento das indústrias cimenteiras em atingir no final de 1984, a substituição total do óleo combustível consumido nas plantas produtivas através da utilização do carvão mineral nacional e da adoção de medidas de conservação de energia (Santi e Sevá, 1999).

Em 1980, a indústria já havia substituído aproximadamente 15% do óleo combustível consumido em 1979, e em 1985, havia substituído quase 95% do valor de referência. Além disso, as medidas de conservação de energia levaram à redução de mais de 20% no consumo específico de energia térmica no período de 1980 – 1995.

As medidas adotadas para reduzir o consumo de energia térmica envolveram a melhoria da preparação do cru e da moagem do clínquer; a redução das perdas de energia nos gases de exaustão do forno; a redução do excesso de ar de combustão; a redução das

infiltrações de ar falso no forno; o aumento da eficiência do resfriador de clínquer pelo aproveitamento do calor sensível para pré-aquecimento do ar de combustão, com a redução das necessidades de ar primário; a redução das perdas de pó; e a redução das perdas por radiação e convecção (Santi e Sevá, 1999). Atualmente o óleo combustível é muito pouco utilizado pelas indústrias de cimento.

3.1.2 Consumo de Carvão Mineral

O uso energético do carvão mineral nacional do Brasil ainda é muito restrito, representando apenas 6,6% da matriz energética brasileira. Uma das causas é o alto teor de enxofre e cinza nos carvões brasileiros. Espera-se que o desenvolvimento de tecnologias de remoção de impurezas e de combustão eficiente proporcione maiores índices de aproveitamento desse recurso energético (ANEEL, 2006).

3.1.3 Consumo de Carvão Vegetal

O consumo de carvão vegetal localiza-se, principalmente, na indústria siderúrgica nacional, em que é usado como termorreductor do minério de ferro para a produção de ferro gusa. A siderurgia brasileira também utiliza o coque mineral, insumo substituto, como termorreductor do minério de ferro. Contudo, o carvão mineral brasileiro possui baixa qualidade (alto teor de cinzas) e, por isso, foi gradativamente substituído pelo coque de petróleo (Coelho Júnior *et al.*, 2006).

3.1.4 Consumo de Coque de Petróleo

A América do Norte é a maior produtora de coque de petróleo no mundo, com 70%, seguido pela América do Sul e Caribe, 9%. O uso do coque de petróleo no mundo se concentra no próprio setor: 40%. Em seguida está a indústria de cimento (16%) e o setor de energia, mais especificamente, as termoelétricas (14%). Em escala mínima as siderúrgicas (ABM, 2004).

Além do baixo custo de aquisição, o produto apresenta outras características positivas, como elevado poder calorífico e reduzido teor de cinzas. Entre as desvantagens estão: reduzido teor de materiais voláteis, elevado teor de enxofre e cinzas contendo metais pesados.

Há necessidade de investimentos em adaptações tecnológicas, embora as indústrias de cimento que utilizam o coque têm mostrado bons resultados econômicos e técnicos.

3.2 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS COMBUSTÍVEIS TRADICIONAIS

3.2.1 Carvão Mineral

O carvão mineral é uma complexa e variada mistura de componentes orgânicos sólidos, fossilizados ao longo de milhões de anos. A sua qualidade é determinada pelo conteúdo de carbono, e este varia de acordo com o tipo e estágio dos componentes orgânicos. A turfa apresenta um baixo conteúdo carbonífero, na ordem de 45%, o linhito oferece um índice que varia de 60% a 75%, o carvão betuminoso (hulha), mais utilizado como combustível contém cerca de 75% a 85% de carbono, é considerado o mais puro dos carvões, o antracito apresenta um conteúdo carbonífero superior a 90% (ANEEL, 2006).

Na Tabela 5 estão listadas as reservas mundiais de carvão mineral, provadas no ano de 2004. Na Tabela 6 estão listadas as características do carvão mineral importado.

Tabela 5 - Reservas mundiais de carvão mineral – referência 2004

Continente	Reservas (%)
Ásia e Oceania	32,7
Europa e Ásia	31,6
América do Norte	28
África e Oriente Médio	5,6
América do Sul	2,2

Fonte: MME (2006)

Tabela 6 – Características do carvão mineral importado

	Austrália	África do Sul	Colômbia	Estados Unidos
Poder Calorífico (kJ/kg)	22447	28257	29260-33440	26660-32303
Umidade (%)	6,9	4,3	2,0-7,0	nd
Voláteis (%)	24,8	35,3	34-39	38,1
Carbono (%)	44,3	50,3	nd	64,2-77,4
Cinzas (%)	24,0	10,1	1,0-6,0	7,5-19,8
Enxofre (%)	0,35	0,70	0,35-1,0	1,0-2,5

Fonte: MME (2006)

➤ **Reservas nacionais de carvão mineral**

Há ocorrências de linhito e carvão sub-betuminoso em vários estados brasileiros: Minas Gerais, Bahia, Pernambuco, Piauí, Maranhão, Pará, Amazonas e Acre, sendo que as principais reservas situam-se na Região Sul. A seguir estão citadas as reservas brasileiras de carvão mineral nesta região.

Tabela 7 - Reservas brasileiras de carvão mineral – referência 2003

UF	Reservas (bilhões de toneladas)
Rio Grande do Sul	28,81
Santa Catarina	3,36
Paraná	0,16

Fonte: ABINEE (2005)

➤ **Características dos carvões brasileiros**

Os carvões nacionais se assemelham com os carvões da Austrália, Índia, e alguns linhitos da Alemanha. Os elevados teores de cinzas dos carvões brasileiros é o principal problema para utilização desses combustíveis. Na maioria dos casos é necessário submetê-los a um beneficiamento com a finalidade de reduzir seu teor de cinzas, antes do mesmo ser enviado para sua aplicação industrial.

Na Tabela 8 pode-se observar a qualidade dos principais carvões produzidos em Santa Catarina e no Rio Grande do Sul:

Tabela 8 – Características do carvão brasileiro da Região Sul – referência 2003

Carvão	Cinzas % Massa	Enxofre % Massa	Umidade % Massa	PCS kJ/kg
Pré-lavado de Santa Catarina	31,7	2,0	2,4	23594
Candiota – RS	51,4	1,3	15,0	13817
Charqueadas – I2B – RS	45,0	1,2	8,8	16706
Charqueadas – I1F – RS	56,6	1,6	8,0	12268

Fonte: ABINEE (2005)

➤ **Composição química das cinzas**

As cinzas existentes no carvão mineral são provenientes dos diversos componentes minerais associados ao crescimento vegetal que lhe deu origem ou das substâncias estranhas provenientes de formações geológicas vizinhas à bacia de formação do carvão.

3.2.2 Carvão Vegetal

O carvão vegetal é produzido a partir da lenha pelo processo de carbonização. A carbonização da lenha é praticada de forma tradicional em fornos de alvenaria com ciclos de aquecimento e resfriamento que duram até vários dias. Os fornos retangulares equipados com sistemas de condensação de vapores e recuperadores de alcatrão são os mais avançados e utilizados no Brasil. Os fornos cilíndricos com pequena capacidade de produção, sem mecanização e sistemas de recuperação de alcatrão continuam sendo os mais usados nas carvoarias.

As indústrias produtoras de carvão vegetal são responsáveis pela emissão de componentes químicos junto com os gases provenientes da carbonização. Entre os componentes químicos estão: Dióxido de Carbono, ácido acético, metanol, alcatrão (Brito, 1990).

➤ **Análise elementar**

A análise elementar do carvão vegetal é função da temperatura que foi realizada a carbonização. A Tabela 9 apresenta a variação da composição do carvão e seu rendimento em função da temperatura de carbonização.

Tabela 9 – Variação da composição do carvão e seu rendimento

Temperatura de Carbonização, °C	Carbono Fixo % massa	Matéria Volátil % massa	Rendimento de Carvão, %
300	68	31	42
500	86	13	33
700	92	7	30

Fonte: Garcia (2002)

3.2.3 Óleo Combustível

O óleo combustível é um produto derivado do petróleo, ele é originado da parte remanescente da destilação das frações do petróleo, designadas 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.

Os óleos combustíveis são utilizados pelas indústrias para aquecimento de fornos e caldeiras, ou em motores de combustão interna para geração de calor. Eles são divididos em diversos tipos, de acordo com sua origem e características. Em 1987, os óleos combustíveis no Brasil foram classificados em grupo A e grupo B.

- **Grupo A:** Teor de enxofre máximo (5% em massa – óleo 1 A e 5,5% em massa – demais tipos)

- **Grupo B:** Teor de enxofre máximo (1% em massa).

Os óleos combustíveis brasileiros mais utilizados para a geração de calor e energia elétrica apresentam algumas características típicas que foram extraídas de Lora e Nascimento (2004) e estão listadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Principais características dos óleos combustíveis tipo A e B

Óleo Combustível (tipo)	Viscosidade (SSF) 50°C (máx.)	Densidade (20°C/4°C)	Enxofre (% peso)	Ponto de fulgor	PCS (kJ/kg)	PCI (kJ/kg)
1 A	600	1,003	2,20	85	42724	40391
2 A	900	1,007	2,80	105	42168	39927
3 A	2400	1,010	2,85	103	42130	39927
4 A	10000	1,013	3,50	100	42711	40391
7 A	300000	1,027	4,30	160	42385	40115
8 A	1000000	1,030	4,90	240	40613	39371
1 B	600	0,965	0,80	82	43589	41123
2 B	900	0,976	0,74	85	42247	41043
3 B	2400	0,979	1,00	80	44425	41833
4 B	10000	0,980	1,00	92	44032	41461
7 B	300000	1,015	0,91	240	42736	40487

Fonte: Lora e Nascimento (2004)

3.2.4 Coque de Petróleo

Atualmente, grandes quantidades de coque de petróleo e óleos residuais pesados têm sido produzidas como subprodutos dos processos de refino de petróleo. Quando o óleo cru é refinado, as frações mais leves são retiradas, restando um óleo residual de menor valor. Em algumas refinarias, este óleo residual é processado novamente, a fim de produzir maior quantidade de produtos leves, gerando o coque de petróleo como resíduo.

Existem três tipos de processos de coqueamento – *delay coking*, *fluid coking* e *flexicoking*. Quando a matéria-prima contém maior quantidade de resíduos pesados, é utilizada no processo denominado *delay coking*, este processo é responsável pela produção de aproximadamente 90% de todo coque de petróleo produzido (Salomon, 2002).

O coque de petróleo é um produto sólido, composto essencialmente de carbono (90 a 95%) e queima sem deixar cinzas, embora na sua composição contenha um alto conteúdo de enxofre (>5%) e metais pesados como vanádio e níquel (IEA, 2005).

Enquanto uma parte de coque de petróleo produzido é utilizada em indústrias de alumínio e aço, outra parte significativa é vendida no mercado mundial de combustíveis. Em indústrias de cimento o coque pode ser usado juntamente com o carvão, gás natural, gás combustível de refinarias ou óleo, como combustível complementar no forno rotativo. Seu uso como combustível foi despertado por conter características similares e, alguns casos, até mais vantajosas quando comparado ao carvão mineral. Como por exemplo, maior poder calorífico, menor teor de cinzas e preço competitivo incentivam a pesquisa e o avanço da tecnologia para queima deste combustível. O alto conteúdo de enxofre destes combustíveis tende a manter os preços baixos, devido aos custos que os usuários terão para controlar as emissões atmosféricas prejudiciais.

O enxofre contido no coque reage com o óxido de cálcio, presente em grande quantidade na matéria-prima do cimento para produzir sulfatos e sais, contribuindo para a redução do sulfato de cálcio (gesso) requerido durante a moagem do cimento. Os metais pesados, principalmente vanádio e níquel, quando estão presentes no coque não resultam em grandes problemas para o cimento e são incorporados à estrutura do clínquer.

3.3 COMBUSTÍVEL ALTERNATIVO

Atualmente caminha-se para uma sociedade cada vez mais industrializada e desenvolvida tecnologicamente e, que define cada vez mais a atividade humana. Pode-se dizer que a atividade humana é poluidora e conseqüentemente a indústria é uma fonte de poluição complexa.

São considerados resíduos industriais todas as substâncias ou objetos que o produtor tem a intenção, ou a obrigação de eliminar. Pode ser definido também como uma matéria-prima ou produto não completamente utilizado, susceptível de ser valorizado ou necessitando de ser eliminado completamente.

As restrições impostas para a eliminação destes resíduos tornam-se cada vez mais severas, exigindo soluções tecnológicas e economicamente factíveis, para a destinação de milhares de toneladas geradas anualmente.

Se o resíduo industrial for considerado uma matéria-prima, pode dar-lhe uma utilidade, sendo reutilizado e diminuindo assim a poluição. Esta idéia ao ser transmitida ao ramo industrial, possibilita que os resíduos industriais de uma empresa sejam considerados como a matéria-prima de outra, ficando a empresa produtora beneficiada, uma vez que conseguiu obter um fim viável para os seus resíduos.

As indústrias de cimento utilizam a técnica de co-processamento em fornos de clínquer, onde a parte orgânica do resíduo é totalmente destruída e a inorgânica constituída pelas cinzas é dissociada e incorporada ao clínquer através da combinação dos seus elementos com os das matérias-primas utilizadas, constituindo-se assim novos compostos (Barreto, 2003).

3.3.1 Classificação dos Resíduos

Os resíduos sólidos são classificados no Brasil por meio da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), segundo a norma NBR-10.004 (1987), em três classes:

Classe I – Resíduos Perigosos

São resíduos que apresentam riscos à saúde pública em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

Classe II – Resíduos Não Inertes

São aqueles que não apresentam periculosidade, porém não são inertes, podendo apresentar certas propriedades tais como combustibilidade, biodegradabilidade, ou solubilidade em água.

Classe III – Resíduos Inertes

São aqueles que, ao serem submetidos aos testes de solubilização não apresentam nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, ou seja, a água permanecerá potável quando em contato com o resíduo.

3.3.2 Vantagens do Co-Processamento em Fornos de Cimento

O processo de co-processamento de resíduos industriais nos fornos de cimento apresenta várias vantagens, entre elas:

- **Temperaturas elevadas:** Os fornos de cimento apresentam uma temperatura máxima de 1450° C, podendo alcançar a 2000°C na zona de queima do combustível no forno e 1100°C no pré-calcinador, assegurando assim uma alta taxa de destruição dos resíduos pelas elevadas temperaturas.

- **Tempo de residência elevado dos gases:** O tempo de residência total ou de permanência dos gases resultantes da combustão/incineração num forno de cimento é de cerca de 5 a 10 segundos e no pré-calcinador esse tempo de residência é da ordem de 3 segundos. A Figura 10 apresenta a variação da temperatura durante a produção do clínquer em diferentes áreas, bem como o tempo de residência dos gases e da matéria-prima.

- **Inércia térmica elevada:** As inconvenientes emissões resultantes das paradas nos fornos, não ocorrem nos fornos de cimento, pois se tem uma elevada inércia térmica. Esta é obtida pela quantidade ampla de matéria-prima no interior do forno. Assim, retarda o abaixamento da temperatura quando ocorrem paradas momentâneas ou alterações operacionais no forno.

- **Meio alcalino** – Devido ao calcário presente na matéria-prima, o ambiente no interior do forno de cimento torna-se alcalino. Desse modo, os gases e os vapores ácidos, sejam o dióxido de carbono (CO₂), dióxido de enxofre (SO₂), ácido clorídrico (HCl) e ácido fluorídrico (HF) são neutralizados e em grande parte absorvidos pelo clínquer.

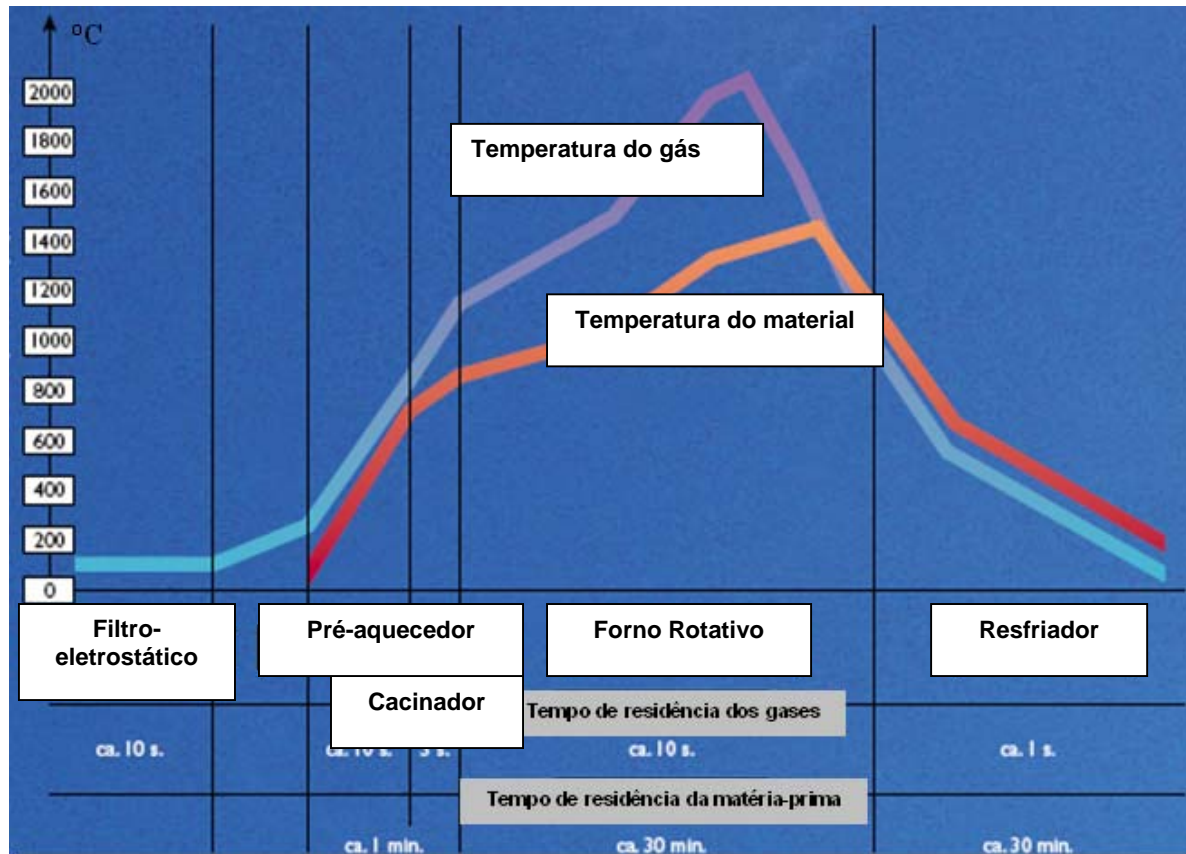


Figura 10 – Tempo de residência dos gases no forno de cimento (CEMBUREAU, 1997).

- **Metais pesados:** Como o forno apresenta um meio alcalino, os metais pesados presentes nos resíduos têm um ambiente químico extremamente favorável para serem absorvidos pelo clínquer. As taxas de absorção dos metais pesados são de um modo geral bastante elevada.

3.3.3 Resíduos que Podem ser Co-Processados

Algumas propriedades dos resíduos industriais que serão utilizados como combustíveis alternativos ou matéria-prima alternativa precisam ser analisadas, tais como: estado físico dos combustíveis (sólido, líquido, gasoso), toxicidade (compostos orgânicos e metais pesado), composição e conteúdo das cinzas, quantidade de voláteis, poder calorífico e conteúdo de umidade.

O conhecimento dessas propriedades é importante, pois a qualidade química do combustível alternativo deve estar de acordo com as leis de proteção ambiental, o seu poder calorífico deve ser estável suficiente para permitir o controle da alimentação no forno

rotativo. A sua forma física deve ser de fácil manuseio para o seu transporte a uma planta de cimento (Mokrzycki e Uliasz-Bochenczyk, 2003).

A composição dos resíduos industriais é importante, não somente pelas emissões geradas desses metais à atmosfera, mas também pela influência deles sobre as propriedades do cimento. A Tabela 11 apresenta algumas influências dos metais pesados nas propriedades do cimento.

Tabela 11 – Efeitos dos metais pesados nas propriedades do cimento

Metal	Efeito nas propriedades do cimento
Arsênico	Retarda hidratação
Bário	Ativa hidráulica, melhora desempenho
Berílio	Sem efeitos
Cádmio	Oxida quando a mistura é retardada
Cromo	Aumenta a resistência inicial
Chumbo	Retarda a hidratação
Níquel	Aumenta a resistência
Mercúrio	Sem efeitos
Vanádio	Aumenta a hidráulica
Zinco	Oxida quando a mistura é retardada, diminui a resistência inicial

Fonte: Bathy (1995)

A maioria dos resíduos (cerca de 80%) são usados no forno como combustíveis alternativos devido ao fato de seu poder calorífico inferior ser maior que 7100 kJ/kg. Os resíduos normalmente co-processados são (Salomon, 2003):

- Óleos usados, incluindo o de uso lubrificante;
- Terra contaminada com óleo graxo, terra contaminada com óleo (combustível, lubrificante), resíduo oleoso (panos, cavaco, serragem, vegetação com impregnação de óleo e água, de ar, papel toalha c/ óleo, etc), lodo oleoso, borra de óleo, areia com óleo, borra de retífica, óleo solúvel, óleos em emulsão, óleo sujo, resíduo de graxa, graxa usada, manta filtrante (filtro de óleo), etc;
- Resíduos de limpeza:
 - com solvente na fabricação de tintas;
 - com água ou materiais cáusticos na fabricação de tintas.
- Borra neutra do re-refino de óleos usados;
- Resíduos sólidos compostos de metais não tóxicos;
- Escória de fundição de alumínio, ferro, aço e zinco;
- Resíduos de minerais não metálicos;
- Resíduos de papel, papelão, plástico polimerizado e materiais têxteis;

- Soluções exauridas de banho de tratamento superficial com cianeto, provenientes de operações de eletrodeposição;
- Resíduo de lavagem ácida do benzeno, originário da destilação do alcatrão de coque;
- Resíduos resultantes da incineração ou tratamento térmico de solo contaminado;
- Resíduos de fundo de destilação da produção de nitrobenzeno, pela nitração de benzeno;
- Borra de tinta, resíduo de pintura, tinta em pó, filtros da cabine de pintura, lodo de impressão, lodo de tinturaria, mix de tintas com solventes, resíduo de base aquosa de tinta, remanescentes de tintas e solventes, resíduo multiciclone (fuligem);
- Solventes: Emulsão asfáltica (em solvente), asfalto com redutor, solvente parafínico com tinta, solventes, solventes sujos, solventes com água, borra (em meio líquido) de percloroetileno, mix de resinas com solventes, Trietileno glicol.

3.3.4 Pneus

O acúmulo de pneus usados representa um passivo ambiental estimado em 100 milhões de carcaças no Brasil. As tecnologias mais utilizadas para dar destino aos pneus usados são as recauchutagens, a regeneração, a reciclagem energética, a pirólise, a composição asfáltica, além de diversas formas de reutilização.

A destinação final incorreta de pneus usados pode transformá-los em fontes de problemas ambientais e de saúde pública. Depositados inteiros em aterros de lixo comum, ocupam um espaço já rarefeito e tendem a subir para a superfície. Quando estão nas vias públicas, rios e córregos facilitam enchentes porque entopem bueiros e diminuem a capacidade de escoamento e, com o tempo, podem ainda se degradar, liberar poluentes; empilhar em quintais ou terrenos baldios, e se transformarem em habitat de animais que podem transmitir doenças graves como leptospirose (ratos) e dengue (mosquitos).

Em 1999 o Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA aprovou uma resolução, com força de lei, a resolução nº 258 de 26 de agosto de 1999, para regulamentar o destino final de pneus inservíveis. A resolução estabeleceu um cronograma (Tabela 12) para a destruição desses pneus a partir de 2002, neste ano, para cada quatro pneus novos, o fabricante ou importador deveria dar destino de uma forma correta para um pneu inservível.

O uso dos pneus inservíveis como combustível alternativo é considerado, dentre as formas de reciclagem de pneus, como o meio mais viável para sua disposição final. A

demanda pelo uso de pneus como um combustível suplementar em fornos rotativos de cimento tem sido elevada e amplamente discutida.

Tabela 12 – Cronograma de destinação final de pneus inservíveis

	Ano			
	2002	2003	2004	2005
Produção	1 inservível / 4 novos	1 inservível / 2 novos	1 inservível / 1 novo	5 inservíveis / 4 novos
Reforma	-	-	5 inservíveis/ 4 reformados	4 inservíveis / 3 reformados

Fonte : Resolução N° 258 CONAMA (1999a)

Os pneus usados, embora sendo um material residual especial, são excelentes fontes de energia, principalmente quando utilizados como combustíveis secundários. Os pneus podem ser completamente destruídos nos fornos rotativos devido às características desses equipamentos que combinam temperaturas extremamente elevadas com uma atmosfera oxidante e um tempo de residência de materiais relativamente longo. A combustão completa impede a formação de fuligem, ou de odores (Caponero *et al.*, 2003).

Os pneus são compostos por cerca de 88% de carbono e oxigênio, razão pela qual apresentam alto poder calorífico, cerca de 31400 kJ/kg, e entram rapidamente em combustão. O alto poder calorífico dos pneus contribui para diminuição do consumo de combustíveis não renováveis (carvão e óleo), poupando assim os recursos naturais.

Porém o uso do pneu como combustível é limitado ao máximo de 30%, tanto para as indústrias cimenteiras nacionais como internacionais, devido à presença de metais pesados em sua composição, principalmente o zinco. Este tem o efeito abaixar a resistência inicial, mas garante alta resistência final do cimento (Pipilikaki *et al.*, 2005), (Bhatty, 1995).

No Brasil 57% dos pneus inservíveis que são descartados por ano foram destinados aos fornos de cimento. Vale ressaltar que em 2003 o Brasil produziu 45 milhões de unidades de pneus (CEMPRE, 2005).

Capítulo 4

EMISSÕES GASOSAS NA INDÚSTRIA CIMENTEIRA

O processo de produção de cimento consome uma quantidade significativa de combustíveis fósseis, como principal fonte de energia térmica e, de forma secundária, para mobilizar os diversos equipamentos auxiliares, tais como máquinas escavadoras, veículos de transporte, grupos geradores, etc. Também é consumido eletricidade para o sistema de básculas, moagem, esteiras transportadoras, etc.

Consequentemente, o consumo energético promove o lançamento de gases à atmosfera, como por exemplo, dióxido de carbono (CO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO_2), material particulado (pó), alguns metais pesados, compostos orgânicos voláteis, pequenas quantidades de CO, e outros poluentes (Schuhmacher, 2004)

Ao mesmo tempo, originam-se outros efeitos, inerentes ao processo de produção de clínquer, como por exemplo, as reações químicas de descarbonatação do calcário no forno de cimento, processo onde é gerado o dióxido de carbono (CO_2).

4.1 DIÓXIDO DE ENXOFRE (SO₂)

4.1.1 Formação do SO₂

A formação de SO₂ no sistema de produção de cimento corresponde às reações químicas produzidas no interior do forno para obter o clínquer, a partir do conteúdo de enxofre nas matérias-primas. E também a queima do enxofre contido no combustível.

A quantidade a ser formada de SO₂ depende de uma variedade de fatores, tais como: a forma do enxofre nas matérias-primas e combustíveis e o modelo do forno.

➤ **Enxofre na matéria-prima**

O enxofre é introduzido no processo de produção de clínquer através das matérias-primas e do combustível. As matérias-primas introduzidas no processo de produção do clínquer apresentam o enxofre como impureza. O enxofre nas matérias-primas entra no interior do forno rotativo na forma de compostos de enxofre orgânicos (onde o enxofre está combinado com o carbono), sulfatos (tais como o gesso: CaSO₄ · 2H₂O e anidro: CaSO₄), sulfetos e raras vezes entra no processo como elemento de S.

Os sulfatos como o gesso e o anidro são estáveis a temperaturas de 1200°C, na zona de queima do forno eles são decompostos e formam o SO₂, parte do SO₂ combina com o álcalis e é incorporado ao clínquer, o restante de SO₂ é retido na zona de resfriamento do forno, onde reage com o óxido de cálcio calcinado ou com o carbonato de cálcio (CEMBUREAU, 2000).

A emissão de SO₂ está mais relacionada à quantidade de sulfetos (como a pirita – FeS₂) e compostos de enxofre orgânicos presentes na matéria-prima. Estes são decompostos e oxidados na temperatura de 400 a 600°C, produzindo o SO₂. Nestas temperaturas não há óxido de cálcio suficiente para reagir com o SO₂. Foi verificado num processo de produção de cimento via seca com um forno rotativo com pré-aquecedor, que cerca de 100% do total de sulfetos presentes na matéria-prima saem do forno como gás SO₂ (Miller *et al.*, 2001).

Em fornos rotivos longos, tanto para o processo via seca como via úmida, a capacidade de absorção do SO₂ é geralmente menor, devido a redução de contato entre os gases de exaustão e a matéria-prima. Nestes sistemas todas as formas que o enxofre apresenta na matéria-prima contribuem para as emissões de SO₂, e estas são em níveis maiores que um forno via seca com pré-aquecedor.

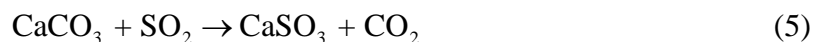
➤ **Enxofre nos combustíveis**

Nos combustíveis, o enxofre apresenta-se nas mesmas formas que as matérias-primas: Sulfatos, sulfetos, compostos de enxofre orgânicos.

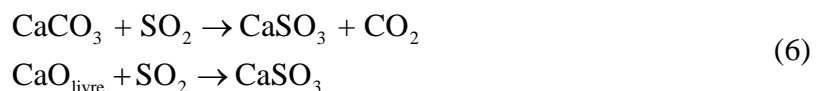
Entretanto, o enxofre presente no combustível raramente afeta nas emissões de SO₂, pois os combustíveis são queimados na zona de queima do forno rotativo, ou na zona de calcinação. O SO₂ gerado na zona de queima pode ser absorvido na zona de calcinação ou combinado com os álcalis durante a queima ou ainda absorvido na zona de transição. Na zona de calcinação há abundância de cal livre (CaO_{livre}) que absorve o SO₂, e a temperatura alta favorece a reação de desulfurização (eliminação do enxofre). Em torno de 95% do SO₂ formado pela queima dos combustíveis são absorvidos pelo processo.

4.1.2 Absorção do SO₂

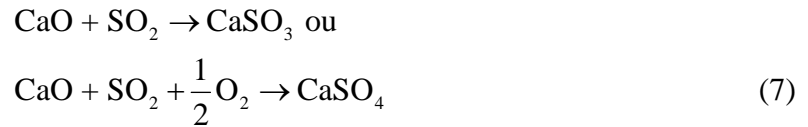
Zona de moagem do cru: Alguns sistemas via seca utilizam os gases quentes do forno para secar a matéria-prima quando está sendo moída. Desta forma, há uma interação entre os gases quentes e a matéria-prima. A região superficial do calcário (CaCO₃) reage com o SO₂ presente nos gases quentes, além disso, a umidade relativa frequentemente alta e a temperatura abaixo de 200°C favorecem a absorção do SO₂ (Miller e Hawkins, 2000).



Zona de pré-aquecimento: A primeira região de reação de um forno rotativo chama-se zona de pré-aquecimento. Nesta região a umidade relativa é baixa, e o SO₂, formado pela decomposição e oxidação dos sulfetos e compostos de enxofre orgânico, será absorvido (cerca de 70%) pela reação de CaCO₃ e o SO₂ e também por quantidades pequenas de cal livre.



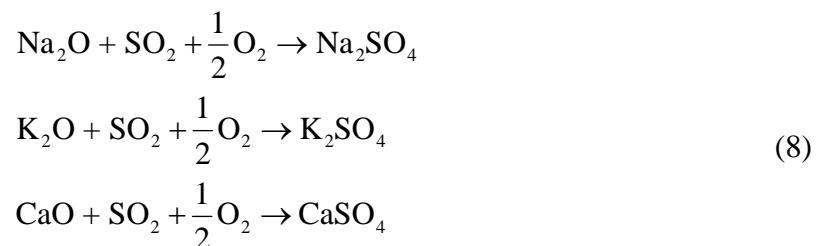
Zona de calcinação: Na zona de calcinação as matérias-primas estão numa temperatura de 800 a 1200°C, é uma região considerada ótima para a absorção do SO₂ pois, a reação do óxido de cálcio com o SO₂ apresenta um equilíbrio para temperaturas de 800-950°C, a reação ocorre da seguinte maneira:



Em 1045°C a reação de decomposição e formação do sulfato de cálcio atinge o equilíbrio. Para altas temperaturas o sulfato de cálcio tende a decompor, para temperaturas mais baixas tende a formação.

Zona de queima: Nesta região as matérias-primas estão numa temperatura de 1250 a 1500°C, esta região também é chamada de zona de clínquerização. A formação do SO₂ ocorre da reação do enxofre presente no combustível com o oxigênio dos gases quentes. E também da decomposição do sulfato de cálcio.

A absorção do SO₂ dependerá diretamente da quantidade dos álcalis, quando o percentual deste é alta, a emissão de SO₂ é considerada muito baixa. Os álcalis (Na₂O, K₂O e CaO) reagem com o SO₂ formando sulfatos álcalis. A Equação (8) apresenta a absorção do SO₂ na zona de queima:



4.1.3 Comparação da Emissão de SO₂ em Vários Tipos de Forno

Atualmente, existem quatro sistemas de forno para obter o clínquer: forno para produção de clínquer pelo processo via úmida, forno longo com processo de produção via seca, forno com pré-aquecedor e forno com pré-calcinador, ambos produzindo clínquer pelo processo via seca. Cada um destes apresentam emissões de SO₂ diferentes devido as suas características, explicadas a seguir (Nielsen e Jepsen, 1991):

➤ **Forno do processo via úmida**

Dependendo das matérias-primas, as condições na zona de queima do forno, da circulação interna no forno, 30 a 80% dos compostos sulfatos que entram na zona de queima decompõem-se, formando o SO_2 . Este sai da zona de queima com os gases de exaustão e com o SO_2 formado pela oxidação do enxofre presente no combustível.

Ao passar pela zona de calcinação, pré-aquecimento e seção de secagem do forno, uma parte do SO_2 será reabsorvido pelas matérias-primas, porém, devido ao pouco contato entre os gases do forno e a matéria-prima, principalmente na zona de calcinação, 40 a 60% do SO_2 proveniente da zona de queima será emitido do forno.

Como o consumo de calor específico num forno de via úmida é alto, a emissão de SO_2 depende mais da quantidade de enxofre no combustível. Se o excesso de ar reduz a um determinado nível, haverá uma formação maior de SO_2 na zona de queima e uma diminuição da absorção.

➤ **Forno longo do processo via seca**

As características físicas de um forno longo de processo via seca são semelhantes ao forno de processo via úmida. Logo, a absorção do SO_2 também é dificultada pelo pouco contato entre os gases do forno e a matéria-prima.

Entretanto, para as mesmas matérias-primas e mesmos combustíveis, a emissão de SO_2 será menor comparada ao forno do processo via úmida, pois o forno longo do processo via seca apresenta um consumo de calor específico menor. Além disso, os gases de exaustão do forno longo são frequentemente usados para a secagem durante a moagem da matéria-prima, a qual absorve de 20 a 50% de SO_2 .

➤ **Forno com pré-aquecedor**

Nestes fornos, há um contato maior entre a matéria-prima e o gases de exaustão na zona de pré-aquecimento, onde a temperatura chega a 820°C e parte da matéria-prima começa a calcinar.

O SO_2 vindo do forno entra em contato com a cal livre, formando o sulfato de cálcio. Desta forma, grande parte do SO_2 gerado é absorvido. Exceto para situações em que há

sulfetos presente na matéria-prima, ou a concentração de cal livre e materiais álcalis são baixas

➤ **Forno com pré-calcinador**

Estes fornos oferecem condições ideais para a absorção do SO₂ devido à quantidade alta de cal livre e a temperatura em torno de 900°C no calcinador. Além disso, os gases do forno entram em contato com cal livre suficiente ao longo de todo o comprimento do forno. Para estes fornos, a emissão de SO₂ está relacionada diretamente a quantidade de sulfetos presentes na matéria-prima.

4.1.4 Limites de SO₂

As emissões de SO₂ pelas indústrias de cimento dependem de muitos fatores, como a operação do forno, as características químicas das matérias-primas, o tipo de combustível utilizado e também do tipo de combustível alternativo. A seguir está listado na Tabela 13 o limite estabelecido pela Europa para as emissões de SO₂.

Tabela 13 – Limite máximo para a emissão de SO₂ pela indústria cimenteira

	mg/Nm³
Europa	200

Fonte: Diretiva 2000/76/CE (2000)

4.1.5 Técnicas de Controle de SO₂

A seguir está uma lista de várias formas de controle de SO₂ nos fornos de cimento, algumas são efetivas, outras estão em fase de testes.

- I) Limitação de entrada de combustível (fornos eficientes);
- II) Aparelhos de controle de absorção de particulados como o filtro de manga e o precipitador eletrostático;
- III) Retenção de SO₂ na moagem da matéria-prima. O excesso de enxofre contido nos gases pode ser reduzido para menos de 160 mg/Nm³ quando os gases passam através de unidades de moagem via seca (Miller *et al.*, 2001);

- IV) Sistema de absorção pelo próprio processo, em sistemas que contém pré-aquecedores, a eficiência de remoção varia entre 38% a 98,8%. A faixa de remoção varia devido ao tipo de forno, ao equilíbrio químico entre o enxofre e os álcalis presentes (Sódio, Potássio, Magnésio) no cru da matéria-prima;
- V) Seleção da matéria-prima durante a mineração com a finalidade de evitar matérias-primas com alto conteúdo de enxofre;
- VI) Combustíveis com baixo conteúdo de enxofre.

4.2 ÓXIDOS DE NITROGÊNIO (NO_x)

Num processo de produção de cimento, as condições no interior do forno rotativo favorecem a formação de óxidos de nitrogênio, principalmente as altas temperaturas. Essencialmente, todos os óxidos de nitrogênio emitidos são formados no interior do forno.

No forno rotativo, os óxidos de nitrogênio são formados durante a queima dos combustíveis através de dois mecanismos:

- Oxidação do nitrogênio molecular presente nos gases de combustão, originando o NO_x térmico.
- Oxidação dos compostos de nitrogênio presente no combustível, resultando o NO_x do combustível.

Algumas matérias-primas podem conter compostos de nitrogênio que levam a formação do NO_x, pela oxidação dos compostos de nitrogênio, como nos combustíveis.

Devido às altas temperaturas durante a queima do clínquer, a formação do NO_x térmico predomina no sistema de produção de cimento. O NO_x térmico inclui o NO₂ e NO, embora o NO₂ representa menos de 10% das emissões de NO_x nos gases emitidos pelos fornos rotativos, portanto a concentração e emissão de NO_x são expressas em NO. (McQueen *et al.*, 1995).

4.2.1 Formação do NO_x

- **Formação do NO_x térmico**

A formação do NO_x térmico pela reação de oxidação do nitrogênio atmosférico a altas temperaturas ocorre numa temperatura de 1200 a 1600°C . A Equação (9) representa a formação do NO_x térmico (Young, 2002).



A formação de NO aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura e do excesso de oxigênio. Acima de 1400°C, pequenas alterações na temperatura acarretam grandes mudanças nas concentrações de NO.

➤ **Formação do NO_x do combustível**

O nitrogênio do combustível é parcialmente convertido em NO durante a combustão. A formação do NO_x ocorrem por meio de uma série de reações complexas. O N_2 é oxidado, formando NO, este é reduzido formando N_2 , reagindo com os produtos intermediários da combustão.

O nitrogênio presente no combustível é parcialmente convertido em produtos intermediários da combustão, tais como HCN e NH_2 , nos primeiros estágios da combustão. De acordo com Nielsen e Jepsen (1990), a formação de NO durante o processo de combustão depende:

- Concentração de nitrogênio no combustível
- Concentração de oxigênio na zona de combustão
- Concentração inicial de NO nos gases de combustão
- Concentração de voláteis nos combustíveis sólidos
- Temperatura na zona secundária da combustão

Altas concentrações de voláteis no combustível tende a reduzir a conversão do nitrogênio do combustível em NO. Um aumento da temperatura na zona secundária da combustão reduz a formação de NO. Para temperaturas entre 815 a 1100°C, as seguintes reações ocorrem Nielsen e Jepsen (1990):



➤ **Formação do NO_x da matéria-prima**

Algumas matérias-primas utilizadas para produzir o cimento podem conter quantidades significativas de nitrogênio em sua composição. O calcário contém um percentual maior de nitrogênio em relação às outras matérias-primas (areia, argila, minério de ferro). Geralmente, o nitrogênio contido na matéria-prima é de origem orgânica.

Estudos realizados indicam que a conversão do nitrogênio da matéria-prima para NO_x ocorre numa temperatura de 300 a 800°C. Quando há um rápido aquecimento das matérias-primas, a taxa de conversão é menor em relação a um aquecimento lento. Para um aquecimento lento, a taxa de conversão é cerca de 50%. Quando o aquecimento é rápido há uma rápida conversão do nitrogênio em N₂, antes mesmo do nitrogênio entrar em contato com o oxigênio gasoso (Young, 2002).

4.2.2 Fatores que Afetam a Emissão de NO_x

A formação de NO_x está ligada a temperatura da zona de combustão, e esta temperatura é diferente nos tipos de fornos existentes para a produção do clínquer (forno do processo via úmida, forno longo do processo via-seca, forno com pré-aquecedor e forno com pré-calcinador). O mecanismo de formação de NO_x depende também da eficiência energética do processo de produção de cimento. Uma alta eficiência energética acarreta um menor consumo de combustível, menor consumo de calor e emissões de NO_x menores.

➤ **Formação do NO_x na zona de queima**

Na zona de queima, a formação do NO_x térmico depende de vários fatores entre eles: a temperatura da zona de combustão, o tempo de residência dos gases e a concentração de oxigênio. A temperatura de chama sofre variação, conforme o combustível usado, a concentração de oxigênio relaciona-se com a quantidade de excesso de ar, níveis de oxigênio de 4 a 5% representam uma taxa alta de formação de NO_x.

A estabilidade da temperatura é importante para manter as condições na região da temperatura de chama estáveis, e a eficiência energética. O poder calorífico dos combustíveis também influencia no processo de formação de NO_x, pois um combustível com alto poder calorífico exige uma quantidade menor de gases de combustão, conseqüentemente forma-se menos NO_x.

Um outro fator para a formação NO_x é a composição das matérias-primas; diferentes composições requer diferentes condições de queima para manter a qualidade do clínquer. O conteúdo de álcalis no cimento deve ser abaixo de certos níveis. Para obter um baixo teor de álcalis, requer altas temperaturas no interior do forno, e tempo de residência dos gases maior, para volatizar os álcalis presentes no clínquer. Matérias-primas com alto teor de álcalis precisam ser queimadas em altas temperaturas e por um período maior, podendo assim produzir maiores emissões de NO_x (McQueen *et al.*, 1995).

➤ **Forno com pré-aquecedor de tubos verticais**

Os fornos com pré-aquecedores apresentam uma maior eficiência energética comparada aos fornos longos de processo via seca e via úmida. O aumento da eficiência energética, e a redução da quantidade de combustível a ser queimado, reduz a emissão de NO_x .

Nestes fornos, cerca de 10 a 20% dos combustíveis são queimados nos tubos verticais. Estudos indicam que a queima de combustíveis alternativos (como o pneu) nos tubos verticais criam uma atmosfera de redução no forno, assim o NO_x da zona de queima são reduzidos.

➤ **Forno com pré-calcinador**

Nestes sistemas de forno há um consumo menor de calor e uma quantidade menor de gases de combustão na zona de queima do forno, provocando uma redução na emissão de NO_x , ao comparar a um forno com pré-aquecedor.

Porém, a concentração de NO_x nos gases do forno pode ser consideravelmente maior que do forno com pré-aquecedor. A explicação para tal fato é o longo tempo de retenção dos gases no forno com pré-calcinador.

➤ **Eficiência energética do processo de produção de cimento**

Como a formação de NO_x está diretamente ligada a combustão do combustível, qualquer redução na quantidade de combustível a ser queimado provocará a diminuição da emissão de NO_x .

Melhorando a transferência de calor entre os gases quentes e os materiais sólidos, obtém melhorias na eficiência energética. Os novos fornos com pré-aquecedores e pré-calcinadores, providencia um contato maior entre sólidos e gases nas torres de ciclones. Como consequência reduz a emissão de NO_x (EPA, 2000).

4.2.3 Limites de NO_x

As emissões de NO_x pelas indústrias de cimento, como já foi descrito, dependem de muitos fatores, como a eficiência energética, o consumo de calor, o tipo de combustível e outros. A seguir esta listada na Tabela 14 o limite estabelecido pela Europa para as emissões de NO_x.

Tabela 14 – Limite máximos para a emissão de NO_x pela indústria cimenteira

	mg/Nm ³
Europa	200

Fonte: Diretiva 2000/76/CE (2000)

4.2.4 Técnicas de Controle de NO_x

O controle dos óxidos de nitrogênio (NO_x) na indústria de cimento são agrupados em três categorias:

I) Modificação do processo: Geralmente a modificação do processo reduz o consumo de energia, melhora a qualidade do clínquer e aumenta a vida útil dos equipamentos. Aumenta a eficiência do combustível, reduzindo assim os custos operacionais. Dentre os muitos elementos a serem modificados no processo estão: Instrução e treinamento dos operadores do forno, homogeneização do material cru e medidas uniformes de dosagem de carvão. O processo CemStar vem apresentando bons resultados no controle da emissão de NO_x, chega a reduzir até 30% as emissões de NO_x. Este processo consiste em adicionar pequenas quantidades de escória de alto-forno ao material cru. Muitas das reações químicas necessárias para converter a escória de alto-forno em clínquer já ocorreram no alto-forno das siderúrgicas, reduz assim a quantidade de combustível necessário para a formação do clínquer no forno rotativo (EPA, 2000).

II) Modificação na combustão – Trata-se de uma forma eficiente para reduzir a formação do NO_x, geralmente a todos os tipos de fornos, é obtido modificando o nível de concentração de oxigênio e a forma com que o combustível é fornecido a combustão. Um estudo experimental mostrou uma redução na emissão de NO_x para um excesso de oxigênio abaixo de 2 a 3% num sistema de base seca. A redução da emissão de NO_x é devida à baixa concentração de oxigênio na chama onde a formação de NO_x é elevada. O efeito da baixa concentração de oxigênio é parcialmente compensada pelo aumento do NO_x térmico devido a alta temperatura com baixo volume de gás (Duckett, 2002).

III) Remoção do NO_x formado no processo de combustão – Este controle baseia-se na tecnologia de pós-combustão, em que o NO_x é eliminado após sua formação no processo de combustão. Existem dois tipos de controle de remoção: redução catalítica seletiva (SCR) e redução não catalítica seletiva (SNCR). A primeira tecnologia é baseada no fato de que o NO_x pode ser convertido em água e nitrogênio, através da adição de amônia na presença de um catalisador, alcançando uma eficiência de 80 a 90%. No segundo sistema de controle, a redução do NO_x até N₂ por injeção de amônia ou uréia sem a utilização de catalisadores, tem as mesmas reações via processo SCR, reduzindo assim o NO_x à água e nitrogênio (Duckett, 2002).

4.3 DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

A emissão do CO₂ no processo de produção de cimento origina-se da combustão de combustíveis fósseis e da calcinação do calcário misturado na matéria-prima. Uma pequena parte provém do consumo de eletricidade, assumindo que a eletricidade é gerada através da queima de combustíveis fósseis.

A emissão de CO₂ depende do processo de produção de cimento, via seca ou úmida, como também da quantidade de combustível utilizado. Como o processo via seca apresenta uma maior eficiência energética, o consumo de combustíveis fósseis é menor, logo as emissões de CO₂ serão menores em relação ao processo via úmida.

Ao longo dos anos a emissão de CO₂ pelas indústrias de cimento vem crescendo, atualmente as indústrias de cimento correspondem a 10% do total de emissão de CO₂ lançado à atmosfera. A Figura 11 apresenta o aumento da taxa de emissão de CO₂ pelas indústrias de cimento entre os anos de 1926 a 2002.

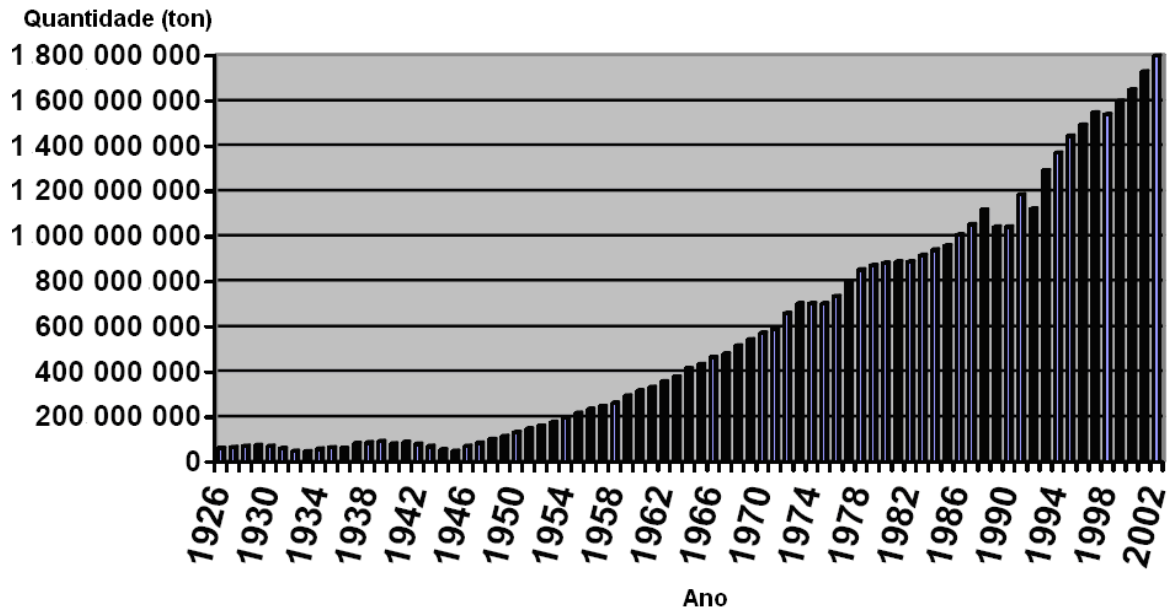


Figura 11 – Emissão de CO₂ pelas indústrias de cimento (TecEco, 2006).

4.3.1 Formação do CO₂

➤ Calcinação

O processo de calcinação ocorre durante a queima do clínquer, e numa temperatura que varia de 700 a 900°C. A Equação (11) representa a formação do CO₂ através da calcinação do calcário:



Estudos indicam a formação de 0,44 kg de CO₂ para 1 kg de CaCO₃. Para estimar a emissão de CO₂ pelo processo de calcinação, é necessário determinar a quantidade de CaO contido na matéria-prima, no clínquer e no cimento. Segundo Worrell *et al.* (2001) a emissão de CO₂ proveniente da produção do clínquer gira em torno de 0,5 kg/kg clínquer.

➤ **Queima do combustível**

Grande parte do combustível utilizado no processo de produção do cimento é consumido na produção do clínquer, cerca de 87%. A quantidade de CO₂ emitida depende do tipo de combustível aplicado (carvão, coque, óleo combustível, combustíveis alternativos), pois cada um apresenta um percentual diferente de carbono.

O processo de formação do CO₂ ocorre quando o carbono presente no combustível reage com o oxigênio presente nos gases de combustão, formando assim o CO₂, como na Equação (12):



Para fornos com eficiência energética alta, o consumo de combustível será menor, consequentemente a emissão de CO₂ será também menor.

➤ **Uso da eletricidade**

Em alguns países a geração de energia elétrica é proveniente de usinas termoeletricas, estas consomem combustíveis fósseis para obter energia elétrica que será fornecida às indústrias e residências.

Neste caso, há uma contribuição indireta para a emissão de CO₂ à atmosfera, devido ao consumo de eletricidade pelas indústrias de cimento. Os processos que consomem eletricidade são: Mineração, moagem da matéria-prima, moagem do cimento, e a distribuição do cimento.

4.3.2 Técnicas de Controle de CO₂

Há três formas principais para reduzir a quantidade de CO₂ lançada na atmosfera pela indústria de cimento (CEMBUREAU, 2000):

Melhorar a eficiência energética do processo de produção de cimento – Nas últimas quatro décadas a Europa vem investindo na melhoria nas plantas de cimento, nas operações e equipamentos. Por exemplo, fornos menos eficientes estão sendo substituídos por fornos com pré-aquecedores e pré-calcinadores e os moinhos de bolas vem sendo substituídos por eficientes sistemas de moagem. Atualmente 78% da produção de cimento é feito pelo

processo via seca, consumidor de uma menor quantidade de energia que o processo via úmida. Estas e outras medidas de eficiência energética adotadas pelas indústrias de cimento vêm reduzindo o consumo de combustível e conseqüentemente diminui a emissão de CO₂.

Uso de combustível alternativo – O uso de combustível alternativo pelas indústrias de cimento tem aumentado nos últimos anos, com isso reduz o consumo de combustível fóssil e por conseqüência diminui a emissão de CO₂.

Substituição de matérias-primas – A substituição da argila por materiais como cinzas e escória diminuem a quantidade emitida de CO₂, pois estes materiais requerem menos energia no processo de produção do clínquer. A adição de constituintes de cimento melhora a qualidade do cimento e diminui também o lançamento de CO₂ na atmosfera.

4.4 OUTRAS EMISSÕES

4.4.1 Emissões de Materiais Particulados

O processo de fabricação de cimento ocasiona emissões de pequenas partículas de pó e fuligem (restos da combustão), provocando a contaminação do ar e problemas ao meio ambiente e ao ser humano. Os restos de combustão são inaláveis, apresentam um tamanho inferior a 10 micra. As fontes de emissão do material particulado no processo de produção do cimento são (Passant *et al.*, 2002):

- Estocagem da matéria-prima seca;
- Moagem e mistura da matéria-prima;
- Pré-aquecimento, pré-calcinação e produção do clínquer (interior do forno rotativo);
- Resfriamento do clínquer
- Moagem e mistura do clínquer

Na tabela 15 estão apresentados alguns limites para a emissão desse material particulado nas indústrias de cimento.

Tabela 15 – Limites para as emissões de material particulado

	mg/Nm ³	kg/ton clínquer
Europa	200 - 3000	0,4 - 6
EUA	-	até 4,4

Fonte: IPPC (2001), EPA (2000)

4.4.2 Emissões de Metais Pesados

A emissão de metais pesados (Cádmio, Cromo, Mercúrio, Chumbo, etc) são produzidas principalmente pelo uso de combustíveis fósseis ou outros tipos de combustíveis alternativos pelas indústrias de cimento. Na Tabela 16 estão apresentados os metais pesados presentes em alguns combustíveis fósseis e combustíveis alternativos.

Tabela 16 – Concentração dos metais pesados nos combustíveis

Metal pesado	Combustível fóssil			Combustível alternativo		
	Carvão (mg/kg)	Óleo combustível (mg/kg)	Coque de Petróleo (mg/kg)	Resíduo de madeira (mg/kg)	Resíduo de papel (mg/kg)	Pneus usados (mg/kg)
Hg	0,14	<0,01	0,006		~0,08	
As	22	1-2	0,56			
Be	0,1-10	~0,01			~0,8	
Cd	20		0,2	~0,5	~0,7	~7
Cr	10	~0,5	2,975	1-4	~6	100
Co	7		0,34			82
Cu	26		0,39			70
Mn	90		2,62			
Ni	20	20-50	5,69	<20	~7	75
Pb	84	1-5	0,315	<50	~8	37
Sb	<1				~5	
Se	0,2-3	~0,1			~0,08	
Tl	1		0,1			0,25
V	15	100-200	36,7			3
Zn	1-1000	~10		<30	~150	1-2%

Fonte: Zevenhoven e Kilpinen (2001), Henke (2005), Draxpower (2002)

Com respeito ao comportamento dos metais pesados nos fornos de cimento pode classificá-los em três classes:

Metais não voláteis – As, Be, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Sb, Se, Te, V, Zn – estes metais quando estão presentes na matéria-prima ou combustíveis incorporam integralmente ao clínquer. Praticamente não são emitidos nos gases de exaustão. Segundo European Cement Association (CEMBUREAU, 2000) a soma das emissões de todos os metais não voláteis é menor que 0,1 % dos metais correspondentes na entrada no forno de cimento.

Metais semi voláteis – Cd, Pb – parte destes metais se volatilizam devido à alta temperatura na zona de clínquerização no forno de cimento e depois condensam na zona de entrada do forno (zona mais fria), reingressando novamente junto com a matéria-prima. A maior parte do Cádmio e Chumbo são incorporados ao clínquer, a parte que não é condensada

vai junto como material particulado, sendo capturado pelos filtros na saída dos gases na chaminé.

Metais voláteis – Tl, Hg – são os metais com maior facilidade de volatilização e condensação. Estes se condensam nas partículas da matéria-prima a baixas temperaturas. O Tálío é quase completamente precipitado com o material particulado, o Mercúrio é coletado no sistema de filtros, sendo o resto emitido na forma de vapor junto com os gases de exaustão. Devendo-se controlar a entrada de mercúrio na matéria-prima e no combustível.

No trabalho realizado por Kleppinger (1993), foi mostrado a porcentagem de retenção de cada metal pesado no clínquer. Na Tabela 17 estão apresentadas estas porcentagens de retenção.

Tabela 17 – Porcentagem de retenção de metais pesados no clínquer

Metal	Absorção (%)
Hg	88,39
As	99,91
Be	99,99
Cd	99,88
Cr	99,97
Co	99,95
Cu	99,95
Mn	99,96
Ni	99,93
Pb	99,91
Se	92,56
Tl	99,80
V	88,37
Zn	99,97

Fonte: Kleppinger (1993)

➤ **Limites de emissões dos metais pesados**

Os limites máximos de emissões de poluentes para a atmosfera no Brasil estão apresentados na Tabela 18, estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, através da resolução N° 264 de 26 de Agosto de 1999.

No continente europeu, e nas indústrias norte-americanas as taxas de emissões de metais pesados pelos fornos de cimento estão apresentados na Tabela 19 e na Tabela 20, respectivamente.

Tanto os limites estabelecidos por normas estrangeiras quanto por nacionais para as emissões de metais pesados e manipulação de resíduos perigosos têm como base critérios

ligados à periculosidade desses elementos químicos à saúde humana. Entende-se que esses limites garantem a segurança ambiental necessária à queima dos resíduos nos fornos de produção de clínquer.

Tabela 18 – Emissões de metais pesados nas indústrias de cimento brasileiras

Poluente	Limites Máximos de Emissão (mg/Nm³)
Hg	0,05
Pb	0,35
Cd	0,10
Tl	0,10
(As + Be + Co + Ni + Se + Te)	1,4
(As + Be + Co + Cr + Cu + Mn + Ni + Pb + Sb + Se + Sn + Te + Zn)	7,0

Fonte: CONAMA (1999)

Tabela 19 – Emissões de metais pesados nas indústrias de cimento européias

Poluente	Limites Máximos de Emissão (mg/Nm³)
Cd + Tl	0,05
Hg	0,05
(Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V)	0,5

Fonte: Diretiva 2000/76/CE (2000)

Tabela 20 – Emissões de metais pesados nas indústrias de cimento norte-americanas

Poluente	Limites Máximos de Emissão (mg/Nm³)
Hg	0,13
Pb + Cd	0,33
(As + Be + Cr)	0,056

Fonte: EPA (2005)

➤ **Efeitos dos metais pesados à saúde humana**

Alguns efeitos dos metais pesados são conhecidos, outros ainda vêm sendo estudados. A seguir estão descritos os principais efeitos à saúde humana de alguns metais pesados:

Chumbo (Pb): Provoca alterações no sangue e na urina, ocasionando doenças graves e alguns casos, invalidez total e irreversível. Causa problemas respiratórios, alterações renais e neurológicas. As principais alterações são no desenvolvimento cerebral da criança, podendo causar o idiotismo. Quando o Pb é depositado nos ossos, musculaturas, nervos e rins

provocam estado de agitação, epilepsia, tremores, perda de capacidade intelectual e anemia (Kwai *et al.*, 2006).

Mercúrio (Hg): Afeta o sistema nervoso central, provocando lesões no córtex e na capa granular do cérebro. Altera os órgãos do sistema cardiovascular. Acumula-se no sistema nervoso, principalmente no cérebro, medula e rins. Provoca perda de coordenação dos movimentos, dificuldade de falar, comer e ouvir, além de atrofia e lesões renais, urogenital e endócrino (Kwai *et al.*, 2006).

Cádmio (Cd): Provoca alterações no sistema nervoso central e no sistema respiratório. Compromete ossos e rins. Ocasionalmente edema pulmonar e irritação no trato respiratório. Analogamente ao mercúrio afeta o sistema nervoso e rins. Provoca perda de olfato, formação de um anel amarelo no colo dos dentes, redução na produção de glóbulos vermelhos e remoção de cálcio dos ossos (OSHA, 2006).

Zinco (Zn): Dentre as várias funções do zinco, no organismo humano, pode-se citar: Formação de células do sistema imunológico, participação da síntese de insulina, de DNA e de proteínas. O excesso de zinco no ser humano provoca descoordenação motora, alucinações, confusão mental, anemia, intolerância ao álcool e distúrbios gastrointestinais (Amigo, 1998).

Cromo (Cr): Uma das funções mais importantes do Cr^{3+} , para o ser humano, é como regulador da entrada da glicose na célula, tendo ainda a capacidade de reduzir os níveis de colesterol no sangue. A arteriosclerose e diabetes estão diretamente relacionadas à deficiência do cromo equivalente, que também desempenha papel relevante na síntese de serotonina, diretamente ligada aos estados depressivos. As necessidades diárias de um adulto são de 50-200 mg. O Cr^{6+} é tóxico, irritante e corrosivo para as mucosas, podendo levar a ulcerações nasais e cutâneas. Provoca distúrbios renais, hepáticos e circulatórios (Amigo, 1998).

Arsênio (As): O arsênio é classificado como carcinogênico para o homem. O arsênio sob a forma orgânica ou, elementar, conforme é encontrado na natureza, não é muito tóxico, pois pode ser metabolizado e eliminado na urina. A forma trivalente é a mais perigosa sob o ponto de vista toxicológico. O mecanismo de intoxicação se dá através da ligação com o agrupamento sulfidrila (SH), das proteínas e enzimas.

O contato desse metal com a pele, na forma orgânica ou inorgânica, provoca necrose, após a penetração dérmica. No nível sistêmico, o arsênio absorvido por via oral, provoca lesões graves ao aparelho gastrointestinal, pode provocar vasodilatação, doses maiores podem causar efeitos pronunciados sobre o sistema circulatório (Amigo, 1998).

Tálio (Tl): Os principais efeitos deste metal pesado à saúde humana são queda de cabelo e problemas gastrointestinais. Provoca também uma forte sensibilidade nas pernas,

denominada de “síndrome da queima do pé”. Os efeitos crônicos do tálio são dores de cabeça, fadiga, náusea, vômitos, dor na musculatura e dormência dos dedos (Kazantzis, 2000).

Berílio (Be): O maior efeito no ser humano da exposição de inalação crônica ao berílio é a doença crônica de berílio denominada berilose, na qual lesões (não cancerígenas) se desenvolvem no pulmão. O início desses efeitos pode variar de 3 meses a mais de 20 anos. Os sintomas da doença crônica de berílio incluem irritação das membranas mucosas, redução da capacidade pulmonar, diminuição de fôlego, fadiga, anorexia, dispnéia, mal-estar e perda de peso (Ramos, 1997).

Capítulo 5

OTIMIZAÇÃO ROBUSTA MULTI-OBJETIVOS

A teoria de otimização é um conjunto de resultados matemáticos e métodos numéricos utilizados na busca e identificação dos melhores candidatos em uma coleção de alternativas, sem a necessidade de enumerar-se explicitamente e avaliar todas as possibilidades. O processo de otimização encontra-se na raiz da Engenharia, pois uma das funções do engenheiro é a busca de sistemas mais eficazes, com qualidade e custo reduzido, bem como o desenvolvimento de projetos e procedimentos, com o objetivo de obter melhorias no contexto operacional destes sistemas.

A otimização utiliza conceitos matemáticos e do custo reduzido na execução dos cálculos numéricos, usando procedimentos ou algoritmos lógicos, claramente bem definidos e com o auxílio de computadores nestes processos iterativos.

5.1 PROBLEMA GERAL DE OTIMIZAÇÃO

O problema de otimização pode ser escrito de acordo com a expressão matemática apresentada na Equação (13).

$$\begin{aligned} & \text{Min } f(x) \\ & \text{s.a. } \begin{cases} g_i(x) \leq 0 & \text{para } i=1, \dots, I \\ h_j(x) = 0 & \text{para } j=1, \dots, J \\ x \in S \end{cases} \end{aligned} \quad (13)$$

Onde f , g_i , h_j são funções definidas em \mathcal{R}^n , $S \subset \mathcal{R}^n$, e x é um vetor de n componentes, $x = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$. O problema a ser resolvido é a determinação das variáveis x_i que satisfaçam as restrições, buscando minimizar o valor da função $f(x)$ (denominada como função objetivo), que está sujeita às restrições ($g_i(x)$ e $h_j(x)$). A formulação (13) refere-se a um problema de minimização sujeito a um conjunto de restrições. Problemas que não contemplem restrições são chamados de problemas de otimização irrestrita (Nash e Sofer, 1996).

O problema de otimização pode conter um único critério, no qual o objetivo de projeto é minimizar ou maximizar somente uma função objetivo. Nesta situação o ponto ótimo é simplesmente um máximo ou mínimo. Por outro lado, o problema pode apresentar multicritérios ou multiobjetivos, no qual o objetivo é minimizar ou otimizar mais de uma função objetivo simultaneamente. Nesta situação todas as funções objetivas são consideradas para encontrar a solução ótima.

5.2 OTIMIZAÇÃO GLOBAL E LOCAL

O conceito de otimização pode ser definido como um processo de busca da melhor solução dentro de um conjunto de possíveis soluções. A solução de um problema de otimização é caracterizada localmente e globalmente da seguinte maneira:

Seja $f: \mathcal{R}^n \rightarrow \mathcal{R}$ e considerando um problema para minimizar $f(x)$, $x \in S$. Se $x^* \in S$ e se existe uma vizinhança de x^* contida em S , denotada por $V(x^*)$, tal que $\forall x \in V(x^*), f(x) \geq f(x^*)$, x^* é chamado de mínimo local de f . Da mesma maneira, um ponto $x^* \in S$ é a solução ótima global de f , ou solução do problema se $\forall x \in S, f(x) \geq f(x^*)$ (Bez, 2005).

Algoritmos com característica de conseguir obter uma solução ótima a partir de um ponto qualquer do espaço de busca é considerado um algoritmo global. Por sua vez, algoritmos locais estão mais dependentes de configurações iniciais ou pontos de partida, pois tendem a seguir superfícies de funções e, portanto atingirem pontos estacionários a partir dos quais não conseguem mais melhorar a solução. Logo, algoritmos locais são menos robustos que os algoritmos globais. A figura 12 mostra o comportamento de algoritmos locais em relação aos pontos iniciais x_0 .

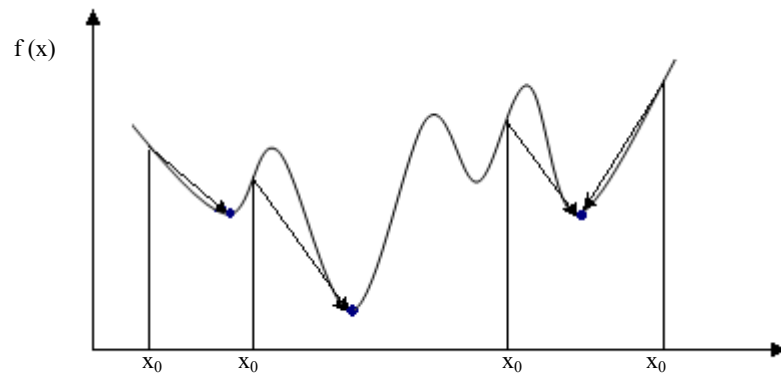


Figura 12 – Algoritmo de busca local (adaptada de Oliveira, 2001).

O algoritmo global é classificado em determinístico ou estocástico. Quando é dada uma configuração inicial ao algoritmo determinístico, ele sempre chega na mesma configuração final. Enquanto o algoritmo estocástico, os passos não podem ser previstos a partir de uma configuração inicial.

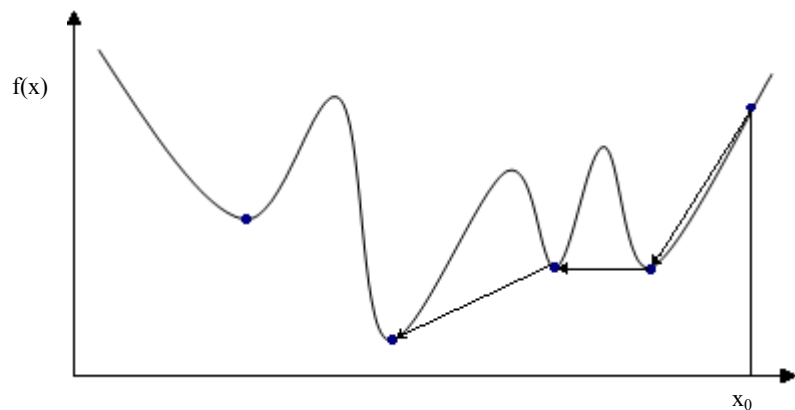


Figura 13 – Algoritmo global determinístico (adaptada de Oliveira, 2001).

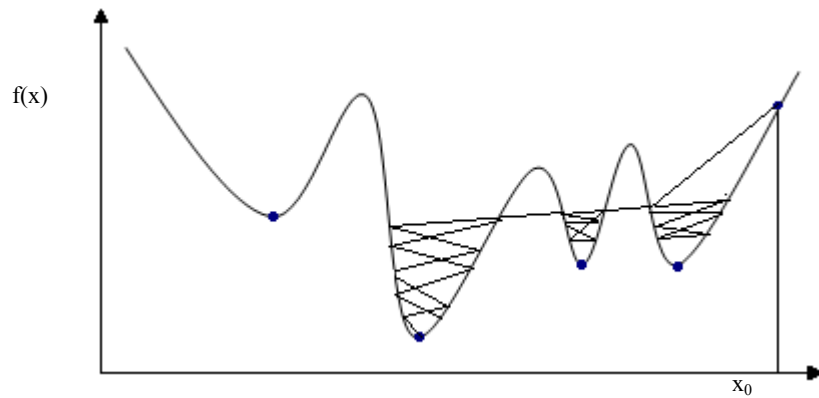


Figura 14 – Algoritmo global estocástico (adaptada de Oliveira, 2001).

5.3 MÉTODOS PARA SOLUÇÃO DE PROBLEMAS DE OTIMIZAÇÃO

Os métodos para a solução de problemas de otimização estão divididos em três categorias: os métodos baseados no cálculo (*Deterministic Optimization*), métodos estocásticos (*Random Strategies*) e métodos enumerativos (*Enumerative Techniques*) (Carson e Maria, 1997).

No método baseado no cálculo há os métodos indiretos (Métodos Seqüenciais) e os métodos diretos (Programação linear e outros). Quanto ao número de variáveis, os métodos determinísticos não-lineares classificam-se da seguinte forma: Métodos de busca para problemas com uma variável e métodos de busca para problemas com multi-variáveis. Nos métodos enumerativos inclui-se a programação dinâmica, este método é muito utilizado para processo que se estende por vários períodos de tempo (Montevecchi, 2006). Já nos métodos estocásticos encontram-se os métodos de ordem zero, aqueles que não precisam de derivadas (Rao, 1995).

5.3.1 Método de Busca para Problemas com Uma Variável

O método de busca para problemas com apenas uma variável consiste em examinar soluções simultâneas ou seqüenciais sobre todo domínio da região factível para determinar qual é o ponto ótimo. Este método provém informações sobre a região na qual o ponto ótimo

está alocado. Exemplos desse método são: intervalos iguais, razão áurea e método Fibonacci (Castro, 2003).

5.3.2 Método de Busca para Problemas com Multi-Variáveis

Os métodos de busca com multi-variáveis classificam-se em relação ao tipo de informação que eles necessitam:

- Método de busca direta: Necessitam apenas do valor da função objetivo
- Métodos do gradiente: É necessário o valor da função objetivo e o valor das derivadas de primeira ordem.
- Método de Newton: Necessita-se de informações das derivadas de segunda ordem.

Um exemplo pra o método de busca com multi-variáveis é o *Steepest Descent* (quando se quer obter a minimização) ou *Steepest Ascent* (maximização). Este método necessita do conhecimento do gradiente da função (Castro, 2003).

5.3.3 Métodos Estocásticos e Otimização Robusta

Os métodos estocásticos fazem parte de uma classe de métodos baseados em mecanismo probabilísticos. Estes, ao contrário dos métodos determinísticos, não necessitam de características como continuidade e diferenciabilidade. Por requererem um grande número de análises do problema, com o objetivo de explorar devidamente todas as regiões do universo de busca em que está contida a solução ótima, estas técnicas tornaram-se mais populares com a evolução computacional.

Dependendo da natureza das equações no problema de otimização, o mesmo pode envolver a presença de variáveis aleatórias, seja nas variáveis de decisão, seja nos seus parâmetros, tornando-se um problema de otimização estocástica.

Quando a variância da função objetivo é minimizada, temos um problema de otimização robusta, ou seja, alterações aleatórias nas variáveis e/ou parâmetros do problema alteram pouco a função objetivo desejada. A análise da variação da variáveis pode ser usada para reduzir o número de variáveis a serem consideradas como aleatórias, simplificando a obtenção da função objetivo variância. Além disso, a análise da variação das variáveis também pode ser usada para investigar se é significativo, para um dado problema, a inclusão da variância como uma função objetivo a mais. Assim, se a variância se comporta de modo uniforme ou

aproximadamente constante ao longo da região viável, sua inclusão como uma função objetivo adicional é desnecessária, simplificando o problema de otimização robusta.

➤ **Análise de Sensibilidade**

Na construção do modelo de programação linear ou não linear são incluídos dados cujos valores dependem do mercado e do processo usado na elaboração dos produtos. Esses dados podem sofrer alterações com o tempo (como por exemplo os preços da matéria-prima e combustível) ou com a inclusão de novas informações. É importante pesquisar a estabilidade da solução adotada (Silva *et al*, 1998).

A alteração de parâmetros e variáveis em um problema e analisar essas modificações é denominada de Análise de Sensibilidade. Seja o problema de programação linear na Equação (14):

$$\begin{aligned} \text{Min } f(x) &= m_1x_1 + m_2x_2 + \dots + m_nx_n \\ \text{s.a. } \left\{ \begin{array}{l} l_{11}x_1 + l_{12}x_2 + \dots + l_{1p}x_p \leq K_1 \\ l_{21}x_1 + l_{22}x_2 + \dots + l_{2p}x_p \geq K_2 \\ M \\ l_{q1}x_1 + l_{q2}x_2 \dots + l_{qp}x_p \leq K_q \end{array} \right. \end{aligned} \quad (14)$$

Após o cálculo da solução ótima para x_1, x_2, \dots, x_n , A análise de sensibilidade será realizada alterando os coeficientes l_{ij} e m_i , as constantes K_i e finalmente as variáveis x_i . Com as alterações feitas, é possível comparar o novo resultado com a solução ótima, quando os coeficientes e constantes são modificados. E também verificar quais variáveis alteram sensivelmente a função $f(x)$.

Neste trabalho a análise de sensibilidade foi necessária para verificar a variação dos pontos ótimos e funções objetivo do modelo de otimização quando o preço de um dos combustíveis foi variado.

5.4 ALGORITMOS DE OTIMIZAÇÃO

A escolha de dois algoritmos de otimização, para calcular as soluções ótimas do problema a ser otimizado, baseou-se nas características distintas entre eles. A programação seqüencial quadrática é um algoritmo de busca local, enquanto o algoritmo genético de busca global. Com os resultados obtidos através dessas duas técnicas, será possível estabelecer uma comparação e verificar qual delas é mais viável ao problema.

5.4.1 Algoritmo Genético

O algoritmo genético (*Genetic Algorithm* - GA) foi descrito, originalmente, por Holland em 1975 com o intuito de reproduzir e estudar o processo adaptativo dos sistemas naturais. O GA é um método de busca global estocástico que imita a evolução biológica natural. Este método trabalha numa população de soluções potenciais aplicando o princípio de sobrevivência dos mais adaptados a produzir melhores aproximações para uma solução (Satakshi, 2005).

O princípio de sobrevivência é imitado na construção de algoritmos computacionais que busca uma melhor solução para um determinado problema, através da evolução de populações codificadas por meio de cromossomos artificiais. Os cromossomos são constituídos por “genes”, nos quais estão codificados os parâmetros do problema a ser otimizado.

Os cromossomos artificiais representam possíveis soluções do espaço de busca do problema e são submetidos a um processo evolucionário que envolve avaliação, seleção, recombinação e mutação. Após vários ciclos de evolução a população deverá conter indivíduos mais aptos, ou seja, seus códigos genéticos contêm melhores soluções para o problema.

A avaliação dos indivíduos é realizada através da medida de seu “*fitness*”. O “*fitness*” de um membro da população é a medida de quão bom ou útil é uma particular solução codificada em seu código genético. Na otimização, o “*fitness*” é frequentemente o valor de uma função objetivo para determinados parâmetros ou pode ser a solução para um problema linear ou não-linear (Garrard e Fraga, 1998).

Os operadores de mutação e recombinação (ou *crossover*) são responsáveis pelas modificações dos indivíduos. O primeiro método baseia-se na modificação de genes de um indivíduo, enquanto a recombinação relaciona-se com o cruzamento da carga genética de dois indivíduos. A figura 15 exemplifica casos simples de recombinação e mutação.

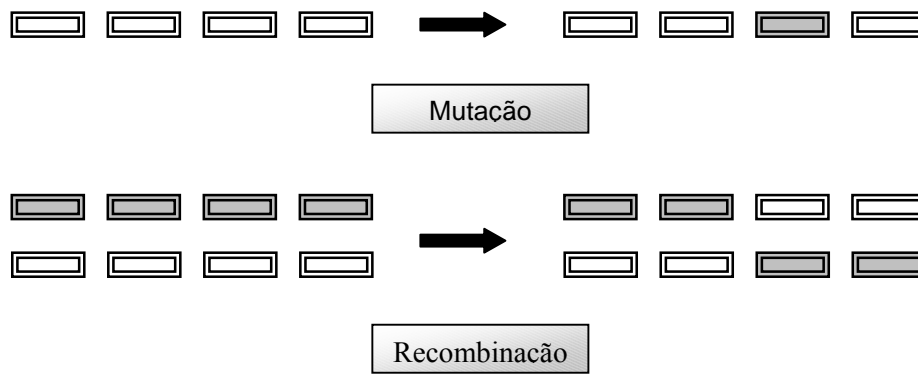


Figura 15 – Representação ilustrativa da mutação e recombinação

Os operadores genéticos são definidos como: mutação uniforme (*uniform mutation*), mutação não uniforme (*non-uniform mutation*), mutação não uniforme múltipla (*multi-non-uniform*), mutação limitada (*boundary mutation*), recombinação simples (*simple crossover*), recombinação aritmética (*arithmetic crossover*), e recombinação heurística (*heuristic crossover*), a forma como esses operadores trabalham foi apresentada em Houck *et al.*(1995) e será também detalhada neste trabalho.

Seja \bar{X} , \bar{Y} vetores reais de m dimensões denominados como indivíduos (pais) de uma população. E também, a_i e b_i o menor e maior valor estabelecido para cada variável i .

Mutação uniforme: Seleciona-se uma variável j , e iguala a um número randômico uniforme $U(a_i, b_i)$:

$$x_i' = \begin{cases} U(a_i, b_i), & \text{if } i=j \\ x_i, & \text{if } i \neq j \end{cases} \quad (15)$$

Mutação não uniforme: Seleciona-se uma variável j , e iguala a um número randômico não uniforme:

$$x_i' = \begin{cases} x_i + (b_i - x_i)f(G), & \text{if } r_1 < 0,5 \\ x_i - (x_i - a_i)f(G), & \text{if } r_1 \geq 0,5 \end{cases} \quad (16)$$

Onde:

$$f(G) = (r_2(1 - \frac{G}{G_{\max}}))^b$$

r_1, r_2 = um número randômico uniforme entre (0,1)

G = geração presente, atual

G_{\max} = o número máximo de gerações

b = um parâmetro de forma

Mutação não uniforme múltipla: Aplica o operador não uniforme a todas as variáveis de \bar{X} .

Mutação limitada: Selecciona-se uma variável j , e iguala a seu limite inferior e superior, onde $r = U(0,1)$:

$$x'_i = \begin{cases} a_i, & \text{if } i = j, r_1 < 0,5 \\ b_i, & \text{if } i = j, r_1 \geq 0,5 \end{cases} \quad (17)$$

Recombinação simples: Gera um número randômico simples r de uma distribuição matemática uniforme de um até m e cria dois novos indivíduos (\bar{X}' , \bar{Y}') de acordo com a equação (18) e (19).

$$x'_i = \begin{cases} x_i, & \text{if } i < r \\ y_i, & \text{if } i \geq r \end{cases} \quad (18)$$

$$y'_i = \begin{cases} y_i, & \text{if } i < r \\ x_i, & \text{if } i \geq r \end{cases} \quad (19)$$

Recombinação aritmética: Produz duas combinações complementares linear de pais, onde $r = U(0,1)$:

$$\bar{X}' = r\bar{X} + (1-r)\bar{Y} \quad (20)$$

$$\bar{Y}' = (1-r)\bar{X} + r\bar{Y} \quad (21)$$

Recombinação heurística: Produz uma extrapolação linear de dois indivíduos. Este operador é o único que utiliza informação do “*fitness*”. Um novo indivíduo é criado usando a equação (22), onde $r = U(0,1)$ e \bar{X} é melhor que \bar{Y} em termos de “*fitness*”. Se \bar{X}' é inviável, ou seja, a viabilidade é igual a zero, como apresentada na equação (24), então se gera um número randômico r e cria uma nova solução usando a equação (22), senão finaliza.

$$\bar{X}' = \bar{X} + r(\bar{X} - \bar{Y}) \quad (22)$$

$$\bar{Y}' = \bar{X} \quad (23)$$

$$\text{Viabilidade} = \begin{cases} 1, & \text{se } x'_i \geq a_i, x'_i \leq b_i \quad \forall i \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (24)$$

Na maioria dos problemas de otimização há restrições, como neste trabalho, e o GA precisa satisfazê-las. Segundo Smith e Coit (1995), há uma variedade de métodos para trabalhar com as restrições como: modificar os operadores genéticos, funções de penalização, entre outros.

As funções de penalização são as mais empregadas na literatura para resolver um problema de otimização sujeito à restrições, por meio do GA. Uma forma para penalizar soluções inexecutáveis é aplicar uma penalidade constante (Smith e Coit, 1995). Assim, a função objetivo penalizada adquire o valor da função objetivo não penalizada, adicionando a penalidade para os casos de problemas de minimização. Logo, a função objetivo penalizada para o problema de minimização com m restrições é:

$$f_{\text{penalizada}}(x) = f(x) + \sum_{i=1}^m C_i \delta_i \quad (25)$$

Onde:

$f_{\text{penalizada}}$ = função objetivo penalizada

$f(x)$ = função objetivo

$\delta = 1$, se a restrição i-ésima for violada.

$\delta = 0$, se a restrição i-ésima for satisfeita.

C_i é o coeficiente de penalização imposto para violação da i-ésima restrição e pode ter valores dependendo do algoritmo utilizado.

5.4.2 Programação Seqüencial Quadrática

A programação seqüencial quadrática (*Sequential Quadratic Programming* - SQP) é um método de busca local e tem como idéia principal obter uma direção de busca através da solução de um problema quadrático. O problema contém função objetiva quadrática e restrições lineares. Este método é considerado a generalização do método de Newton para minimização irrestrita (Nash e Sofer, 1996).

Aplica-se o método de Newton para a correspondente condição ótima, a Lagrangiana para o problema a ser otimizado é obtida como (Nash e Sofer, 1996):

$$L(x,\lambda)=f(x)-\lambda^T g(x) \quad (26)$$

Sendo a primeira condição ótima:

$$\nabla L(x,\lambda)=0 \quad (27)$$

Logo, a fórmula para o método de Newton fica:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{x}_{k+1} \\ \lambda_{k+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{x}_k \\ \lambda_k \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mathbf{p}_k \\ \mathbf{v}_k \end{pmatrix} \quad (28)$$

Onde \mathbf{p}_k e \mathbf{v}_k são obtidos como a solução para o sistema linear apresentado na Equação (29):

$$\nabla^2 L(\mathbf{x}_k, \lambda_k) \begin{pmatrix} \mathbf{p}_k \\ \mathbf{v}_k \end{pmatrix} = -\nabla L(\mathbf{x}_k, \lambda_k) \quad (29)$$

Este sistema linear tem a forma representada na Equação (30):

$$\begin{pmatrix} \nabla_{xx}^2 L(\mathbf{x}_k, \lambda_k) & -\nabla \mathbf{g}(\mathbf{x}_k) \\ -\nabla \mathbf{g}(\mathbf{x}_k)^T & \mathbf{0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{p}_k \\ \mathbf{v}_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \nabla_x L(\mathbf{x}_k, \lambda_k) \\ \mathbf{g}(\mathbf{x}_k) \end{pmatrix} \quad (30)$$

Estas fórmulas são usadas no método para otimização restrita. Este sistema de equações representa a condição ótima de primeira ordem para o problema de otimização:

$$\begin{aligned} \text{Min} \quad & \frac{1}{2} \mathbf{p}^T [\nabla_{xx}^2 L(\mathbf{x}_k, \lambda_k)] \mathbf{p} + \mathbf{p}^T [\nabla_x L(\mathbf{x}_k, \lambda_k)] \\ \text{S.A.} \quad & [\nabla \mathbf{g}(\mathbf{x}_k)]^T \mathbf{p} + \mathbf{g}(\mathbf{x}_k) = 0 \end{aligned} \quad (31)$$

Com \mathbf{v}_k sendo o vetor de multiplicação Lagrangiano. Este problema de otimização é quadrático, onde a função quadrática é uma aproximação da série de Taylor para a Lagrangiana em $(\mathbf{x}_k, \lambda_k)$, e as restrições são aproximações lineares para $\mathbf{g}(\mathbf{x}_k + \mathbf{p}) = 0$. No método SQP, para cada iteração um problema quadrático é resolvido para obter $(\mathbf{p}_k, \mathbf{v}_k)$, o qual é utilizado para atualizar $(\mathbf{x}_k, \lambda_k)$, e o processo repete a um novo ponto (Nash e Sofer, 1996).

5.5 MÉTODOS DE DECISÃO PARA OTIMIZAÇÃO DE MULTI-OBJETIVOS

Quando um problema de otimização contém mais de uma função objetivo, deve-se estabelecer o grau de importância para cada uma delas. Para isso, é necessário um conjunto de informações sobre a importância das funções objetivos no processo a ser otimizado. Atualmente, muitos métodos foram desenvolvidos para serem usados de forma iterativa, para fornecer o maior número de informações possíveis. O problema de otimização de múltiplos objetivos pode ser escrito (Gupta e Sivakumar, 2002) como a Equação (32):

$$\begin{aligned} \text{Mini } f(x) &= [f_1(x), f_2(x), \dots, f_M(x)] \\ \text{S.A. } \begin{cases} g_i(x) \leq 0 & \text{para } i=1, \dots, I \\ h_j(x) = 0 & \text{para } j=1, \dots, J \\ x \in S \end{cases} \end{aligned} \quad (32)$$

Onde $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ são as variáveis, $f_1(x), f_2(x), \dots, f_M(x)$ as funções objetivo. Neste trabalho são propostos três métodos para decisão dos pesos de cada função objetivo: Método de ponderação dos objetivos, método do critério global, método de análise hierárquica.

5.5.1 Método de Ponderação dos Objetivos

O método de ponderação dos objetivos é um dos métodos mais populares para otimização multi-critérios. As funções objetivo são somadas e cada função apresenta um coeficiente, há conversão da função $f(x)$ de vetor para escalar (Kusiak, 1999).

$$f(x) = \sum_{i=1}^k w_i f_i(x) \quad (33)$$

Onde:

w_i = importância ou peso da função objetivo i .

Assume que:

$$\sum_{i=1}^k w_i = 1 \quad (34)$$

Quando não estão expressas na mesma unidade as funções objetivo, estas precisam ser multiplicada por uma constante c_i .

$$f(x) = \sum_{i=1}^k w_i f_i(x) c_i \quad (35)$$

Onde:

$$c_i = \frac{1}{f_i^0}$$

f_i^0 = o valor mínimo da função objetivo i encontrado separadamente.

5.5.2 Método do Critério Global

Neste método, a solução ótima é um vetor de variáveis de decisão que minimiza algum critério global. A função que descreve este critério global tem como forma mais comum:

$$f(x) = \sum_{i=1}^k \left(\frac{f_i^0 - f_i(x)}{f_i^0} \right)^s \quad (36)$$

Para esta equação foi proposto $s = 1$ e $s = 2$, mas outros valores podem ser utilizados (Oliveira, 2005). A solução obtida após a minimização da equação (35) diferirá significativamente de acordo com os valores escolhidos para s . Desse modo, o problema é determinar qual s apresentará as soluções mais satisfatórias.

Muitos autores tem obtido resultados melhores para $s = 2$, neste trabalho também será aplicado este valor.

5.5.3 Método de Análise Hierárquica

O método de análise hierárquica (*Analytic Hierarchy Process - AHP*) foi desenvolvido por Thomas L. Saaty, na Universidade da Pensilvânia, tendo suas origens em 1971. De acordo com Saaty (1991), o método AHP reflete o que parece ser um método natural de funcionamento da mente humana que ao defrontar-se com um grande número de elementos, controláveis ou não, que abrangem uma situação complexa, agrega-os a grupos, segundo propriedades comuns. O modelo dessa função cerebral permite uma repetição do processo, gerando, baseado nas propriedades comuns de identificação com os elementos, um novo nível no sistema.

Por sua vez, esses elementos podem ser agrupados segundo um outro conjunto de propriedades, gerando os elementos de um novo nível “mais elevado”, até atingir um único elemento máximo que muitas vezes pode ser identificado como o objetivo do processo decisório (Saaty, 1991)

O método AHP hierarquiza os objetivos por meio de comparações paritárias. Após dividir o problema em níveis hierárquicos, determina de forma clara e por meio da síntese dos valores dos agentes de decisão, uma medida global para cada uma das alternativas, priorizando-as ou classificando-as ao finalizar o método. Na Figura 16 há um exemplo da divisão do problema em níveis hierárquicos, para um caso de três critérios e três alternativas

Para a aplicação do AHP é necessário incluir e medir todos os fatores importantes, qualitativa e quantitativamente mensuráveis, sejam eles tangíveis ou intangíveis. Considera-se, também, as diferenças e os conflitos de opiniões como nos casos da vida real (Pamplona, 1999)

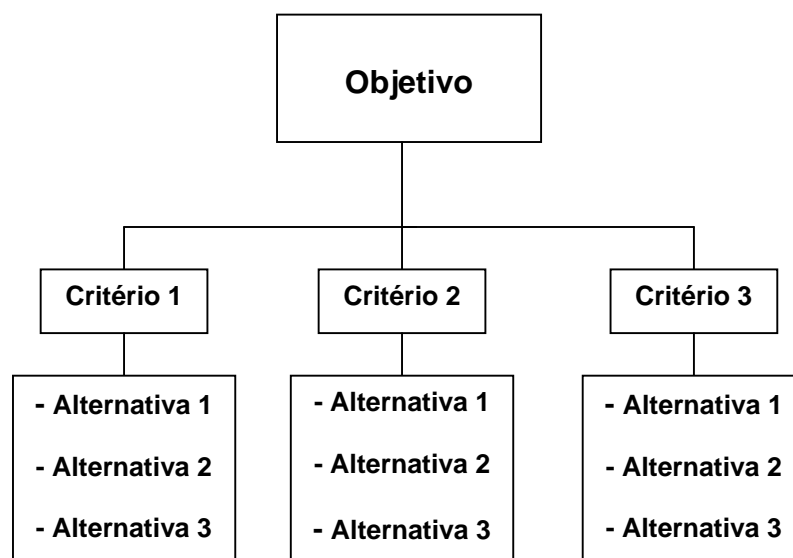


Figura 16 – Ilustração de um problema dividido em critérios e alternativas

➤ **O método passo a passo**

Neste capítulo será demonstrada os passos do método AHP de uma forma literal, no capítulo 6 apresentará valores numéricos, já com a aplicação no problema de otimização da produção de cimento.

Passo 1: Determinação dos critérios (C_1, C_2, \dots, C_N) e das alternativas (A_1, A_2, \dots, A_M). Comparar as alternativas par a par para cada critério estabelecido, contruindo assim uma matriz de decisão quadrada.

A comparação par a par das alternativas é realizada utilizando uma escala própria, que varia de 1 a 9. Saaty (1991) propôs essa, denominada de Escala Fundamental, como mostrada na Tabela 21. A matriz de preferência por critério é apresentada na Tabela 22.

Tabela 21 – Escala fundamental de Saaty

ESCALA FUNDAMENTAL DE SAATY		
Intensidade de Importância	Definição	Explicação
1	Mesma importância	As duas atividades contribuem igualmente para o objetivo
3	Importância pequena de uma sobre a outra	A experiência e o julgamento favorecem levemente uma atividade em relação à outra
5	Importância grande ou essencial	A experiência e o julgamento favorecem fortemente uma atividade em relação à outra
7	Importância muito grande ou demonstrada	Uma atividade é muito fortemente favorecida em relação a outra, sua dominação de importância é demonstrada na prática
9	Importância absoluta	A evidência favorece uma atividade em relação à outra com o mais alto grau de certeza
2, 4, 6, 8	Valores intermediários	Quando se procura uma condição de compromisso entre duas definições

Fonte: (Saaty, 1991)

Tabela 22 – Matriz de preferência para o critério C_1

	A_1	A_2	...	A_M
A_1	1	a_{12}		a_{1M}
A_2	$a_{21} = 1/a_{12}$	1		a_{2M}
...				...
A_M	$a_{M1} = 1/a_{1M}$	$a_{M2} = 1/a_{2M}$		1

Sendo a_{ij} o valor selecionado da escala fundamental de Saaty (Tabela 21). Para formação das matrizes de preferência, há uma regra: Se $a_{ij} = \alpha$, então $a_{ji} = 1/\alpha$. Para $i = 1, 2, \dots, M$.

Passo 2: Normalização da matriz, divide cada elemento da matriz pelo somatório da coluna a qual pertence.

Tabela 23 – Normalização da matriz preferência

	A_1	A_2	...	A_M
A_1	$1 / \sum_{i=1}^M a_{i1}$	$a_{12} / \sum_{i=1}^M a_{i2}$		$a_{1M} / \sum_{i=1}^M a_{iM}$
A_2	$a_{21} = (1/a_{12}) / \sum_{i=1}^M a_{i1}$	$1 / \sum_{i=1}^M a_{i2}$		$a_{2M} / \sum_{i=1}^M a_{iM}$
...				...
A_M	$a_{M1} = (1/a_{1M}) / \sum_{i=1}^M a_{i1}$	$a_{M2} = (1/a_{2M}) / \sum_{i=1}^M a_{i2}$		$1 / \sum_{i=1}^M a_{iM}$

Passo 3: Converter as frações em números decimais e obter a média de cada linha da matriz normalizada. O resultado será um vetor representando um dado critério.

Tabela 24 – Obtenção da média do critério C_1

	A_1	A_2	...	A_M	Média
A_1	$1 / \sum_{i=1}^M a_{i1}$	$a_{12} / \sum_{i=1}^M a_{i2}$		$a_{1M} / \sum_{i=1}^M a_{iM}$	$\sum_{i=1}^M a_{1i} / M$
A_2	$a_{21} = (1/a_{12}) / \sum_{i=1}^M a_{i1}$	$1 / \sum_{i=1}^M a_{i2}$		$a_{2M} / \sum_{i=1}^M a_{iM}$	$\sum_{i=1}^M a_{2i} / M$
...			
A_M	$a_{M1} = (1/a_{1M}) / \sum_{i=1}^M a_{i1}$	$a_{M2} = (1/a_{2M}) / \sum_{i=1}^M a_{i2}$		$1 / \sum_{i=1}^M a_{iM}$	$\sum_{i=1}^M a_{Mi} / M$

Será chamado de b_{ij} e c_{ij} os valores selecionados da escala fundamental de Saaty para a formação das matrizes de preferência do critério C_2 e C_N , e repete-se os passos 2 e 3 para obter a média das preferências de cada critério.

Passo 4: Construção da matriz de preferências, com os vetores encontrados na etapa anterior para cada critério, deve-se construir a matriz de preferência. As linhas constituirão as alternativas e as colunas os critérios.

Tabela 25 – Matriz de preferências

	C_1	C_2	...	C_N
A_1	$\sum_{i=1}^M a_{1i} / M$	$\sum_{i=1}^M b_{1i} / M$		$\sum_{i=1}^M n_{1i} / M$
A_2	$\sum_{i=1}^M a_{2i} / M$	$\sum_{i=1}^M b_{2i} / M$		$\sum_{i=1}^M n_{2i} / M$
...
A_M	$\sum_{i=1}^M a_{Mi} / M$	$\sum_{i=1}^M b_{Mi} / M$		$\sum_{i=1}^M n_{Mi} / M$

Passo 5: Construção da matriz de comparação dos critérios, repetindo as etapas 2 e 3 para a classificação par a par, sendo d_{ij} o valor selecionado da escala de Saaty. O resultado será um vetor que contém a média das preferências de cada critério.

Tabela 26 – Obtenção da média das preferências de cada critério

	C_1	C_2	...	C_N	Média
C_1	$1 / \sum_{i=1}^N d_{i1}$	$a_{12} / \sum_{i=1}^N d_{i2}$		$a_{1N} / \sum_{i=1}^N d_{iN}$	$\sum_{i=1}^N d_{1i} / N$
C_2	$a_{21} = (1/a_{12}) / \sum_{i=1}^N d_{i1}$	$1 / \sum_{i=1}^N d_{i2}$		$a_{2N} / \sum_{i=1}^N d_{iN}$	$\sum_{i=1}^N d_{2i} / N$
...			
C_N	$a_{N1} = (1/a_{1N}) / \sum_{i=1}^N d_{i1}$	$a_{N2} = (1/a_{2N}) / \sum_{i=1}^N d_{i2}$		$1 / \sum_{i=1}^N d_{iN}$	$\sum_{i=1}^N d_{Ni} / N$

Passo 6: Obtenção do resultado multiplicando a matriz obtida na etapa 4 pelo vetor obtido na etapa 5. O resultado será a quantificação final de cada alternativa.

$$\begin{bmatrix}
 \sum_{i=1}^M a_{1i} / M & \sum_{i=1}^M b_{1i} / M & L & \sum_{i=1}^M n_{1i} / M \\
 \sum_{i=1}^M a_{2i} / M & \sum_{i=1}^M b_{2i} / M & L & \sum_{i=1}^M n_{2i} / M \\
 M & M & & M \\
 \sum_{i=1}^M a_{Mi} / M & \sum_{i=1}^M b_{Mi} / M & L & \sum_{i=1}^M n_{Mi} / M
 \end{bmatrix}_{M \times N} \times \begin{bmatrix}
 \sum_{i=1}^N d_{1i} / N \\
 \sum_{i=1}^N d_{2i} / N \\
 M \\
 \sum_{i=1}^N d_{Ni} / N
 \end{bmatrix}_{N \times 1} \quad (37)$$

Capítulo 6

OTIMIZAÇÃO NA PRODUÇÃO DE CIMENTO: MODELAGEM E RESULTADOS

O modelo matemático de otimização é constituído de três funções objetivo (custo, variância do custo e emissão de SO_2) sujeito a restrições. A escolha da função custo é devido à importância que os custos têm dentro de uma empresa.

Já a função variância do custo tem a finalidade de diminuir a variabilidade em torno do ponto ótimo, tornando a função custo robusta. Assim, se houver variações da quantidade de matéria-prima, combustível e mineralizador, a função custo não terá significativas alterações.

Por último, a função relacionada ao impacto ambiental, a emissão de dióxido de enxofre. Existem outras emissões relacionadas a produção de cimento, mas neste trabalho foi considerada apenas a emissão de SO_2 , pois há maior facilidade em obter as taxas de emissões deste gás.

A variância da função objetivo emissão de SO_2 não foi tratada neste trabalho, pois a variabilidade desta função quando suas variáveis sofrem alterações é muito pequena, o desvio padrão calculado foi baixo, cerca de 20% do valor médio da função objetivo emissão de SO_2 . Podendo assim considerá-la robusta.

A ponderação das funções objetivo é determinada através das técnicas: Método de ponderação dos objetivos, método do critério global e análise hierárquica do processo. Desta forma, pode-se comparar os diferentes pontos ótimos encontrados em cada técnica.

Quanto às restrições, estas são referentes à composição de óxidos e álcalis no clínquer, aos módulos de controle (módulo de sílica, módulo de alumina, fator de saturação de cal), ao

consumo específico no interior do forno rotativo, à quantidade máxima do combustível pneu a ser introduzida e o mesmo para os mineralizadores.

Com as funções objetivo construídas, bem como as restrições, já é possível determinar os valores dos pontos ótimos e das funções objetivos através dos algoritmos de otimização: Programação sequencial quadrática e algoritmo genético.

Além da obtenção dos pontos ótimos e da comparação dos mesmos para os diferentes algoritmos de otimização aplicados, neste Capítulo foi comprovada a eficiência da função variância do custo, ou seja, a redução da variabilidade da função custo em torno do ponto ótimo.

E também, será analisado o comportamento do ponto ótimo quando o preço do combustível coque de petróleo é variado. Esta análise é importante devido as grandes alterações de preços do coque nos últimos anos.

6.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

6.1.1 Composição Química da Matéria-prima e Mineralizadores

Neste modelo de otimização as seguintes matérias-primas tradicionais foram selecionadas para produzir o clínquer: Calcário, argila, areia e minério de ferro. E os mineralizadores são o CaF_2 e CaSO_4 , a escolha destes foi explicada no Capítulo 2, item 2.5.

A composição química elementar dessas matérias-primas e dos mineralizadores estão na Tabela 27 e 28 estão apresentadas as composições:

Tabela 27 – Composição das matérias-primas

Componente	Calcário (%)	Argila (%)	Areia (%)	Minério de Ferro (%)
CaO	53,36	10,85	5,41	0,06
SiO ₂	0,61	58,86	83,67	4,4
Al ₂ O ₃	0,15	17,11	4,65	2,71
Fe ₂ O ₃	0,17	4,20	0,95	89,87
MgO	1,47	1,66	0,93	0,06
Na ₂ O	0,17	2,83	1,70	2,30
K ₂ O	0,08	2,30	3,27	0,05
SO ₃	0,04	0,07	-	0,27
TiO ₂	0,2	0,57	0,22	11,50
P ₂ O ₅	0,245	-	0,09	0,05

Fonte: Tsivilis *et al.* (2002), Mahasneh e Shawabkeh (2005), Adomavicius *et al.* (2005), Kuronov (2003)

Tabela 28 – Composição química dos mineralizadores

Componente	CaSO₄ (%)	CaF₂ (%)
CaO	32,94	13,43
SiO ₂	1,41	18,80
Al ₂ O ₃	0,09	-
Fe ₂ O ₃	-	-
MgO	0,70	-
SO ₃	43,86	-
K ₂ O	-	-
Na ₂ O	-	-

Fonte: Puertas *et al.* (1996)

6.1.2 Composição Química dos Combustíveis

Os combustíveis utilizados para o desenvolvimento do modelo matemático foram: carvão mineral, coque de petróleo e o combustível alternativo pneu usado. O carvão mineral e o coque de petróleo foram escolhidos, pois têm um alto poder calorífico e preços viáveis às empresas. O pneu usado vem sendo muito utilizado pelas indústrias cimenteiras como combustível alternativo, pois contém um alto poder calorífico, e um baixo teor de enxofre. Na Tabela 29 está a composição de cada combustível, bem como seus respectivos poderes caloríficos.

Tabela 29 – Composição química dos combustíveis e poder calorífico inferior

Componente	Carvão Mineral (%)	Coque de Petróleo (%)	Pneu Usado (%)
C	65,3	87	72,15
H ₂	4,9	3,8	6,74
N ₂	1,2	1,5	0,36
O ₂	7,7	1,7	9,67
S	2	3	1,23
Cinzas	15,5	0,5	8,74
CaO	9,6*	-	10,64*
SiO ₂	26*	-	22*
Al ₂ O ₃	11*	-	9,09*
Fe ₂ O ₃	34*	-	1,45*
MgO	0,68*	-	1,35*
SO ₃	6,9*	-	15,38*
K ₂ O	1,5*	-	0,92*
Na ₂ O	0,28*	-	1,10*
Poder Calorífico Inferior (kJ/kg)	27670	36425	32100

Fonte: Lawrence e Joseph (2006), Salomon (2002), Kaplan e Nedder (2001)

* Porcentual nas cinzas

6.1.3 Composição Química do Clínquer

A composição química elementar do clínquer, tanto para os óxidos como para os álcalis, está representada na Tabela 30.

Tabela 30 - Composição química mineralógica do clínquer

Componente	Porcentual (%)
SiO ₂	19-25
Al ₂ O ₃	2-9
CaO	62-67
Fe ₂ O ₃	1-5
MgO	< 6,5
SO ₃	0,2-2,07
K ₂ O + Na ₂ O	< 0,6

Fonte: CEMBUREAU (2000)

6.2 FUNÇÕES OBJETIVO

6.2.1 Função Custo

A função custo estará representada pelos custos das matérias-primas e combustíveis, e também pelo custo de energia elétrica consumida durante a moagem do cimento. Este último pode ser escrito em função da superfície específica do cimento, do módulo de sílica e também do custo da eletricidade (Tokyay, 1999). Conforme está na Equação (38)

$$E = ce \times A \exp^{(BS)} \quad (38)$$

Onde: $A = 5,76(MS) - 5,82$ e $B = -0,2(MS) + 0,98$

ce = custo da eletricidade cobrado pela concessionária de energia (US\$ 0,062544/MWh)

S = Superfície específica do cimento (4000 cm²/g)

MS = Módulo de sílica

Já para a determinação dos custos da matéria-prima, combustíveis e mineralizadores foi necessário pesquisar tanto em internet (nos sites das empresas fornecedoras de matéria-prima

e combustíveis) quanto em catálogos de empresas. Os preços médios e atuais dos mesmos foram: Areia (US\$ 0,87/ton), Calcário (US\$ 1,25/ton), Argila (US\$ 1,45/ton), Minério de Ferro (US\$ 10/ton) e para os combustíveis tradicionais: Carvão (US\$ 63,11/ton), Coque de Petróleo (US\$ 40/ton).

Como o pneu usado e os mineralizadores são obtidos na forma de resíduos industriais e atualmente eles não representam um custo à empresa que os aproveita. E também, a empresa que gera estes resíduos responsabilizam-se pelo transporte às indústrias cimenteiras. Logo, eles são uma receita à cimenteira, e neste modelo, os resíduos têm um preço simbólico de (US\$ -1/ton). A Equação (39) apresenta o cálculo dos custos da matéria-prima, combustíveis e mineralizadores.

$$C = \sum_{i=1}^n p_i \times (x_i) \quad (39)$$

Na Equação (39) “ p_i ” representa o preço médio da matéria-prima, combustível e mineralizador, e “ x_i ” a quantidade dos mesmos em kg/kg clínquer.

Dado que $x_1 = \text{Calcário}$, $x_2 = \text{Argila}$, $x_3 = \text{Areia}$, $x_4 = \text{Minério de Ferro}$, $x_5 = \text{Carvão}$, $x_6 = \text{Coque de Petróleo}$, $x_7 = \text{Pneu usado}$, $x_8 = \text{CaF}_2$, $x_9 = \text{CaSO}_4$. E somando a Equação (38) com a Equação (39) tem-se a função custo:

$$f_1(x) = 1,25x_1 + 1,45x_2 + 0,87x_3 + 10x_4 + 63,11x_5 + 40x_6 - 1x_7 - 1x_8 - 1x_9 + ce * \{(5,76(\text{MS}) - 5,82) * e^{(-0,2(\text{MS})+0,98)*S}\} \quad (40)$$

Onde:

$$\text{MS} = \frac{0,61x_1 + 58,86x_2 + 83,67x_3 + 4,4x_4 + 4,03x_5 + 1,97x_7 + 18,80x_8 + 1,41x_9}{0,32x_1 + 21,31x_2 + 5,6x_3 + 92,58x_4 + 6,975x_5 + 0,9207x_7 + 0,09x_9}$$

6.2.2 Função Variância do Custo

Para obter a função variância do custo foi primeiramente calculada o ponto ótimo desta função através da programação seqüencial quadrática (SQP). Depois realizou uma variação das variáveis ($x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8, x_9$), entre 0,005 a 1,45, com um incremento de 0,01. Variando uma variável por vez, enquanto isso as outras variáveis assumiam o valor obtido pelo SQP. Em seguida calculou-se o custo para cada variação, e para cada variável foi calculada a média dos custos e o desvio padrão. Segue a Tabela 31.

Tabela 31– Média dos custos e desvio padrão

Variável	Média dos Custos (US\$/ton clínquer)	Desvio Padrão (US\$/ton clínquer)
x ₁	7,03	0,44
x ₂	8,47	0,62
x ₃	5,64	0,62
x ₄	1,46	2,23
x ₅	44,11	20,68
x ₆	28,10	13,34
x ₇	7,40	0,29
x ₈	5,37	1,25
x ₉	7,17	0,41

Dos resultados, tem-se que as variáveis mais significativas na função custo são: x₄, x₅, x₆ (x₄ = Minério de Ferro, x₅ = Carvão, x₆ = Coque de Petróleo), pois estas apresentaram um maior desvio padrão da função custo. Conseqüentemente, a função variância do custo poderá ser escrita em função somente dessas variáveis. A seguir estão os passos para determinação da função mencionada.

Passo 1: Obtenção dos limites e amplitudes das variáveis significativas

Os limites são os valores máximos e mínimos das variáveis para que estejam dentro da região viável, atendem as restrições. Na Tabela 32 estão dispostos estes limites.

Passo 2: Obtenção das melhores combinações das variáveis

Uma combinação dos valores da Tabela 32 e também com os valores médios entre o limite inferior e superior de cada variável foi feita utilizando a ferramenta estatística DOE (*Design of Experiment*) do software MINITAB[®], esta ferramenta é responsável em gerar as melhores combinações possíveis dos fatores (variáveis). O resultado foi 27 combinações, observadas na Tabela 33 para as variáveis x₄, x₅, x₆.

Passo 3: Determinação da região próxima aos limites inferiores, superiores e pontos médios.

Para a determinação da região próxima aos limites inferiores, superiores e ao valor médio entre eles foi estimado 10% dos valores de amplitude calculado na Tabela 32 para subtrair e somar aos valores mencionados. Determinando assim, um valor máximo e mínimo a cada um deles. Enfatizando que os valores não podem ser negativos, pois representam quantidades (kg/kg clínquer). Então, para o limite inferior de x₅ será apenas somado 5% da amplitude calculada.

Tabela 32 – Limites das variáveis

	Limite Inferior (kg/kg clínquer)	Limite Superior (kg/kg clínquer)	Amplitude (kg/kg clínquer)
x₄	0,005	0,015	0,010
x₅	0	0,08	0,08
x₆	0,05	0,07	0,02

Passo 4: Cálculo da variância

Um distribuição uniforme (de 30 valores) para cada ponto de x_4 , x_5 , x_6 da Tabela 33 foi realizada, e a amplitude foi a diferença entre o valor máximo e mínimo apresentado na Tabela 34. Utilizou-se o software MINITAB[®] para a obtenção da distribuição uniforme.

Com a distribuição uniforme, cada combinação da Tabela 33 apresenta um conjunto de 30 valores, e foi calculado o custo de cada um dos 30 valores e posteriormente calculou a variância do custo para cada combinação, ressaltando que as outras variáveis (x_1 , x_2 , x_3 , x_7 , x_8 , x_9) assumiram os valores calculados pelo SQP. A variância obtida de cada combinação está presente na Tabela 35.

Tabela 33 – Resultado da combinação das variáveis significativas

	X₄ (kg/kg clínquer)	X₅ (kg/kg clínquer)	X₆ (kg/kg clínquer)		X₄ (kg/kg clínquer)	X₅ (kg/kg clínquer)	X₆ (kg/kg clínquer)
1	0,005	0,08	0,06	15	0,01	0	0,05
2	0,01	0,08	0,06	16	0,015	0	0,07
3	0,01	0	0,06	17	0,01	0	0,07
4	0,01	0,04	0,05	18	0,01	0,04	0,07
5	0,015	0	0,05	19	0,005	0	0,07
6	0,005	0,04	0,05	20	0,01	0,08	0,05
7	0,005	0	0,06	21	0,005	0,08	0,07
8	0,005	0,04	0,07	22	0,015	0,04	0,05
9	0,015	0	0,06	23	0,015	0,04	0,06
10	0,005	0	0,05	24	0,005	0,08	0,05
11	0,015	0,08	0,06	25	0,015	0,08	0,07
12	0,01	0,08	0,07	26	0,005	0,04	0,06
13	0,015	0,04	0,07	27	0,015	0,08	0,05
14	0,01	0,04	0,06				

Tabela 34 – Região próxima aos limites inferiores, superiores e pontos médios

	X₄ (kg/kg clínquer)		X₅ (kg/kg clínquer)		X₆ (kg/kg clínquer)	
	mínimo	máximo	mínimo	máximo	mínimo	máximo
Limite inferior	0,0045	0,0055	0	0,004	0,049	0,051
Médio	0,0095	0,0105	0,036	0,044	0,059	0,061
Limite superior	0,0145	0,0155	0,076	0,084	0,069	0,071

Passo 5: Obtenção da função variância do custo

Com os dados da Tabela 35, foi obtida uma regressão linear da variância calculada em função das variáveis x_4 , x_5 e x_6 . O coeficiente de correlação da regressão linear resultante foi de 0,90. Na Equação (41) tem-se a reta da regressão que será denominada de função variância do custo ($f_2(x)$).

$$f_2(x) = 0,007787 - 0,04841 \times (x_4) + 0,2476 \times (x_5) - 0,007642 \times (x_6) \quad (41)$$

Tabela 35 – Variância da função custo para as combinações das variáveis

	x_4 (kg/kg clínquer)	x_5 (kg/kg clínquer)	x_6 (kg/kg clínquer)	Variância (US\$/ton de clínquer)
1	0,005	0,08	0,06	0,0265255
2	0,01	0,08	0,06	0,0256397
3	0,01	0	0,06	0,0048276
4	0,01	0,04	0,05	0,0200821
5	0,015	0	0,05	0,0053275
6	0,005	0,04	0,05	0,0202623
7	0,005	0	0,06	0,0046511
8	0,005	0,04	0,07	0,0206149
9	0,015	0	0,06	0,00449668
10	0,005	0	0,05	0,0054143
11	0,015	0,08	0,06	0,0256526
12	0,01	0,08	0,07	0,0238858
13	0,015	0,04	0,07	0,0201146
14	0,01	0,04	0,06	0,0209212
15	0,01	0	0,05	0,0057153
16	0,015	0	0,07	0,0046554
17	0,01	0	0,07	0,0049684
18	0,01	0,04	0,07	0,0202551
19	0,005	0	0,07	0,0048674
20	0,01	0,08	0,05	0,0240084
21	0,005	0,08	0,07	0,0248188
22	0,015	0,04	0,05	0,0198839
23	0,015	0,04	0,06	0,0207627
24	0,005	0,08	0,05	0,0247884
25	0,015	0,08	0,07	0,023919
26	0,005	0,04	0,06	0,0212198
27	0,015	0,08	0,05	0,0239928

6.2.3 Função Emissão de SO₂

Conforme descrito no capítulo 2, a emissão de SO₂ está relacionada diretamente com a quantidade de sulfetos (como a pirita) e do enxofre orgânico presentes nas matérias-primas, pois a formação desse gás ocorre a uma baixa temperatura entre 400 a 600°C. Pode-se considerar que cerca de 15% dos sulfetos e enxofre orgânicos sofrem oxidação para formar SO₂, uma parcela desse SO₂ será absorvido durante a moagem do cru (Miller e Seebach, 2001).

Já o SO₂ gerado devido a quantidade de enxofre presente no combustível afeta muito pouco as emissões de SO₂. Cerca de 99% desse gás é absorvido na zona de calcinação, pela combinação com os álcalis e na zona de transição (Miller e Seebach, 2001).

Para determinar a função objetivo emissão de SO₂ será considerada a quantidade do sulfeto pirita (FeS₂) nas matérias-primas, por ser encontrado com maior frequência nas mesmas. E também o percentual de S nos combustíveis, tendo em conta que 1% do SO₂ formado pela queima do combustível será emitido do sistema.

Na Tabela 29 encontram-se os percentuais de S nos combustíveis, a seguir, na Tabela 36, estão os percentuais de pirita nas matérias-prima:

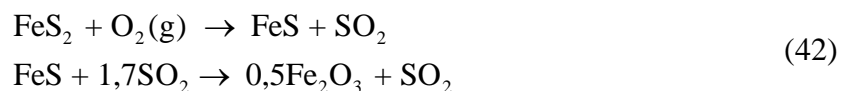
Tabela 36 – Percentual de pirita na matéria-prima

Matéria-Prima	FeS₂ (%)
Calcário	0,2
Argila	0,16
Areia	0
Minério de Ferro	0,67

Fonte: TFHRC (2007), PCA (2006)

O enxofre orgânico é raramente obtido nas matérias-primas, por isso neste trabalho seu percentual na areia, argila, minério de ferro e calcário será desprezada.

A formação de SO₂ através da oxidação da pirita também será importante para determinar a função objetivo mencionada, e está apresentada na Equação (42).



Já para calcular o SO₂ formado da matéria-prima, primeiramente obtém-se as quantidades de pirita nas matérias-primas através dos valores na Tabela 36:

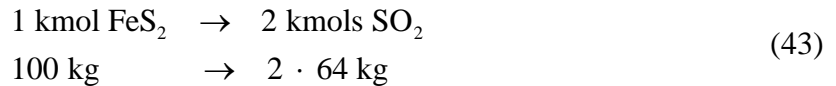
Calcário: $0,002 x_1$ (kg/kg clínquer)

Argila: $0,0016 x_2$ (kg/kg clínquer)

Areia: $0 x_3$ (kg/kg clínquer)

Minério de Ferro: $0,0067 x_4$ (kg/kg clínquer)

Pelo balanço estequiométrico da Equação (42) tem-se:



Desta forma, obtém-se a quantidade de SO_2 produzido das matérias-primas e que será emitido ao meio ambiente, como está descrito na Equação (44):

$$\text{SO}_{2(\text{emitido-MP})} = \frac{128 \cdot (0,002x_1 + 0,0016x_2 + 0,0067x_4) \cdot 0,15}{120} \text{ (kg/kg clínquer)} \quad (44)$$

No entanto, para calcular o SO_2 proveniente da queima de combustível é necessário determinar as reações de combustão dos combustíveis, foi considerado 10% de $\text{O}_{2\text{livre}}$, conforme está estabelecido na norma europeia Diretiva 2000/76/CE (2000). A seguir estão apresentadas as reações de combustão:

Carvão Mineral: Baseado na composição volumétrica (%) de C, H_2 , N_2 , O_2 e S, presente no carvão (Tabela 29), calcula-se o número de mols, dividindo a composição volumétrica pela massa molecular de cada componente. O número de mols calculado é referente a 1 kg de combustível:

$$\text{C} = 0,653/12 = 0,054417 \text{ (kmol)}$$

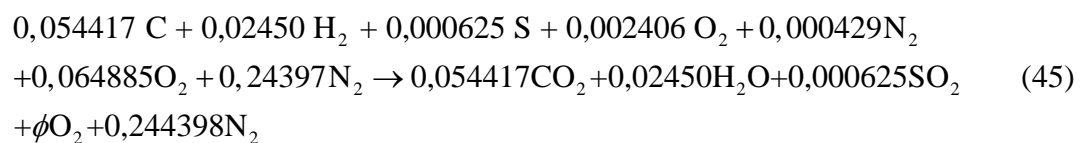
$$\text{H}_2 = 0,049/2 = 0,02450 \text{ (kmol)}$$

$$\text{N}_2 = 0,012/28 = 0,000429 \text{ (kmol)}$$

$$\text{O}_2 = 0,077/32 = 0,065979 \text{ (kmol)}$$

$$\text{S} = 0,02/32 = 0,000625 \text{ (kmol)}$$

Segue a reação balanceada:



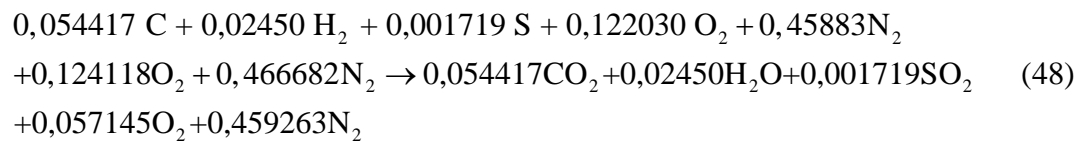
Como na reação de combustão há um excesso de oxigênio, 10%, a reação de combustão do carvão terá que ser balanceada com o $O_{2\text{livre}}$, dado pela fórmula:

$$O_{2\text{livre}} = \frac{\%O_2 \cdot nt}{100 - 4,76 \cdot (\%O_2)} \quad (46)$$

Onde “nt” refere-se ao número total de mols dos produtos da reação (46), desconsiderando o número de mols da água, pois se trata de uma base seca. O resultado obtido foi:

$$O_{2\text{livre}} = \frac{10 \cdot 0,29944}{100 - 4,76 \cdot (10)} = 0,05714 \text{ (kmol)} \quad (47)$$

Agora, pode-se determinar a reação de combustão com o $O_{2\text{livre}}$, apresentada na Equação (48).



Coque de Petróleo: Os mesmos passos para obter a reação de combustão do carvão serão seguidos para a determinação da reação de combustão do coque de petróleo:

$$C = 0,87/12 = 0,0725 \text{ (kmol)}$$

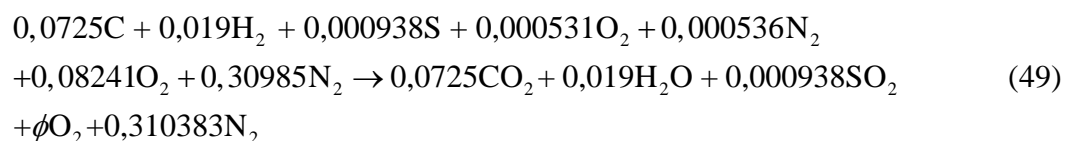
$$H_2 = 0,038/2 = 0,019 \text{ (kmol)}$$

$$N_2 = 0,015/28 = 0,000536 \text{ (kmol)}$$

$$O_2 = 0,017/32 = 0,000531 \text{ (kmol)}$$

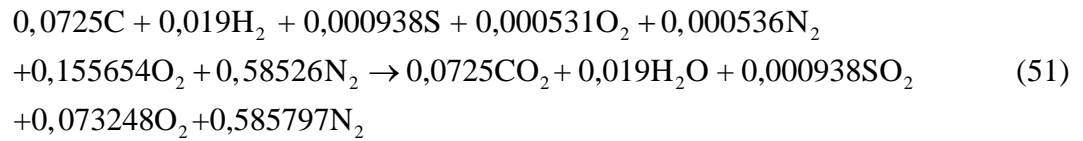
$$S = 0,03/32 = 0,0009375 \text{ (kmol)}$$

Segue a reação balanceada e a Equação do $O_{2\text{livre}}$.



$$O_{2\text{livre}} = \frac{10 \cdot 0,383821}{100 - 4,76 \cdot (10)} = 0,07325 \text{ (kmol)} \quad (50)$$

Na Equação (51) está a reação de combustão do coque de petróleo com o $O_{2\text{livre}}$ balanceada.



Pneu usado: Como no carvão mineral e coque de petróleo, serão calculados inicialmente os números de kmol dos componentes do pneu:

$$C = 0,7215/12 = 0,060125 \text{ (kmol)}$$

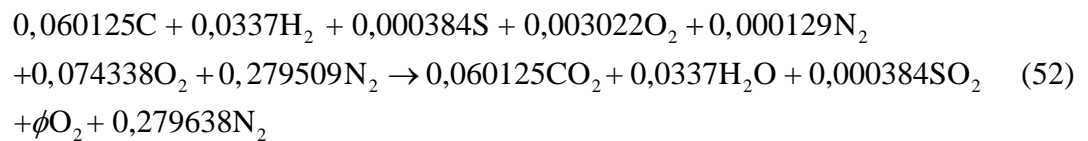
$$H_2 = 0,0674/2 = 0,0337 \text{ (kmol)}$$

$$N_2 = 0,0036/28 = 0,000129 \text{ (kmol)}$$

$$O_2 = 0,0967/32 = 0,003022 \text{ (kmol)}$$

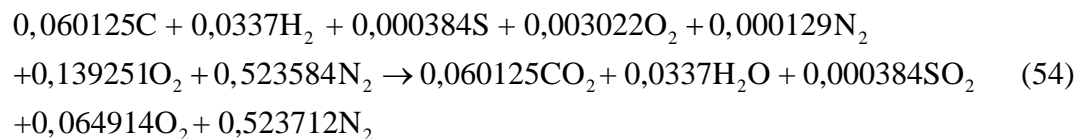
$$S = 0,0123/32 = 0,000384 \text{ (kmol)}$$

Segue a reação balanceada e a Equação com $O_{2\text{livre}}$.



$$O_{2\text{livre}} = \frac{10 \cdot 0,340147}{100 - 4,76 \cdot (10)} = 0,064914 \text{ (kmol)} \quad (53)$$

Na Equação (54) está a reação balanceada de combustão do pneu usado com o $O_{2\text{livre}}$:



Com os números de kmol de SO_2 formado durante a combustão, calcula-se a quantidade em kg de SO_2 para cada combustível:

$$\text{Carvão: } 0,04 \times_5 \text{ (kg/kg clínquer)}$$

$$\text{Coque de Petróleo: } 0,06 \times_6 \text{ (kg/kg clínquer)}$$

$$\text{Pneu usado: } 0,025 \times_7 \text{ (kg/kg clínquer)}$$

Como apenas 1% destes SO_2 produzidos é emitido para a atmosfera, a emissão desse gás está apresentada na Equação (55).

$$\text{SO}_{2(\text{emitido-COMB})} = (0,04x_5 + 0,06x_6 + 0,025x_7) \cdot 0,01 \text{ (kg/kg clínquer)} \quad (55)$$

Logo a emissão total de SO_2 para atmosfera será a soma $\text{SO}_{2(\text{emitido-COMB})}$ com o $\text{SO}_{2(\text{emitido-MP})}$, e está expressa na Equação (56):

$$\begin{aligned} \text{SO}_{2(\text{emitido-TOTAL})} = & 0,00032 x_1 + 0,000256 x_2 + 0,001072 x_4 + 0,0004 x_5 \\ & + 0,0006 x_6 + 0,00025 x_7 \text{ (kg/kg clínquer)} \end{aligned} \quad (56)$$

Porém, a Equação (56) apresenta a unidade em kg/kg clínquer, e as normas brasileiras, européias e americanas normalmente apresentam como unidade mg/m^3 ou mg/Nm^3 . Logo, para haver uma comparação dos valores emitidos com os normalizados precisa fazer uma conversão de unidades. Esta conversão foi feita obtendo o volume dos gases de saída provenientes da combustão do carvão, coque de petróleo, pneu e a decomposição do calcário. As condições de temperatura e pressão foram as mesmas da norma européia Diretiva 2000/76/CE (2000) que são:

$$T = 273 \text{ K}, P = 101,3 \text{ kPa e } O_{2\text{livre}} = 10\% \text{ (base seca)}$$

Através da equação dos gases perfeitos (Equação (57)), e com a quantidade de kmol dos gases de saída resultantes da combustão dos combustíveis (Equação (47), (50), (53)), desconsiderando a quantidade de kmol de água formada, pois se trata de uma base seca, é possível calcular o volume dos gases de saída para cada combustível:

$$PV = nRT \quad (57)$$

Onde:

$P = 101,3 \text{ kPa}$, $n =$ número de kmol dos gases de saídas, $R = 8314 \text{ J/kmol K}$, $T = 273 \text{ K}$

A seguir os volumes calculados para os gases de saída da combustão:

Carvão mineral: $12,80 x_5 \text{ (Nm}^3\text{/kg clínquer)}$

Coque de petróleo: $16,41 x_6 \text{ (Nm}^3\text{/kg clínquer)}$

Pneu usado: $14,54 x_7 \text{ (Nm}^3\text{/kg clínquer)}$

Agora falta determinar o volume do gás CO₂ formado pela decomposição do calcário, esta reação está apresentada na Equação (11). Como para cada 1 kg de calcário forma-se 0,44 kg de CO₂, é possível determinar o volume de CO₂ gerado, através da equação dos gases perfeitos (Equação (57)), na Equação (58) está o volume calculado:

$$V = \frac{\left(\frac{0,44}{44}\right) \cdot 8314 \cdot 273}{101300} = 0,2241 \text{ m}^3 \quad (58)$$

Calcário: $0,2241 x_1$ (Nm³/kg clínquer)

Finalmente, dividindo a emissão de SO₂ total (Equação (56)) pela soma dos volumes dos gases de saída da combustão dos combustíveis e do CO₂ proveniente da decomposição do calcário, determina-se a função objetivo emissão de SO₂ (Equação (59)):

$$f_3(x) = (0,00032 x_1 + 0,000256 x_2 + 0,001072 x_4 + 0,0004 x_5 + 0,0006 x_6 + 0,00025 x_7) \cdot 10^6 / (0,2241 x_1 + 12,80 x_5 + 16,41 x_6 + 14,54 x_7) \text{ (mg/Nm}^3\text{)} \quad (59)$$

Onde:

x_1 = Calcário, x_2 = Argila, x_4 = Minério de Ferro, x_5 = Carvão, x_6 = Coque de Petróleo, x_7 = Pneu usado.

➤ Variância da função objetivo SO₂

Neste trabalho não foi calculada a variância da função custo, pois ao variar as variáveis desta função, esta mostrou pouca variabilidade para diferentes valores das variáveis ($x_1, x_2, x_4, x_5, x_6, x_7$). Os desvios padrão obtidos ficaram em média 20% da média. Logo esta função pode ser tratada como robusta neste modelo de otimização, ou seja não é muito sensível a variação das suas variáveis.

6.3 RESTRIÇÕES DO MODELO DE OTIMIZAÇÃO

As primeiras restrições são referentes aos óxidos: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O e Na_2O e foram obtidas somando-se a quantidade desses óxidos na matéria-prima, combustível e mineralizador. Os valores para estas restrições estão estabelecidos na Tabela 30.

A quantidade de SiO_2 está representada na inequação (59), este óxido é importante na formação dos silicatos tricálcico (C_3S) e dicálcico (C_2S). O excesso ou a diminuição afetará o módulo de sílica. A areia (x_3) é a matéria-prima que apresenta o maior percentual deste óxido.

A presença de Al_2O_3 e Fe_2O_3 na mistura para a produção do clínquer acelera a formação do C_3S . Conseqüência do aparecimento da fase líquida, com a fusão das fases Aluminato tricálcico (C_3A) e Aluminoferrito tetracálcico (C_4AF). A presença da fase líquida acelera a difusão de íons em direção ao C_2S , favorecendo a formação do C_3S (Tenório *et al.*, 2003). As Inequações (60) e (61) representam as quantidades de Al_2O_3 e Fe_2O_3 respectivamente.

O óxido de cálcio (CaO), inequação (62), é um componente essencial do cimento, provém quase totalmente da decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3), proveniente do calcário. Se o óxido de cálcio combinado (principalmente com a sílica) tiver um aumento no seu teor melhorará as propriedades mecânicas do cimento.

Já o óxido de cálcio livre, não combinado, raramente está presente em quantidades significativas no cimento. A má proporção das matérias-primas, moagem e homogeneização inadequadas, bem como a temperatura ou tempo de permanência insuficientes na zona de calcinação do forno, estão entre os principais fatores que contribuem para a presença de CaO livre no clínquer. O óxido de cálcio livre em excesso pode provocar a deterioração do concreto.

A quantidade de periclásio (MgO - inequação (63)) em excesso no cimento atua como óxido expansivo, prejudicando a estabilidade de volume das argamassas e concreto. Também colabora para a cor verde acinzentada do cimento (Oliveira, 2004).

Os álcalis, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$, inequação (64), agem como fundentes no cozimento e como aceleradores de pega. Se o teor de álcalis superar 0,6 %, para certos agregados de composição determinada, poderá haver expansibilidade acentuada nas argamassas.

As inequações (65) e (66) refere-se ao módulo de sílica. Como descrito no Capítulo 2, este módulo exerce uma influência sobre a queima do cru, a formação de colagem e granulometria do clínquer.

Quanto maior for o valor deste módulo, diminuirá a quantidade da fase líquida e prejudicará a queima do clínquer, reduzindo a formação do C_3S (Ozsoy *et al.*, 1999). Outro

efeito para o valor alto deste módulo é a presença maior de SiO_2 em relação a Al_2O_3 e Fe_2O_3 . O valor numérico deste módulo apresenta características positivas ao clínquer, quando está no intervalo entre 2,3 e 2,7.

As Inequações (67) e (68) representam o módulo de alumina, quanto maior for o valor deste módulo, mais difícil torna a queima do clínquer, pois o módulo de alumina controla a composição e natureza da fase líquida, influenciando a temperatura de clinquerização e a granulação do clínquer. Se seu valor for elevado, a proporção de aluminatos será grande, a fase líquida viscosa e a temperatura de clinquerização elevada. Este módulo aprimora as qualidades do clínquer entre os valores de 1,3 e 2,7 (Silva, 1994).

As Inequações (69) e (70) refere-se ao fator de saturação de cal, responsável em quantificar a quantidade máxima de CaO que pode reagir com os outros óxidos. Controla também a relação $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$ no clínquer.

Um clínquer com alto fator de saturação de cal indica ter uma relação maior de $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$ que um clínquer de baixo fator. O valor deste módulo considerado favorável ao clínquer está entre 90 e 100%. Quando o valor está acima de 100% , provavelmente há cal livre presente, pois quando o fator é igual a 100%, toda cal livre está combinada ao C_3S e C_2S , possivelmente.

Os fornos rotativos de uma indústria de cimento apresentam um consumo específico, distinto para cada tipo de forno. O forno rotativo aplicado neste modelo de otimização é um forno de quatro estágios com pré-aquecedor ciclones, o consumo específico neste forno é de 3600 kJ/kg. Porém, a adição de mineralizadores reduzem o mesmo para 3181 kJ/kg, conforme experimentos de Raina e Janakiraman (1998). Na Equação (71) tem-se o consumo específico no interior do forno em função dos combustíveis utilizados, bem como seus respectivos poder calorífico inferior.

A utilização do combustível pneu usado apresenta um limite de 30%, conforme foi descrito no item 3.3.4. O pneu possui em sua composição metais pesados, com uma quantidade considerável de zinco, este atua nas propriedades do cimento, abaixando sua resistência inicial. A inequação (72) representa o consumo máximo de pneu como combustível alternativo.

Para a quantidade de mineralizadores, foi-se estabelecido um limite máximo 1% da quantidade total da matéria-prima para cada mineralizador usado, conforme foi estabelecido por Raina e Janakiraman (1998). A representação das quantidades máximas do mineralizador CaF_2 e CaSO_4 estão nas Inequações (73) e (74).

$$0,19 < 0,0061x_1 + 0,59x_2 + 0,837x_3 + 0,044x_4 + 0,0403x_5 + 0,0192x_7 + 0,188x_8 + 0,0141x_9 < 0,25 \quad (59)$$

$$0,02 < 0,0015x_1 + 0,171x_2 + 0,047x_3 + 0,027x_4 + 0,017x_5 + 0,0079x_7 + 0,0009x_9 < 0,09 \quad (60)$$

$$0,01 < 0,0017x_1 + 0,042x_2 + 0,0095x_3 + 0,90x_4 + 0,053x_5 + 0,0013x_7 < 0,05 \quad (61)$$

$$0,62 < 0,5336x_1 + 0,1085x_2 + 0,0541x_3 + 0,0006x_4 + 0,0148853x_5 + 0,0093x_7 + 0,1343x_8 + 0,3294x_9 < 0,67 \quad (62)$$

$$0,0147x_1 + 0,0166x_2 + 0,0093x_3 + 0,0006x_4 + 0,001054x_5 + 0,0012x_7 + 0,007x_9 < 0,065 \quad (63)$$

$$0,0025x_1 + 0,0513x_2 + 0,0497x_3 + 0,0235x_4 + 0,002734x_5 + 0,00176x_7 \leq 0,006 \quad (64)$$

$$-0,216x_1 + 9,85x_2 + 70,8x_3 - 208,53x_4 - 12,01x_5 - 0,20x_7 + 18,80x_8 + 1,20x_9 > 0 \quad (65)$$

$$-0,254x_1 + 1,32x_2 + 68,55x_3 - 245,57x_4 - 14,8x_5 - 0,57x_7 + 18,80x_8 - 1,17x_9 < 0 \quad (66)$$

$$-0,071x_1 + 11,65x_2 + 3,42x_3 - 114,12x_4 - 5,146x_5 + 0,63x_7 + 0,09x_9 > 0 \quad (67)$$

$$-0,309x_1 + 5,77x_2 + 2,085x_3 - 240x_4 - 12,53x_5 + 0,452x_7 + 0,09x_9 < 0 \quad (68)$$

$$51,57x_1 - 157,1x_2 - 210,64x_3 - 70,33x_4 - 13,69x_5 - 4,77x_7 - 34x_8 + 29,3x_9 > 0 \quad (69)$$

$$51,37x_1 - 175,71x_2 - 234,65x_3 - 78,15x_4 - 15,37x_5 - 5,41x_7 - 39,21x_8 + 28,9x_9 < 0 \quad (70)$$

$$27670x_5 + 36425x_6 + 32100x_7 = 3181 \quad (71)$$

$$32100x_7 \leq 954 \quad (72)$$

$$x_8 \leq 0,01 \quad (73)$$

$$x_9 \leq 0,01 \quad (74)$$

6.4 PONDERAÇÃO DAS FUNÇÕES OBJETIVOS

6.4.1 Método de Ponderação dos Objetivos

Nesta técnica, apresentada no Capítulo 5, as três funções objetivo são somadas, e cada uma apresentando um peso (w_i) (Equação (75)). Quanto a combinação desses pesos, foram seguidos alguns critérios que estão descritos na Tabela (37).

$$f(x) = w_1 \frac{f_1(x)}{f_1^0} + w_2 \frac{f_2(x)}{f_2^0} + w_3 \frac{f_3(x)}{f_3^0} \quad (75)$$

Tabela 37 – Combinação de pesos para as funções objetivo

	w_1	w_2	w_3	Critério
1	0,25	0,50	0,25	Importância maior para a função variância do custo e importância menor e igual às outras funções.
2	0,40	0,20	0,40	Importância menor para a função variância do custo e importância maior e igual às outras funções.
3	0,40	0,40	0,20	Importância maior e igual para lucratividade e importância menor para impacto ambiental.
4	0,10	0,10	0,80	Importância menor e igual para lucratividade e importância maior para impacto ambiental.

6.4.2 Método do Critério Global

Para esta técnica, também apresentada no capítulo 5, o valor de “s” adotado para Equação (35) foi “2”, pois na literatura este valor vem apresentando melhores resultados. Logo a função objetivo é escrita da seguinte forma:

$$f(x) = \left(\frac{f_1^0 - f_1(x)}{f_1^0} \right)^2 + \left(\frac{f_2^0 - f_2(x)}{f_2^0} \right)^2 + \left(\frac{f_3^0 - f_3(x)}{f_3^0} \right)^2 \quad (76)$$

6.4.3 Método de Análise Hierárquica

Para a aplicação desta técnica, houve primeiramente uma iteração com um engenheiro de uma indústria de cimento. Enviou-se um questionário que continha alternativas e critérios estabelecidos. Para respondê-lo foi necessário o auxílio da Escala Fundamental de Saaty (Tabela 21). O questionário respondido está apresentado na Tabela 38.

Tabela 38 – Questionário enviado a indústria de cimento

Alternativas	A	Reduzir o custo da produção de cimento.	
	B	Redução da variância do custo, quando se altera a quantidade de minério de ferro, carvão e coque de petróleo.	
	C	Diminuir a emissão de SO ₂	
Crítérios	Lucratividade		
	Impacto Ambiental		
Questões	Alternativas		Intensidade de Importância
De acordo com o critério lucratividade qual alternativa é priorizada?	<input checked="" type="checkbox"/> A	<input type="checkbox"/> B	1
	<input checked="" type="checkbox"/> A	<input type="checkbox"/> C	5
	<input checked="" type="checkbox"/> B	<input type="checkbox"/> C	5
De acordo com o critério Impacto Ambiental qual alternativa é priorizada?	<input checked="" type="checkbox"/> A	<input type="checkbox"/> B	1
	<input type="checkbox"/> A	<input checked="" type="checkbox"/> C	3
	<input type="checkbox"/> B	<input checked="" type="checkbox"/> C	3
Qual critério é mais importante na empresa?	<input checked="" type="checkbox"/> Lucratividade	<input type="checkbox"/> Impacto Ambiental	5

Seguindo os passos estabelecidos no capítulo 5 para a determinação dos pesos de cada alternativa, no passo 1 têm-se as matrizes de preferência do critério impacto ambiental e lucratividade, apresentados na Tabela 39 e 40.

Tabela 39 – Matriz de preferência do critério lucratividade

	A	B	C
A	1	1	5
B	1	1	5
C	1/5	1/5	1

Tabela 40 – Matriz de preferência do critério impacto ambiental

	A	B	C
A	1	1	1/3
B	1	1	1/3
C	3	3	1

No passo 2 foram obtidas as matrizes de preferência normalizadas (Tabela 41 e 42), somam-se os elementos de cada coluna, e divide os mesmos pela soma calculada, conforme demonstrado no capítulo 5.

Tabela 41 – Matriz de preferência do critério lucratividade normalizada

	A	B	C
A	5/11	5/11	5/11
B	5/11	5/11	5/11
C	1/11	1/11	1/11

Tabela 42 – Matriz de preferência do critério impacto ambiental normalizada

	A	B	C
A	1/5	1/5	1/5
B	1/5	1/5	1/5
C	3/5	3/5	3/5

Para o passo 3 calculou-se as médias de cada linha das matrizes normalizadas, ressaltando que os valores fracionários foram convertidos em valores decimais. Nas Tabela 43 e 44 estão os resultados.

Tabela 43 – Média do critério lucratividade

	A		B		C	média
A	0,4545	+	0,4545	+	0,4545	0,4545
B	0,4545	+	0,4545	+	0,4545	0,4545
C	0,0909	+	0,0909	+	0,0909	0,0909

Tabela 44 – Média do critério impacto ambiental

	A		B		C	média
A	0,2	+	0,2	+	0,2	0,2
B	0,2	+	0,2	+	0,2	0,2
C	0,6	+	0,6	+	0,6	0,6

No passo 4 obtém a matriz de preferências (Tabela 45), as colunas dessa matriz são as médias encontradas no passo 3.

Tabela 45 – Matriz de preferências

	Lucratividade	Impacto Ambiental
A	0,4545	0,2
B	0,4545	0,2
C	0,0909	0,6

Obtém a matriz de comparação dos critérios no passo 5 e repete-se os passos 2 e 3 para determinar a média da matriz comparação dos critérios. A seguir está a matriz e as médias calculadas após a normalização e conversão dos números fracionários em decimais (Tabelas 46 e 47).

Tabela 46 – Matriz de comparação de critérios

	Lucratividade	Impacto Ambiental
Lucratividade	1	5
Impacto Ambiental	1/5	1

Tabela 47 – Média dos critérios

	Lucratividade		Impacto Ambiental	média
Lucratividade	0,833	+	0,833	0,833
Impacto Ambiental	0,166	+	0,166	0,166

Multiplicando a matriz obtida no passo 4, matriz de preferências, pela média dos critérios calculada no passo 5, resulta um vetor que contém a quantificação final de cada alternativa.

$$\begin{bmatrix} 0,4545 & 0,2 \\ 0,4545 & 0,2 \\ 0,0909 & 0,6 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 0,833 \\ 0,166 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,41 \\ 0,41 \\ 0,18 \end{bmatrix} \quad (77)$$

O valor 0,41 corresponde ao peso das funções objetivo custo e variância do custo, Enquanto o valor 0,18 refere-se ao peso da função objetivo emissão de SO₂. Logo, a função objetivo pode ser escrita da seguinte forma:

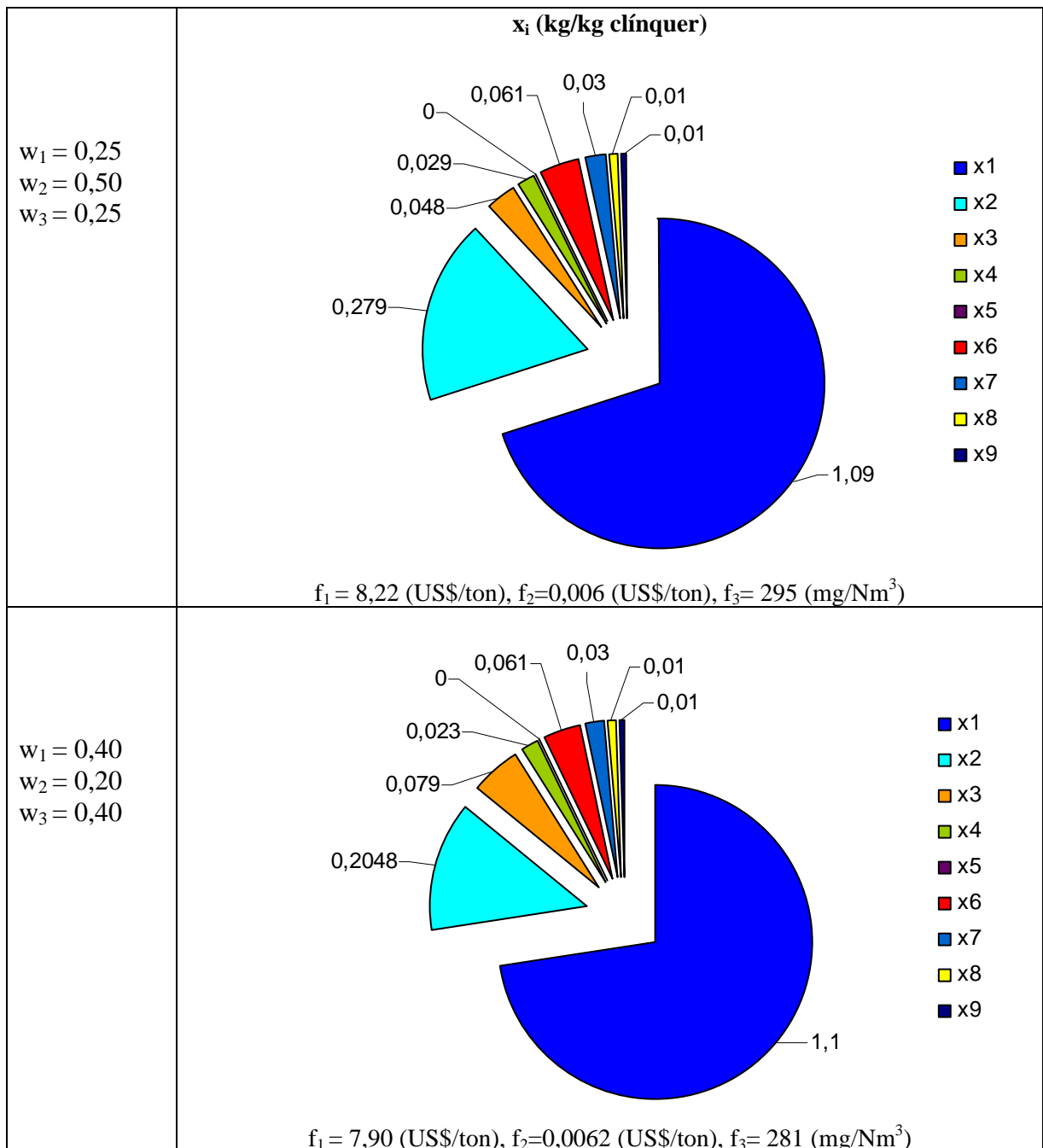
$$f(x) = 0,41 \frac{f_1(x)}{f_1^0} + 0,41 \frac{f_2(x)}{f_2^0} + 0,18 \frac{f_3(x)}{f_3^0} \quad (78)$$

6.5 RESULTADOS

Os resultados numéricos foram obtidos através do algoritmo de otimização global (GA) e otimização local (SQP).

6.5.1 SQP

➤ **Método de Ponderação dos Objetivos**



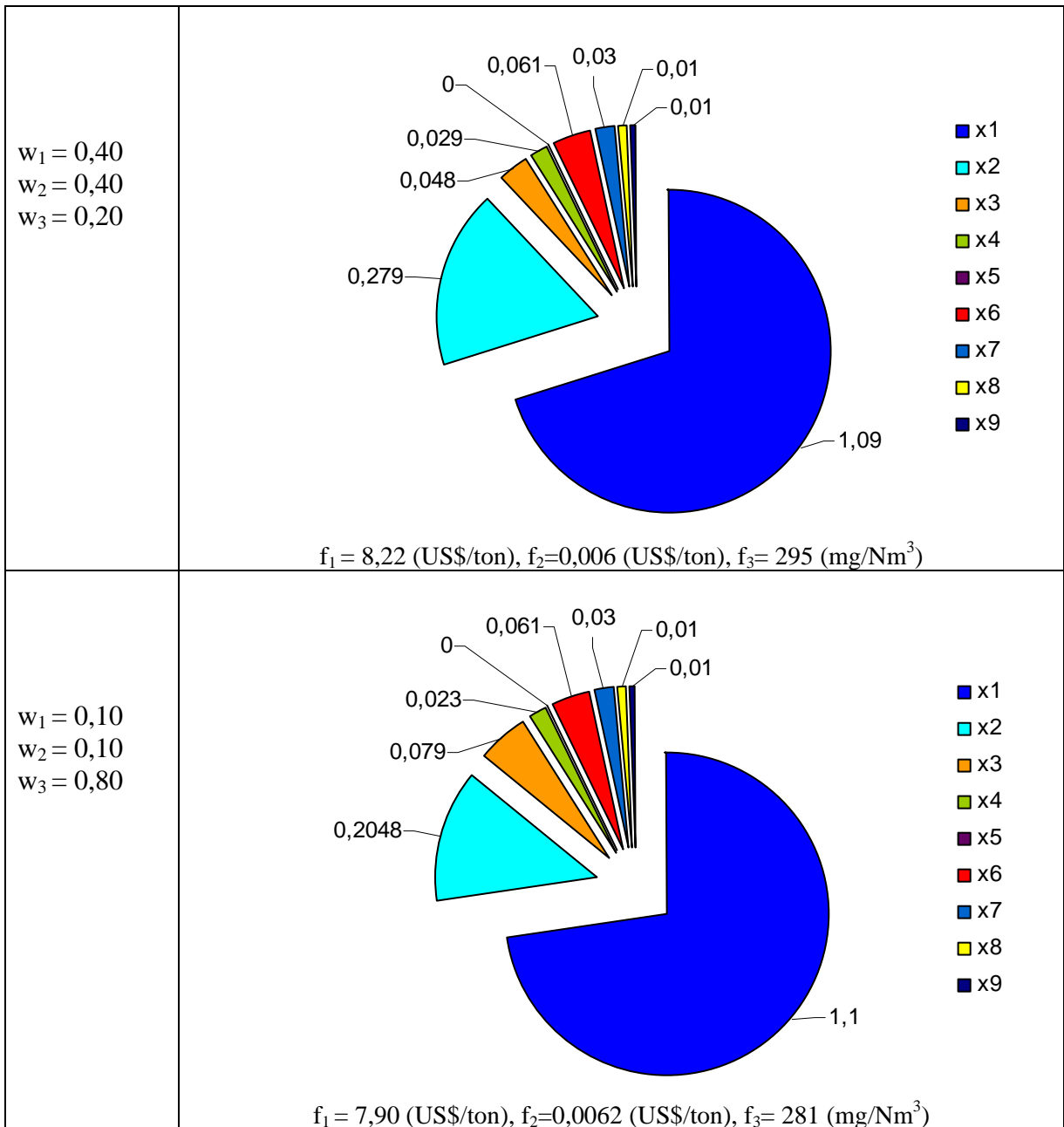


Figura 17 - Resultados obtidos aplicando SQP e método de ponderação dos objetivos

Os resultados numéricos para $x_1 = \text{Calcário}$, $x_2 = \text{Argila}$, $x_3 = \text{Areia}$, $x_4 = \text{Minério de Ferro}$, $x_5 = \text{Carvão}$, $x_6 = \text{Coque de Petróleo}$, $x_7 = \text{Pneu usado}$, $x_8 = \text{CaF}_2$, $x_9 = \text{CaSO}_4$, e também para as funções objetivo, $f_1(x) = \text{função custo}$, $f_2(x) = \text{função variância do custo}$, $f_3(x) = \text{função emissão de SO}_2$, apontam pouca variação para os diferentes pesos adotados, conforme visto na Figura 17.

➤ **Método do Critério Global**

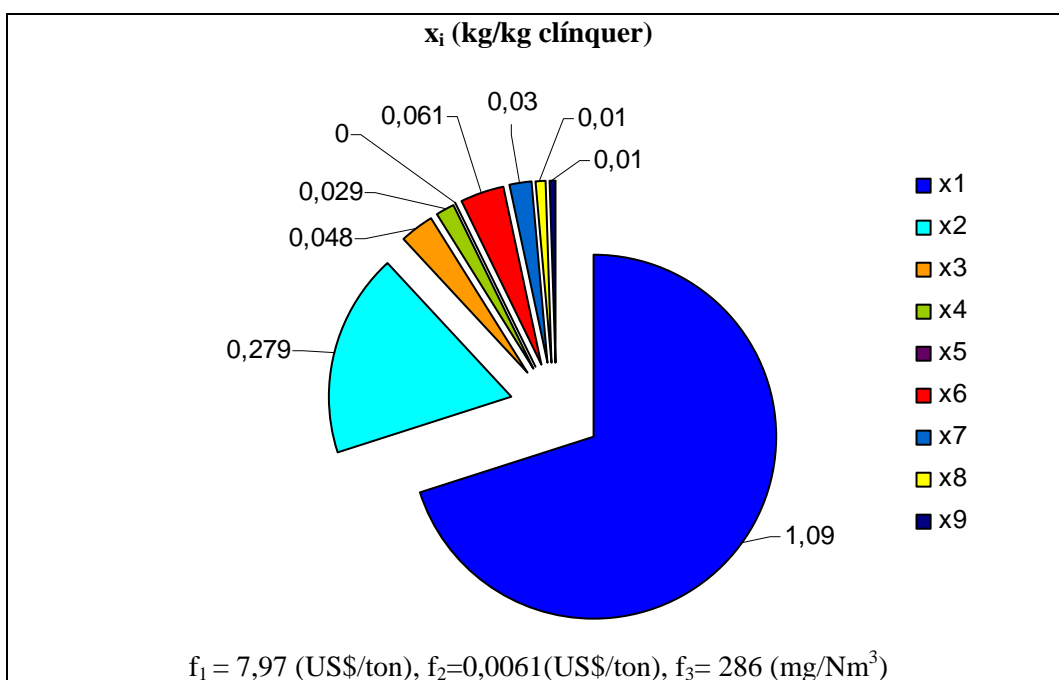


Figura 18 - Resultados obtidos aplicando SQP e método do critério global

➤ **Método de Análise Hierárquica**

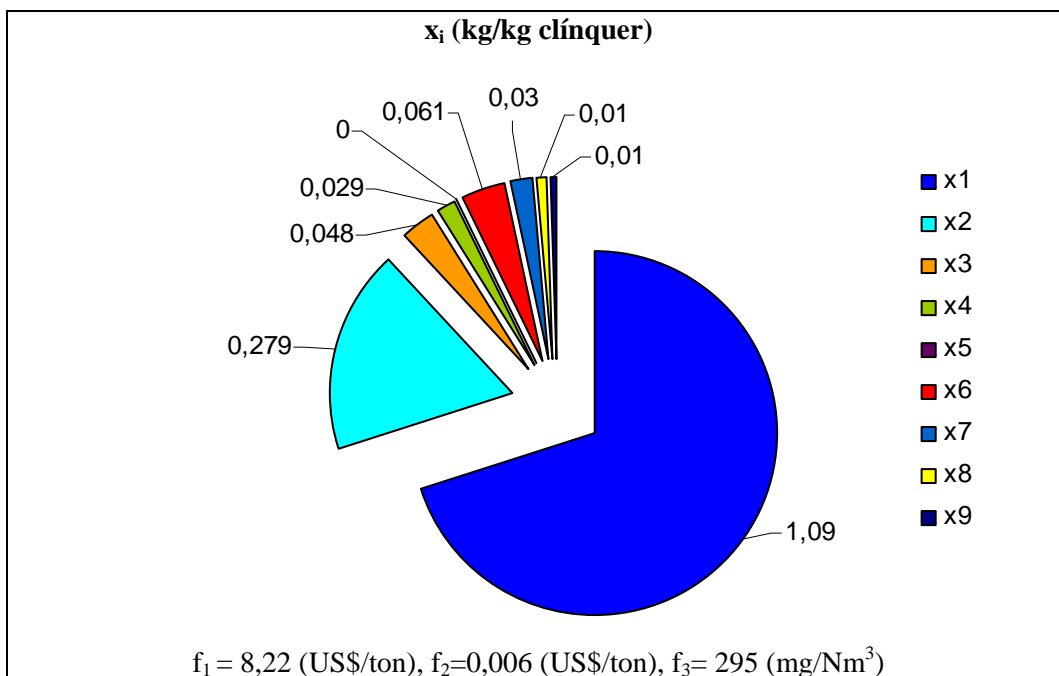


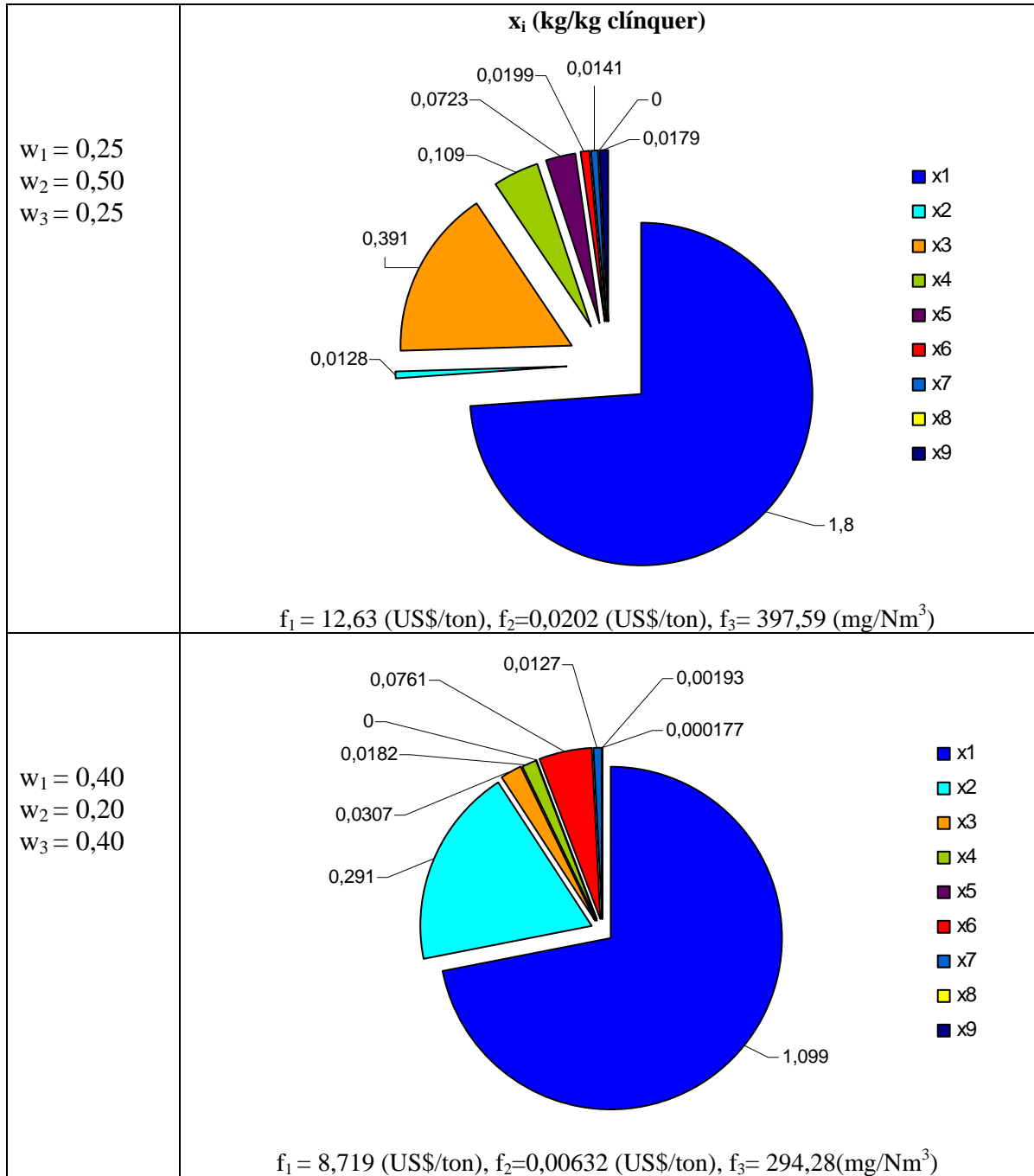
Figura 19 - Resultados obtidos aplicando SQP e método de análise hierárquica

Os resultados para o método do critério global e método de análise hierárquica não foram muito distintos aos resultados do método de ponderação dos objetivos. Logo, este

modelo de otimização aplicando o SQP mostrou-se robusto em relação aos diferentes pesos das funções objetivo.

6.5.2 GA

➤ **Método de Ponderação dos Objetivos**



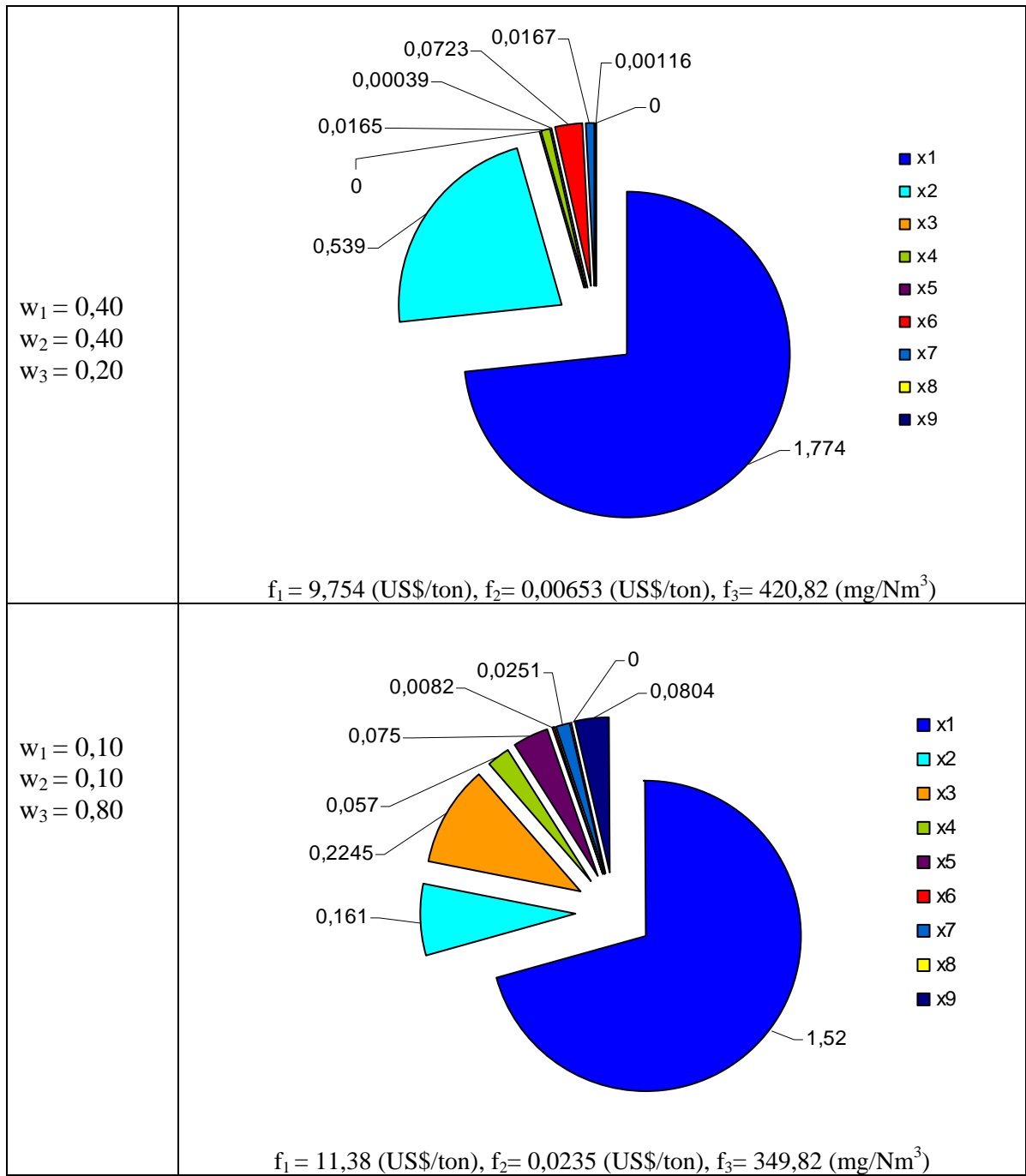


Figura 20 - Resultados obtidos aplicando GA e método de ponderação dos objetivos

A aplicação do GA no modelo de otimização gerou resultados distintos para os diferentes pesos das funções objetivos no método de ponderação dos objetivos.

➤ **Método do Critério Global**

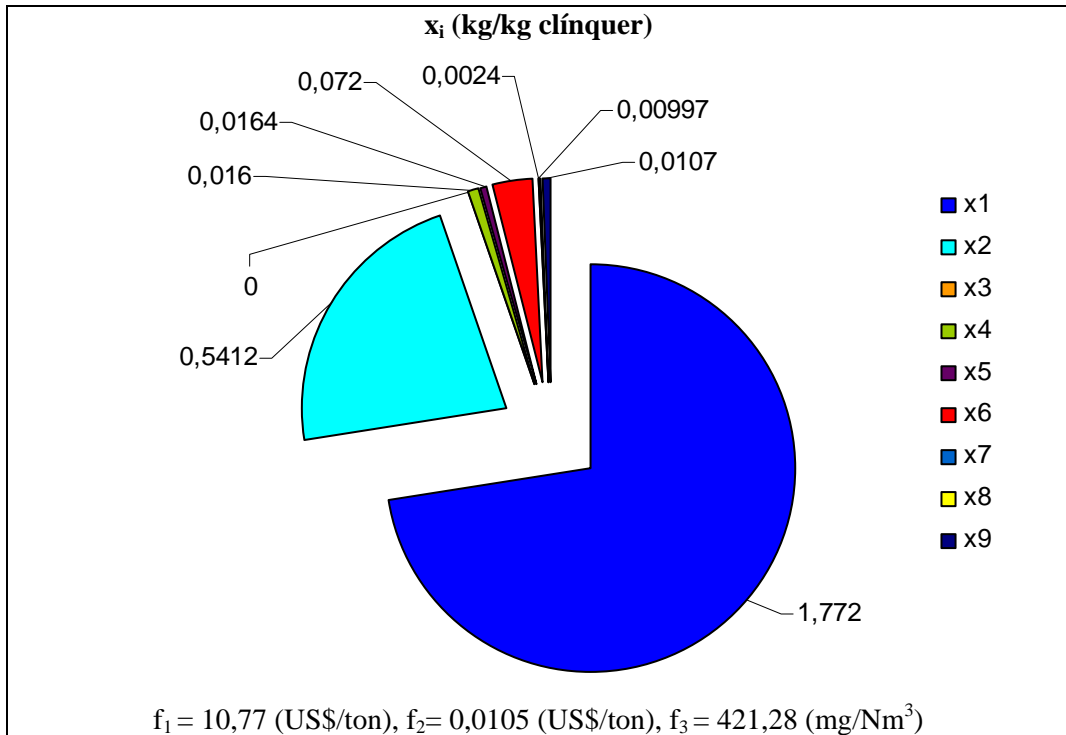


Figura 21 - Resultados obtidos aplicando GA e método do critério global

➤ **Método de Análise Hierárquica**

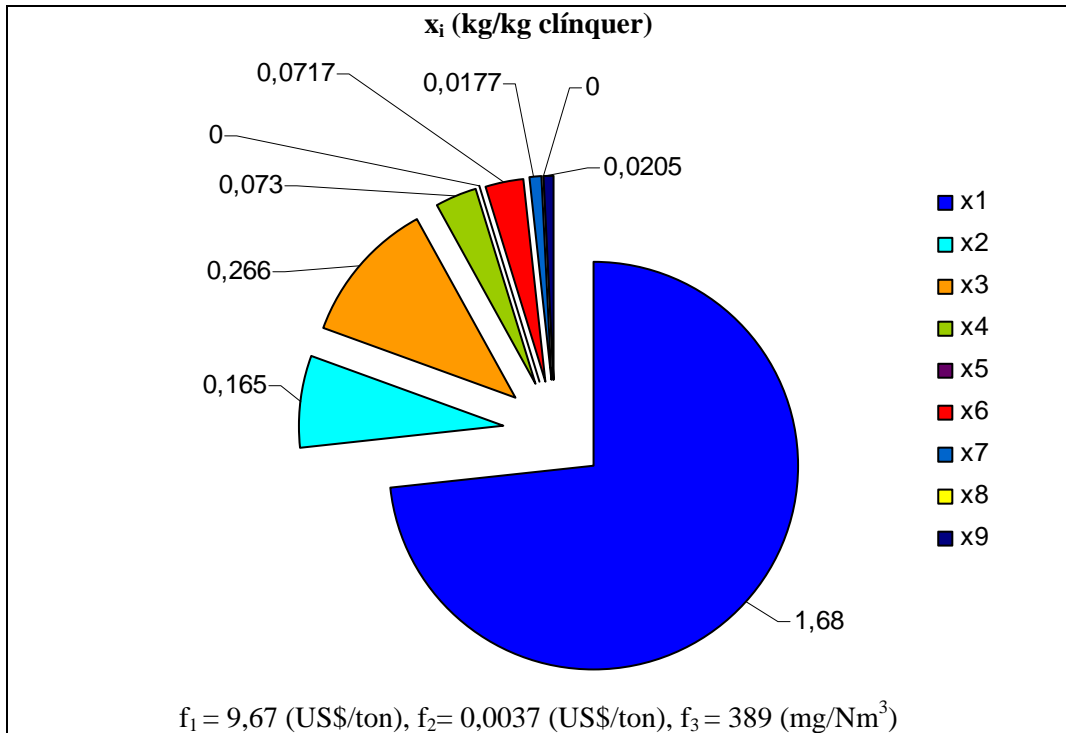


Figura 22 - Resultados obtidos aplicando GA e método de análise hierárquica

Para o método do critério global e método de análise hierárquica também se observa os resultados distintos para as variáveis e funções objetivos quando comparados os dois métodos. Logo este modelo pode ser considerado não robusto quando se aplica o algoritmo genético.

6.5.3 Eficiência da Função Variância do Custo

Para comprovar que a função variância do custo torna a função custo mais robusta foi executado o algoritmo genético apenas com a função custo e depois com a função custo e função variância do custo.

O algoritmo genético foi selecionado para esta comprovação devido a variabilidade do ponto ótimo para cada execução do programa. Portanto foi executado 100 vezes o programa para cada caso: **caso 1**: uma função objetivo (função custo) e **caso 2**: duas funções objetivo (função custo e variância do custo).

Calculou-se o desvio padrão da função custo para os dois casos, como solução foi obtido um desvio padrão mais baixo para o caso 2, como está apresentado a seguir:

Desvio padrão para o caso 1 : 1,92 (US\$/ton clínquer)

Desvio padrão para o caso 2: 1,73 (US\$/ton clínquer)

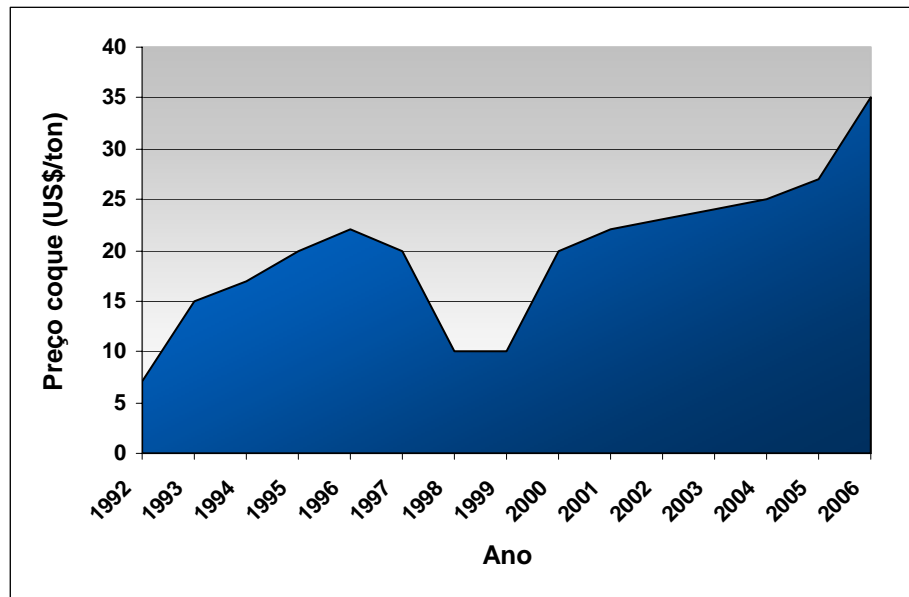
A redução do desvio padrão para o caso 2 demonstra que mesmo para diferentes pontos ótimos a função custo variou menos em relação caso 1, comprovando que a função variância tornou a função custo mais robusta em relação às variáveis do problema.

6.5.4 Variabilidade do Preço do Coque de Petróleo

Os preços dos combustíveis e matérias-primas variam ao longo dos anos. Uma variável do modelo de otimização que teve seu preço muito variado foi o combustível coque de petróleo. Devido essa variabilidade foi feita uma análise de sensibilidade da influência da variação de seu preço sob os resultados (pontos ótimos e funções objetivo).

O comportamento do preço de coque de petróleo ao longo dos anos é expresso pela curva da Figura 23. Através de uma regressão linear simples com apenas termos de primeira ordem, esta curva foi aproximada a seguinte Equação (79). O coeficiente de correlação da curva foi de 0,77.

$$\text{Preço coque} = -2342 + 1,182 \times \text{ano} \quad (79)$$



Fonte: (IEA, 2006)

Figura 23 – Variação de preço do coque de petróleo ao longo dos anos

Através da curva obtida pela regressão, determinou os preços do coque de petróleo entre os anos de 1992 a 2006. Os preços estão apresentados na Tabela 48.

Tabela 48 – Preços do coque de petróleo entre 1992 - 2006

Ano	US\$/ton
1992	12,544
1993	13,726
1994	14,908
1995	16,09
1996	17,272
1997	18,454
1998	19,636
1999	20,818
2000	22
2001	23,182
2002	24,364
2003	25,546
2004	26,728
2005	27,91
2006	29,092

Para cada ano foi executado o algoritmo SQP e GA, apenas com a função objetivo custo, para verificar a variabilidade do ótimo e da função custo. Os gráficos da figurass 24, 25 e 26 apresentam a variação do ótimo e da função objetivo custo:

Algoritmo GA - Pontos ótimos:

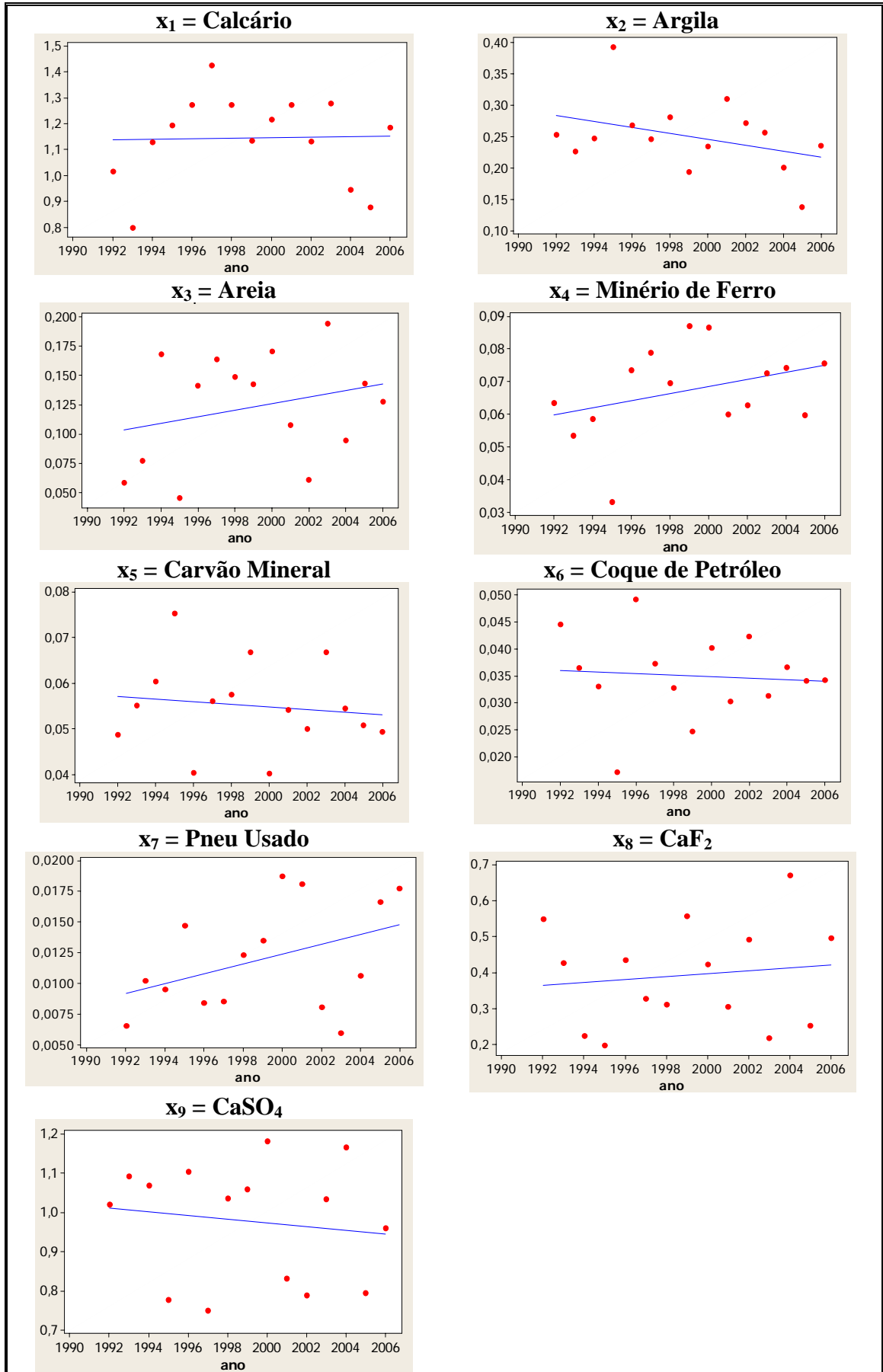


Figura 24 – Comportamento dos pontos ótimos devido a variação do preço do coque

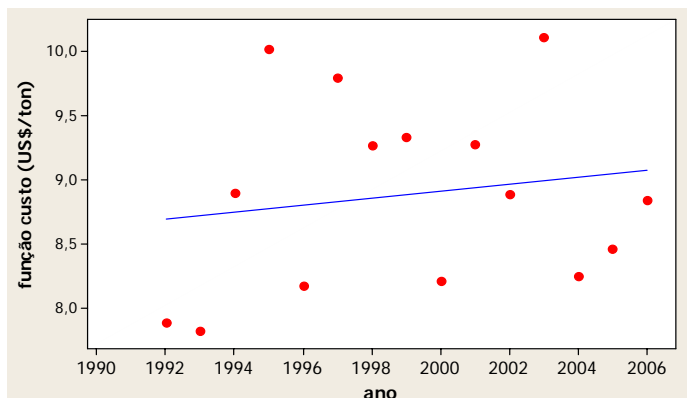
Algoritmo GA - Função Custo:

Figura 25 – Curva obtida para a função custo (GA)

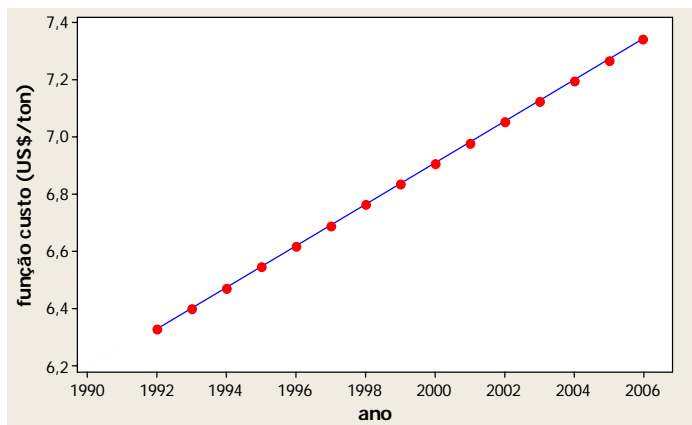
Algoritmo SQP - Função Custo:

Figura 26 – Curva obtida para a função custo (SQP)

Quanto aos pontos ótimos, obtidos pelo SQP, permaneceram constantes, não foram sensíveis a variabilidade do preço do coque de petróleo. Logo, o SQP foi robusto em relação a essa variabilidade.

6.6 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Pelos resultados foi verificada a sensibilidade do GA em relação à variação dos pesos, ao contrário da robustez do SQP, este obteve pontos ótimos muito próximos. Além disso, as funções objetivo encontradas por este método apresentaram valores menores em relação às do GA. Logo, para este modelo o SQP foi mais viável.

Quanto aos pesos determinados para as funções objetivo, teve pesos próximos para as funções objetivos, quando no método de ponderação dos objetivos prioriza a lucratividade e no método de análise hierárquica também se prioriza a lucratividade.

Porém, com o método de análise hierárquica é possível extrair mais informações a respeito da produção de cimento através dos critérios e alternativas estabelecidos. A comparação das alternativas duas a duas, e determinando o grau de importância de uma sob a outra, é importante para obter coerentes pesos das funções objetivos.

Quanto às emissões SO_2 , os resultados obtidos ainda estão acima dos estabelecidos pelas leis europeias (200 mg/Nm^3). Porém, se os combustíveis fossem mais nobres (menor teor de enxofre), bem como a matéria-prima apresentasse um percentual menor de enxofre, o modelo provavelmente obteria resultados dentro da norma europeia.

A consequência de adquirir combustíveis mais nobres é que encarecia o custo da produção do clínquer. Existe também outra opção, a instalação dos filtros de manga e precipitadores eletrostáticos, cuja função é filtrar o ar poluente gerada da produção do clínquer.

Em relação à função variância do custo, mostrou-se eficiente para tornar a função custo mais robusta. Pois houve a redução do desvio padrão da função custo quando o algoritmo genético foi executado com as duas funções mencionadas.

O crescimento do preço do coque de petróleo ao longo dos anos (1992 a 2006) provocou o crescimento da função custo, ao executar SQP e GA.

Nos resultados do GA, o mesmo crescimento ocorreu para a variável areia, minério de ferro, pneu usado, CaF_2 . Por outro lado, decaiu a quantidade de argila, $CaSO_4$ e carvão mineral. Já a quantidade de calcário apresentou-se constante.

Nos resultados do SQP, o ponto ótimo não sofreu variação, ele não foi sensível ao crescimento do preço do coque de petróleo, logo o SQP foi robusto a variabilidade de preço do mesmo.

Capítulo 7

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo matemático de otimização aplicado a uma indústria de cimento. Este modelo apresenta três funções objetivo sujeito a restrições lineares. As funções objetivo referem-se ao custo de produção do clínquer, à variância deste custo e à emissão do SO_2 .

A função custo foi importante ser determinada devido a importância dos custos dentro de uma empresa. Neste modelo os custos foram referentes a: custos de matéria-prima, combustíveis e mineralizadores, e custo da energia elétrica durante a moagem da matéria-prima.

Quanto à função objetivo variância do custo, esta teve por finalidade tornar a função custo mais robusta, isto é, para mudança nas variáveis (calcário, argila, areia, minério de ferro, carvão mineral, coque de petróleo, pneu, CaF_2 e $CaSO_4$) a função custo sofre pouca variabilidade. Ressaltando que a função objetivo variância do custo foi obtida através de ferramentas estatísticas como o DOE (para obter as melhores combinações entre as variáveis significativas), regressão linear (para determinar a curva da função variância do custo em função das variáveis significativas) e distribuição uniforme (para determinar a região próxima ao ponto ótimo).

Já a função referente à emissão de SO_2 foi importante ser inserida no problema, devido à rigidez da legislação ambiental vigente no Brasil e em outros países, podendo causar multas às indústrias de cimento caso não sejam cumpridas. E numa indústria de cimento, a emissão de SO_2 está relacionada com a quantidade enxofre nas matérias-primas e combustíveis.

A função variância da emissão de SO_2 não foi determinada, pois a função emissão de SO_2 tem um comportamento robusto quando suas variáveis são alteradas.

Já as restrições do modelo de otimização são de ordem operacional, relaciona-se com a quantidade de óxidos presente no clínquer a ser produzido, aos módulos da mistura: módulo de sílica, módulo de alumina e fator de saturação de cal. Refere-se também a quantidade de combustível a ser adicionada para satisfazer o consumo específico no interior do forno rotativo e o percentual de mineralizadores junto a matéria-prima.

Quanto aos métodos de ponderação das funções objetivo foram aplicados três métodos: Método de análise hierárquica, método de ponderação dos objetivos e método do critério global.

Todos estes métodos são satisfatórios, porém o método que extrai mais informações relacionadas com a produção de cimento é o método de análise hierárquica, pois divide o problema em critérios e alternativas e estabelece o grau de importância de uma alternativa sob a outra. Além disso, contou-se com a ajuda da indústria de cimento para responder o questionário, tornando os pesos mais próximos a realidade de uma indústria cimenteira.

Para determinar os pontos ótimos e as funções objetivo foram utilizadas duas técnicas: algoritmo genético e programação seqüencial, esta apresentou melhores resultados referentes à minimização dos custos e do impacto ambiental. E o modelo de otimização não foi muito sensível ao aplicar SQP para diferentes pesos das funções objetivo (devido aos diferentes métodos de ponderação). Ao contrário para o GA, que sofreu uma considerável variabilidade.

Apesar das emissões de SO_2 obtidas, tanto para GA, quanto para SQP, não atenderem as normas européias, já que os valores obtidos estão um pouco acima do valor normalizado (200 mg/Nm^3). Existe uma forma para solucionar este problema: adquirindo um combustível mais nobre (com baixo teor de enxofre), ou ter acesso às matérias-primas com baixo teor de pirita.

Em relação à variabilidade do preço do coque de petróleo, que sofreu um aumento crescente entre os anos de 1992 a 2006, observa-se uma variação do ponto ótimo e da função ao executar o GA para os diferentes preços do coque. Enquanto o SQP apresentou somente variação do custo. Logo, este método foi mais robusto a variabilidade do preço do coque.

Portanto, neste modelo de otimização desenvolvido verifica-se a robustez dele ao aplicar SQP, seja para diferentes pesos das funções objetivo determinados pelos métodos de ponderação, e também para os diferentes preços do combustível coque de petróleo. Ao

contrário, quando se aplicou GA, os pontos ótimos e funções objetivo foram sensíveis a variação dos pesos e dos diferentes preços do coque de petróleo. Destaca-se também a obtenção de melhores resultados pela técnica SQP.

7.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O modelo de otimização apresentado pode ser aprimorado em trabalhos futuros, principalmente em relação às restrições. Pois o processo de produção do clínquer é complexo, e envolve muitas reações químicas, muitos parâmetros de ordem operacional, e de qualidade. Neste modelo foram apresentados alguns, mas para tornar o modelo mais próximo a realidade teria de investigar os outros parâmetros e fatores envolvidos na produção do clínquer.

Em relação às técnicas de otimização, evolução diferencial, programação dinâmica e lógica fuzzy são técnicas que futuramente podem ser aplicadas ao problema de otimização desenvolvido.

A respeito dos mineralizadores, estes já vêm sendo estudados na literatura, e estão apresentando bons resultados ao serem adicionados na produção do clínquer. Porém, aplicação nas indústrias de cimento é recente. Logo, um estudo voltado nos efeitos termo-químicos destes compostos na obtenção do clínquer com resultados experimentais seria um bom tema para trabalhos futuros.

Outra sugestão, seria considerar todos os preços, combustíveis e matéria-prima, como séries temporais e não como variáveis aleatórias, assim, com a variação dos preços daqueles, poderia analisar quais matérias-primas e combustíveis interferem mais nos resultados: pontos ótimos e funções objetivo.

Considerar também que as matéria-primas e combustíveis apresentam diferentes composições químicas para diferentes regiões seria interessante, pois assim pode-se verificar o quanto a composição química deles intervêm na obtenção dos resultados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCP (2005), “Básico sobre o Cimento”, Disponível em: <<http://www.cimento.org>> Acesso em 10 de julho de 2006

ABINEE (2005), “Soluções em Energia: Carvão”, Disponível em: <<http://www.abinee.org.br/informac/arquivos/192.pdf>> Acesso em 12 de Dezembro de 2004.

ABM (2004), “Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais”, Disponível em: <<http://www.abmbrasil.com.br/cgi-local/news>> Acesso em 31 de Agosto de 2006.

ADOMAVICIUS, N., GAILIUS, A., GIRNIENE, I. (2005), “Efficient Mix Design Method and Main Properties of Composite Material”, *Materials Science*, v 11,n 1, pp 1320-1392.

AMIGO, N. A. (1998), *Propriedade das Normas de Lançamento de Esgoto*, Dissertação de Mestrado em Saúde Pública Saneamento Ambiental, Fundação Oswaldo Cruz, 104 p.

ANEEL (2006), “Agência Nacional de Energia Elétrica”, Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br>> Acesso em 22 de Agosto de 2006.

ANP (2006), “Agência Nacional de Petróleo”, Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em 6 de Outubro de 2006.

APINE (2006), “O Momento Atual do Setor Elétrico Brasileiro”, Disponível em: <<http://www.apine.com.br>> Acesso em 6 de Outubro de 2006.

- BARRETTO, C. L. G., Diretor de Co-Processamento - CAVALCANTI J. E. W.de A., Sócio Diretor (2003)**, “Manual do Sistema Gestão Ambiental – Ambiental Laboratório e Equipamentos Ltda”. Curitiba
- BEZ, E. T. (2005)**, *Procedimento de representação de soluções em otimização global: aplicação em modelos de iteração espacial*, Tese de Doutorado em Engenharia, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 224 p
- BHATTY, J. I (1995)**, “Role of Minor Elements in Cement Manufacture and Use”, *Research and Development Bulletin RD109T*. Portland Cement Association, Illinois
- BLANCO-VARELA, M. T., PUERTAS, F., VGZQUEZ, T., PALOMO, A. (1996)**, “Modelling of the Burnability of White Cement Raw Mixes Made With CaF_2 and CaSO_4 ”, *Cement and Concrete Research*, v 26, n 3, pp 457-464
- BRAGOV, A., LOMUNOV, A., KRUSZKAB, L. (2002)**, “Study of Dry and Wet Cement Mortar Dynamic Properties”, *Strength of Materials*, v 34, n 3.
- BRITO, J. O. (1990)**, “Carvão Vegetal no Brasil: Gestões Econômicas e Ambientais”, *Estudos Avançados*, v 4, n 9.
- CAPONERO, J., TENÓRIO, J. S., CARLSON, J. B., LEVENDIS, Y. A. (2003)**, “Emissões Tóxicas da Queima de Pneus Inservíveis”, *Anais do Iº Fórum de Universidades Públicas de São Paulo*, São Paulo
- CARPIO, R. C. (2005)**, *Otimização no Co-processamento de Resíduos na Indústria do Cimento envolvendo Custos, Qualidade e Impacto Ambiental*. Tese de Doutorado em Engenharia, Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI, 194p.
- CARSON, Y., MARIA, A. (1997)**, “Simulation Optimization: Methods and Applications”, *Proceedings of the 1997 Winter Simulation Conference*. United States
- CASTRO, H. F. (2003)**, *Otimização de Confiabilidade e Disponibilidade em Sistemas Redundantes*, Dissertação de Mestrado em Engenharia, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 165 p

CEMBUREAU (1997), “Environmental Benefits of Using Alternative Fuels in Cement Production”, Disponível em: <<http://www.cembureau.be>> Acesso em 10 de Novembro de 2006.

CEMBUREAU (2000), “The European Cement Association. Best Available Techniques for the Cement Industry”, Disponível em: <<http://www.cembureau.be>> Acesso em 6 de Outubro de 2005.

CEMPRE (2005), “Pneus - O Mercado para a Reciclagem”, Disponível em: <<http://www.cempre.org.br>> Acesso em 5 de Novembro de 2005

CIMENTO (2006), “Tudo sobre o cimento”, Disponível em: <<http://www.cimento.org>> Acesso em 29 de Agosto de 2006

COELHO JÚNIOR, L. M., REZENDE, J. P., CALEGARIO, N., SILVA, M. L. (2006), “Análise Longitudinal dos preços do Carvão Vegetal no Estado de Minas Gerais”, *R. Árvore*, v 30, n 3, pp 429-438.

CONAMA (1999a), “Resolução N° 258”, Disponível em: <<http://www.lei.adv.br>> Acesso em 6 de Novembro de 2006.

CONAMA (1999b), “Resolução N° 264, Artigo 30”, Disponível em: <<http://www.lei.adv.br>> Acesso em 6 de Novembro de 2006.

DIRETIVA 2000/76/CE (2000), “Directive 2000/76/CE du Parlement Européen et du Conseil”, Disponível em: <<http://www.tredi.com>> Acesso em 17 de Novembro de 2006.

DRAXPOWER (2002), “Indicative BATNEEC (Best Available Techniques Not Entailing Excessive Cost” and BPEO (Best Practicable Environmental Option) Assessment of Options for Long-term Burning of Coal/Petroleum Coke Blends at Drax Power Station, Disponível em: <<http://www.draxpower.com>> Acesso em 15 de Novembro de 2006

DUCKETT, E. J. (2002), “NO_x Controls for Steel Industry Sources” *AISE Steel Technology*, v 79, n 4, pp 43-52.

EIA (2006), “Energy Information Administration”, Disponível em: <<http://www.eia.doe.gov/cneaf/coal>> Acesso em 6 de Outubro de 2006.

ENVIRONMENT CANADA (2006), “Guidance Document for Management of Waste from the Base Metals Smelting Sector”, Disponível em: <<http://www.ec.gc.ca>> Acesso em 2 de Outubro de 2006.

EPA (2000), “NO_x Control Technologies for The Cement Industry”, Disponível em: <<http://www.epa.gov>> Acesso em 6 de Novembro de 2006.

EPA (2000), “National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants: Final Standards for Hazardous Air Pollutants for Hazardous Waste Combustors (Phase I Final Replacement Standards and Phase II); Final Rule” Disponível em: <<http://www.epa.gov>> Acesso em 6 de Novembro de 2006.

GARCIA, R. (2002), *Combustíveis e Combustão Industrial*, Interciência , 1 ed., 202p.

GARRARD, A., FRAGA, E. S. (1998), “Mass Exchange Network Synthesis Using Genetic Algorithms”, *Computers Chemical Engineering*, v 22, n 12, pp 1837-1850.

GIMÉNEZ-MOLINA, S., BLANCO, M.T., MARR, J., E GLASSER, F. P. (1992), “Phase Relations in the Systems Ca₂SiO₄ – CaO – CaSO₄ – CaF₂ Relevant to Cement Clinkering”, *Advances in Cement Research*, v 4, n 14, pp 81-86

GUPTA, A. K., SIVAKUMAR, A. I. (2002), “Simulation Based Multiobjective Schedule Optimization in Semiconductor Manufacturing”, *Proceedings of the 2002 Winter Simulation Conference*. Singapore

HENKE, K. R. (2005), “Trace Elements Chemistry of Fly Ashes from Co-combusted Petroleum Coke and Coal”, Disponível em: <<http://www.flyash.info/2005/>> Acesso em 15 de Novembro de 2006

HOUCK, C. R., JOINES, J. A., KAY, M. G. (1995), “A Genetic Algorithm for Function Optimization”, *NCSU-IE Technical Report 9509*, North Carolina State University

- IEA (2005)**, “International Energy Agency. The Use of Petroleum Coke in Coal-fired Plant. Clean Coal Centre”, Disponível em: < <http://www.iea-coal.org.uk/> > Acesso em 5 de Dezembro de 2005.
- IPCC (2001)**, “Reference Document on Best Available Techniques in Cement and Lime Manufacturing Industries”, Disponível em: <<http://www.jrc.es>> Acesso em 6 de Novembro de 2006.
- JOHN, V. M., CINCOTTO, M. A. (2006)**, “Alternativas de Gestão dos Resíduos de Gesso”, Disponível em: <<http://www.reciclagem.pcc.usp.br>> Acesso em 2 de Outubro de 2006.
- KACIMI, L., SIMON-MASSERON, A., GHOMARI, A., DERRICHE, Z. (2006)**, “Influence of NaF, KF and CaF₂ addition on the clinker burning temperature and its properties”, *C. R. Chime* , v 9, pp 154-163.
- KAPLAN, E., NEDDER, N. (2001)**, “Petroleum Coke utilization for Cement Kiln Firing”, *Cement Industry Technical Conference, IEE-IAS/PC*, pp 251-263
- KAWAI, B., URIAS, C., LEONEL, L., MURIEL, A. (2006)**, “Poluição Ambiental por Metais”, Disponível em: <<http://www.soaresoliveira.br> > Acesso em 21 de Novembro de 2006.
- KAZANTZIS, G. (2000)**, “Thallium in the Environment and Health Effects” *Environmental Geochemistry and Health*, v 22, pp 275-280.
- KLEPPINGER, E. W. (1993)**, “Cement Clinker: An Environmental Sink for Residues from Hazardous Waste Treatment in Cement Kilns”. *Waste Management* , v 13, n 8, pp 553-572.
- KURUNOV, I. F. (2003)**, “Prospects for the Use of Non-Agglomerated Iron-Bearing Materials in the Blast Furnace”, *Metallurgist*, v 47,ns 5-6.
- KUSIAK, A. (1999)**, *Engineering Design: Products, Processes, and Systems*, Academic Press, San Diego

- LAWRENCE, L. B., JOSEPH, R. H. (2006)**, “Chemical Analyses of Middle and Upper Pennsylvanian Coals from Southeastern Kansas”, Disponível em: <<http://www.kgs.ku.edu>> Acesso em 11 de Outubro de 2006
- LORA, E. S., NASCIMENTO, M. R. (2004)**, *Geração Termelétrica*, Editora Interciência Ltda, v1, 629p.
- MAHASNEH, B. Z., SHAWABKEH, R. A. (2005)**, “Compressive Strength and Permeability of Sand-Cement-Clay Composite and Application for Heavy Metals Stabilization”, Disponível em: <<http://www.ejge.com/2005/>> Acesso em 12 de Outubro de 2006
- MARINGOLO, V. (2001)**, *Clínquer Co-Processado: Produto de Tecnologia Integrada para Sustentabilidade e Competividade da Indústria de Cimento*, Tese de Doutorado em Mineralogia e Petrologia, Universidade Estadual Paulista, USP, 174 p.
- MCQUEEN, A. T., BORTZ, S. J., HATCH, M. S., LEONARD, R. L. (1995)**. “Cement Kiln NO_x Control” *IEE Transactions on Industry Applications*, v 31, n 1, pp 36-44.
- MILLER, F. M., HAWKINS, G. J. (2000)**. “Formation and Emission of Sulfur Dioxide from the Portland Cement Industry”. *Portland Cement Association*, serial 2460a.
- MILLER, F. M., YOUNG, G. L., SEEBACH, M. V. (2001)**. “Formation and Techniques for Control of Sulfur Dioxide and Other Sulfur Compounds in Portland Cement Kiln Systems”. *Portland Cement Association* , serial 2460.
- MINTUS, F., HAMEL, E. S., KRUMM, E. W. (2006)**, “Wet Process Rotary Cement Kilns: Modeling and Simulation ”, *Clean Techn Environ Policy*, v 8, pp 112-122.
- MME (2006)**, “Ministério de Minas e Energia”, Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>> Acesso em 22 de Agosto de 2006.
- MOHANTY, B. (1997)**, *Technology, Energy Efficiency and Environmental Externalities in the Cement Industry*, School of Environment, Resources and Development, Asian Institute of Technology, Thailand, 117p.

- MOIR, G. K., GLASSER, F. P. (1992)**, “Mineralizers, Modifiers and Activators in the Clinkering Process” *9th International Congress on the Chemistry of Cement*, New Delhi, pp 125-152.
- MOKRZYCKI, E., ULIASZ-BOCHENCZYK, A. (2003)**, “Alternative Fuel for the Cement Industry”, *Applied Energy*, v 74, pp 95-100.
- MONTEVECHI, J. A. B. (2006)**, *Pesquisa Operacional*, Apostila do Curso de Pesquisa Operacional, Universidade federal de Itajubá, UNIFEI, 134p.
- NASH, S. G., SOFER, A. (1996)**, *A Linear and Nonlinear Programming*, McGraw-Hill, 692p.
- NIELSEN, P. B., JEPSEN, O. L. (1990)**, “An Overview of the Formation of SO₂ and NO_x in Various Pyroprocessing Systems” *IEE Cement Industry Technical Conference, XXXII*, Tarpon Springs.
- NIELSEN, P. B., JEPSEN, O. L. (1991)**, “An Overview of the Formation of SO₂ and NO_x in Various Pyroprocessing Systems” *IEE Transactions on Industry Applications*, v 27, n 3, pp 431- 439.
- OLIVEIRA, A. C. M. (2001)**, *Algoritmos Evolutivos para Problemas de Otimização Numérica com Variáveis Reais*, Monografia Apresentada para o Curso de Qualificação de Computação Aplicada, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, 52 p.
- OLIVEIRA, L. S. (2005)**, *Uma Contribuição ao Estudo dos Métodos de Otimização Multi-Objetivo*, Dissertação de Mestrado em Engenharia, Universidade Federal de Uberlândia, UFU, 117 p
- OLIVEIRA, M. E. (2004)**, “Materiais de Construção Civil”, Disponível em: < <http://www.feg.unesp.br> > Acesso em 22 de Janeiro de 2007.
- OSHA (2006)**, “Occupational Safety & Health Administration: Cadmim – Health Effects”, Disponível em: < <http://www.osha.gov> > Acesso em 21 de Novembro de 2006.

- OZSOY, C., KURAL, A., CETINKAYA, M., ERTUG, S. (2001)**, “Constrained MMO Self-tuning Composition Control in Cement Industry”, *ETFA'99 7th IEE International Conference*, v 2, pp 1021-1028
- PAMPLONA, E. O. (1999)**, “Avaliação Qualitativa de Cost Drivers pelo método AHP”, *VI ABCustos*. São Paulo
- PASSANT, N. R., PEIRCE, M., RUDD, H. J., SCOTT, D. W., MARLOWE, I., WATTERSON, J.D. (2002)**, “UK Particulate and Heavy Metal Emissions from Industrial Processes” Disponível em: <<http://www.aeat.com>> Acesso em 13 de Novembro de 2006.
- PCA (2006)**, “Evolution of Mercury from Limestone” Disponível em: <<http://www.cement.org>> Acesso em 18 de Janeiro de 2007
- PETCOKE REPORT (2005)**, Disponível em: <<http://www.hillenergyforecasts.com>> Acesso em 10 de Janeiro de 2005.
- PIPILIKAKI, P., KATSIOTI, M., PAPAGEORGIOU, D., FRAGOULIS, D., CHANIOTAKI, E. (2005)**, “Used of Tire Derived Fuel in Clinker Burning”, *Cement & Concrete Composites*, v 27, pp 843-847.
- PUERTAS, F., BLANCO-VARELA, M. T., VGZQUEZ, T., PALOMO, A. (1996)**, “Influence of Sand Nature on Burnability of White Cement Raw Mixes Made Using CaF₂ and CaSO₄, Fluxing/Mineralizer Pair”, *Cement and Concrete Research*, v 26, n 9, pp 1361-1367.
- RAGHUBIR, S., MUKHWANAZI, A., HIETKAMP, S. (2006)**, “Specialist Study: Materials Handling & Solid Waste”, Disponível em: <<http://smelter.csir.co.za>> Acesso em 2 de Outubro de 2006.
- RAINA, K., JANAKIRAMAN, L. K. (1998)**, “Use of Mineralizer in Black Meal Process for Improved Clinkerization and Conservation of Energy”, *Cement and Concrete Research*, v 28, pp 1093-1099.

- RAMOS, M. D. (1997)**, *Estudo das Emissões de Poluentes Oriundos de Fábricas de Cimento Portland e sua Dispersão na Atmosfera*, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, Escola Federal de Engenharia de Itajubá, 138 p.
- RAO, S. S. (1995)**, *Engineering Optimization*, Wiley-Interscience Publication, 3 ed., 903p
- SAATY, T. L. (1991)**, *Método de Análise Hierárquica*, McGraw-Hill Ltda, 367p
- SALOMON, V. G. (2002)**, *Avaliação dos Efeitos da Presença de Metais Pesados nos Resíduos Co-Processados quando Utilizados como Combustíveis Alternativos e Matéria-Prima na Indústria Cimenteira*, Dissertação de Mestrado em Engenharia, Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI, 146 p.
- SANJAASUREN, R., RYMYANTSEV, P. F. (19972)**. “Synthesis of Low Temperature Portland Cement Clinker by Using Composite Mineralize”. *10th International Congress on the Chemistry of Cement*, Sweden, pp 267-276
- SANTI, A. M., SEVÁ, A. O. (1999)**, “Resíduos Renováveis e Perigosos como Combustíveis Industriais. Estudo sobre a Difícil Sustentação Ambiental da Fabricação de Cimento no Brasil, anos 1990”, *VIII Congresso Brasileiro de Energia*, Rio de Janeiro.
- SANTI, A. M., SEVÁ, A. O. (2004)**, “Combustíveis e Riscos Ambientais na Fabricação de Cimento”, *II Encontro Nacional de Pós-Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade*, Campinas
- SATAKSHI, B., MUKHERJEE, S., MITTAL, R. C. (2005)**, “Order reduction of linear discrete systems using a genetic algorithm”, *Applied Mathematical Modelling*, v 29, pp 565-578.
- SCHUHMACHER, M., DOMINGO, J. L., GARRETA, J. (2004)**. “Pollutants Emitted by a Cement Plant: Health Risks for the Population Living in the Neighbourhood” *Environmental Research* , v 95, pp 198-206
- SELLITTO, M. A. (1999)**, *Sistemas de Produção Sincronizado: Uma Aplicação em Processos Produtivos de Propriedade Contínuos Segundo a Teoria das Restrições*,

Dissertação de Mestrado Profissionalizante em Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, 176 p.

SILVA, E. M., GONÇALVES, V., MUROLO, A. C. (1998), *Pesquisa Operacional*, editora Atlas, 3 ed., 184p

SILVA, R. J. (1994), *Análise Energética de Plantas de Produção de Cimento Portland*, Tese de Doutorado em Engenharia, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 242 p.

SMITH, A. E., COIT, D. W. (1995), *Handbook of Evolutionary Computation*, A Joint Publication of Oxford University Press and Institute of Physics Publishing

SWAIN, A. K. (1995), “Material Mix Control in Cement Plant Automation”, *Control Systems Magazine, IEEE* , v 15, pp 23-27.

TECECO (2006), “The Cement & Concrete Industry-Future Developments?”, Disponível em: <<http://www.tececo.com>> Acesso em 12 de Novembro de 2006.

TENÓRIO, J. A. S., ARAÚJO, F. S., PEREIRA, S. R., ESPINOSA, D. R., BARROS, A. (2003), “Decomposição da Fase Majoritária do Cimento Portland – Parte I: Alita Pura”, *Metalurgia & Materiais*, v 56, n 2, pp 87-90.

TFHRC (2007), “Turner Fairbank Highway Research Center”, Disponível em: <<http://www.tfhrc.gov>> Acesso em 18 de Janeiro de 2007.

TOKYAY, M. (1999), “Effect of Chemical Composition of Clinker on Grinding Energy Requirement”, *Cement and Concrete Research*, v 29, pp531-535.

TSIVILIS, S., CHANIOTAKIS, E., KAKALI, G. (2002), “An Analysis of the Properties of Portland Limestone Cements and Concrete”, *Cement & Concrete Composites*, v 24, pp 371-378.

UNESP (2006), “Museu de Minerais e Rochas Heinz Ebert”, Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/entrar.html>> Acesso em 31 de Outubro de 2006.

- UTLU, Z., SOGUT, Z., HEPBASLI, A., OKTAY, Z. (2006)**, “Energy and Exergy Analyses of Raw Mill in a Cement Production”, *Applied Thermal Engineering*, v 26, pp 2479-2489.
- WORRELL, E., PRICE, L., MARTIN, N., HENDRIKS, C., MEIDA, L.O. (2001)**. “Carbon Dioxide Emissions from the Cement Global Industry” *Energy Environ*, v 26, pp 303-329.
- YOUNG, G. L. (2002)**. “NO_x Formation in Rotary Kilns Producing Cement Clinker Applicable NO_x Control Technique and Cost Effectiveness of These Control Techniques” *Cement Industry Technical Conference, IEEE-IAS/PCA*, Jacksonville, pp 239-254.
- ZEVENHOVEN, R., KILPINEN, P. (2001)**, *Control of Pollutants in Flue Gases and Fuel Gases*, Laboratory of Energy Engineering and Environmental Protection., 2 ed., 298p.