

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

TESE DE DOUTORADO

**Otimização Estocástica Multi-objetivos na
Produção de Cimento Portland com Co-
Processamento de Resíduos e Adição de
Mineralizadores**

Autora: Ana Carla de Souza Masselli Bernardo

Orientador: Prof. Dr. Rogério José da Silva

Co-Orientador: Prof. Dr. Ariosto Bretanha Jorge

Itajubá, Novembro de 2009

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

TESE DE DOUTORADO

**Otimização Estocástica Multi-objetivos na
Produção de Cimento Portland com Co-
Processamento de Resíduos e Adição de
Mineralizadores**

Autora: Ana Carla de Souza Masselli Bernardo

Orientador: Prof. Dr. Rogério José da Silva

Co-Orientador: Prof. Dr. Ariosto Bretanha Jorge

Curso: Doutorado em Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Conversão de Energia

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

Itajubá, Novembro de 2009

M.G. - Brasil.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá –
Bibliotecária Margareth Ribeiro- CRB_6/1700

B523o

Bernardo, Ana Carla de Souza Masselli

Otimização estocástica multi-objetivos na produção de Cimento Portland com co-processamento de resíduos e adição de mineraliza_ dores / Ana Carla de Souza Masselli Bernardo. -- Itajubá, (MG) : [s.n.], 2009.

205 p. : il.

Orientador: Prof. Dr. Rogério José da Silva.

Coorientador: Prof. Dr. Ariosto Bretanha Jorge.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Cimento Portland. 2. Co-processamento. 3. Superfície de res_
posta. I. Silva, Rogério José da, orient. II. Jorge, Ariosto Bretanha,
coorient. III. Universidade Federal de Itajubá. IV. Título.

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

TESE DE DOUTORADO

**Otimização Estocástica Multi-objetivos na
Produção de Cimento Portland com Co-
Processamento de Resíduos e Adição de
Mineralizadores**

Autora: **Ana Carla de Souza Masselli Bernardo**

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

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

Composição da Banca Examinadora

Prof. Dr. José Antônio Perrella Balestieri – FEG-UNESP

Prof. Dr. Luciano Fernando dos Santos Rossi – UTFPR

Prof. Dr. Anderson Paulo de Paiva – IEPG – UNIFEI

Prof. Dr. Genésio José Menon – IEM-UNIFEI

Prof. Dr. Nelson Manzanares Filho – IEM-UNIFEI

Prof. Dr. Rogério José da Silva - IEM – UNIFEI (Orientador)

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, pois Ele me permitiu chegar até aqui!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rogério José da Silva, por acreditar na minha capacidade, pela constante cobrança exercida, por me ensinar que o que se tem a fazer deve ser feito. O meu muito obrigado por me permitir compartilhar do seu conhecimento.

Ao meu Co-orientador, Prof. Dr. Ariosto Bretanha Jorge, por confiar no meu trabalho, pelas constantes cobranças e por respeitar minhas opiniões.

Ao Prof. Dr. Anderson Paulo da Paiva pela ajuda na elaboração da parte estatística do meu trabalho.

Agradeço à Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI, em especial ao coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, bem como seus funcionários por me aceitarem no programa e por me auxiliarem nos trabalhos.

Ao meu esposo Paulo Eduardo, pelo constante incentivo, por acreditar e pela inesgotável paciência dedicada em todos os momentos.

Aos meus familiares que direta ou indiretamente vivem a me incentivar. Principalmente meus pais José Djalma e Telma, que embora não tivessem estudo, sempre acreditaram que um futuro melhor para os filhos seria através do conhecimento.

Aos amigos do Grupo de Estudo de Mecânica Computacional – GEMEC por compartilharem as alegrias, as tristezas e as inseguranças no decorrer deste trabalho.

Aos graduandos Mateus, Fábio e Lina pela dedicação em seus trabalhos e por me permitir aprender com vocês.

Gostaria também de deixar meu agradecimento à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG, que financiou a realização deste trabalho.

A todos vocês, o meu muito obrigado e minha eterna gratidão!

O Senhor é meu Pastor e nada me faltará!
Salmo 22

Resumo

BERNARDO, A. C. S. M. (2009). *Otimização Estocástica Multi-Objetivos na Produção de Cimento Portland com Co-Processamento de Resíduos e Adição de Mineralizadores*, Itajubá, 205 p. Tese (Doutorado em Conversão de Energia) Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

A produção de cimento Portland é um processo complexo que envolve matérias-primas específicas e elevado consumo de energia, tanto térmica quanto elétrica, representando elevado custo de produção. Como combustíveis alternativos para a indústria cimenteira têm-se utilizado resíduos industriais. A principal vantagem de se utilizar técnicas de co-processamento está na possibilidade de reduzir o consumo de combustíveis tradicionais e matérias-primas primárias e proporcionar a redução de disposição de resíduos no meio ambiente. Estudos revelam que determinados resíduos podem conter substâncias mineralizadoras. Os mineralizadores diminuem o calor de reação necessário à formação do clínquer, permitindo uma redução da temperatura de chama dentro do forno rotativo, o que implica numa redução do consumo de combustível e até a substituição por combustíveis de menor poder calorífico. Para se obter uma mistura destas variáveis considerando as restrições de ordem operacional e ambiental, técnicas de otimização são necessárias. Para que os resultados obtidos fossem robustos, foi realizado um estudo da variabilidade das variáveis para se determinar as variáveis como estocásticas ou determinísticas. As variáveis conhecidas como estocásticas foram analisadas por superfície de resposta e foram obtidas as funções de média e variância da função custo de produção. Para otimizar os dados obtidos foi utilizado o algoritmo Controlled Random Search Algorithm – CRSA. Foi aplicado otimização multi-

objetivo para se otimizar a função custo de produção juntamente com as funções média e variância. O estudo mostra ser possível empregar três tipos de resíduos simultaneamente, obtendo um custo robusto dentro do intervalo analisado. A mistura destes resíduos permite uma redução no consumo de matéria prima em 6000 ton por mês. A introdução de resíduos como combustível permite a redução de combustível tradicional. Os resultados mostram que é possível obter um cimento de qualidade através das misturas que se obteve da otimização. A introdução de resíduos como substitutos parciais de matérias-primas representa uma economia de aproximadamente 5% na introdução de matérias-primas tradicionais. O resíduo fosfógeno pode ser adicionado ao processo mantendo a qualidade do produto final. A introdução de resíduos como combustível secundário permite a redução de combustível primário como o carvão mineral.

Palavras-chave

Cimento Portland, Mineralizadores, Co-processamento, Superfície de Resposta, Otimização Estocástica Multi-Objetivos.

Abstract

BERNARDO, A. C. S. M. (2009). *Stochastic Multi-Objective Optimization in the Portland Cement Production with Wastes Co-processing and Mineralizers Addition*, Itajubá, 205 p.
Doctor Thesis - Institute of Mechanical Engineering, Federal University of Itajubá.

The Portland cement production is a complex process that involves specific raw materials and high consumption of energy, as much thermal as electric, representing high cost production. As alternative fuels for the cement industry industrial wastes have been used. The main advantage of using co-processing techniques is in the possibility to reduce the consumption of traditional fuels and primary raw materials and to promote the reduction of disposition of residues in the environment. Recent studies show that certain residues can contain mineralizers substances. The mineralizers reduce the necessary reaction heat to the formation of the clinker. The reduction in the reaction heat allows a reduction of the consumption of fuel and it promotes the substitution for fuels of smaller calorific power. To obtain an appropriate mixture, considering the variables and the restrictions of operational and environmental order, optimization techniques are necessary. To obtain robust results it was carry out a study of the variability of the variables through Designs of Experiments technique. The data obtained were optimized through the Controlled Random Search Algorithm - CRSA. The variables known as stochastic were analyzed by response surface and they were obtained the average and variance functions of the production cost function. Optimization multi-objective was applied to optimize the production cost function together with the average and variance functions. The study shows to be possible to use three types of residues simultaneously, obtaining a robust cost inside of the interval analyzed. The mixture of these

residues allows a reduction in the raw materials consumption in 6000 ton a month. The introduction of residues as fuel allows the reduction of traditional fuel. The results show that it is possible to obtain quality cement through the mixture that was obtained from the optimization. The introduction of industrial wastes as partial substitutes of raw materials represent an economy of approximately 5% in the introduction of raw materials traditional. The residue phosphogypsum can be added to the process maintaining the quality of the final product. The introduction of industrial waste as secondary fuel allows the reduction in the consumption of mineral coal.

Keywords: Portland Cement, Mineralizers, Co-Processing, Response Surface, Stochastic Multi-Objective Optimization.

Sumário

SUMÁRIO	I
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	VII
SIMBOLOGIA	X
CAPÍTULO 01	1
INTRODUÇÃO	1
1.1- Considerações Iniciais	1
1.2- Objetivos do Trabalho	6
1.3- Motivação para o Trabalho e suas Contribuições Esperadas	9
1.4- Estrutura do Trabalho de Doutorado	13
CAPÍTULO 02	16
O CIMENTO PORTLAND	16
2.1- Definição de Cimento Portland e seu Uso na História	16
2.2- Evolução da Humanidade e a Importância do Cimento na Sociedade	17
2.3- Matéria-Prima para a Fabricação de Cimento Portland	25
2.3.1- Calcário	25
2.3.2- Argila	27
2.3.3- Gesso	28
2.4- Etapas do Processo de Fabricação do Cimento Portland	29
2.4.1- Extração e Britagem das Matérias-Primas	30
2.4.1.1- Módulo de Sílica (MS)	31
2.4.1.2- Módulo de Alumina (MA)	32
2.4.1.3- Fator de Saturação da Cal (FSC)	32
2.4.2- Preparo dos Combustíveis	34
2.4.3- Clinquerização	35

2.4.4- Moagem	35
2.4.5- Novas Técnicas de Produção de Cimento Portland	36
2.4.5.1- Torre de Ciclones	36
2.4.5.2- Pré-Calcinadores	37
2.4.6- Adições em Cimento Portland	38
2.5- Tipos de Cimento Portland	39
2.6- Processos de Fabricação do Cimento Portland	41
2.6.1- Processo de via úmida	41
2.6.2- Processo de via semi-úmida	42
2.6.3- Processo de via seca	42
2.6.4- Processo de via semi-seca	42
2.7- Combustíveis Utilizados na Fabricação de Cimento Portland	42
2.7.1- Carvão Mineral	44
2.7.2- Gás Natural	44
2.7.3- Óleo Combustível	45
2.7.4- Coque de Petróleo	45
2.7.5- Co-processamento: Uso de Resíduos como Substituto Parcial de Matéria-Prima ou Combustível	47
2.7.5.1- Resíduos com Matérias-Primas Secundárias	50
2.7.5.1.1- Mix de alimentação da Torre	51
2.7.5.1.2- Resíduo de Alumínio	51
2.7.5.2- Resíduos como Combustíveis Secundários	53
2.7.5.2.1- Moinha de Carvão Vegetal	53
2.7.5.2.2- Pneus Usados	53
2.8- Mineralizadores	54
2.8.1- Resíduo Fosfógeno	59
2.9- Poluentes Atmosféricos Oriundos da Produção de Cimento Portland	56
2.10- Gases gerados na Produção de Cimento Portland	57
2.10.1- Dióxido de Carbono - CO ₂	61
2.10.2- Óxidos de Nitrogênio - NO _x	62
2.10.3- Óxidos de Enxofre - SO _x	62
CAPÍTULO 03	64
MODELAGEM DA PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND	64
3.1- Introdução	64
3.2- Etapas para a Elaboração da Modelagem da Produção de Cimento Portland	66

	iii
3.3- Análise de Sensibilidade na Produção de Cimento Portland	69
3.4- Técnicas de Planejamento de Experimento: Conceitos Fundamentais	70
3.5- Aplicação da Técnica de Superfície de Resposta na Produção de Cimento Portland	73
3.5.1- Planejamento Composto Central	76
3.5.2- Projeto Box-Behnken	76
3.6- Modelagem da função Custo de Cimento Portland	77
3.7- Modelagem dos Elementos Inorgânicos da Produção do Cimento Portland	91
3.7.1-Antimônio (Sb)	103
3.7.1.1- Efeitos do Antimônio na Saúde Humana e no Meio Ambiente	103
3.7.2- Arsênio (As)	104
3.7.2.1- Efeitos do Arsênio na Saúde Humana e no Meio Ambiente	105
3.7.3- Boro (B)	106
3.7.4- Bário (Ba)	107
3.7.4.1- Efeitos do Bário na Saúde Humana e no Meio Ambiente	108
3.7.5- Berílio (Be)	108
3.7.5.1- Efeitos do Berílio na Saúde Humana e no Meio Ambiente	109
3.7.6- Cádmio (Cd)	110
3.7.6.1- Efeitos do Cádmio na Saúde Humana e no Meio Ambiente	110
3.7.7- Cobalto (Co)	111
3.7.8- Cromo (Cr)	112
3.7.8.1- Efeitos do Cromo na Saúde Humana e no Meio Ambiente	113
3.7.9- Cobre (Cu)	113
3.7.10- Sódio (Na) e Potássio (K)	114
3.7.11- Sulfatos de Sódio e Potássio - (Na_2SO_4 e K_2SO_4)	115
3.7.12- Lítio (Li)	115
3.7.13- Magnésio (Mg)	116
3.7.14- Manganês (Mn)	117
3.7.15- Molibdênio (Mn)	118
3.7.16- Níquel (Ni)	118
3.7.17- Fósforo (P)	118

3.7.18- Chumbo (Pb)	119
3.7.18.1- Efeitos do Chumbo na Saúde Humana e no Meio Ambiente	120
3.7.19- Rubídio (Rb)	120
3.7.20- Vanádio (V)	121
3.7.21- Zinco (Zn)	121
3.8- Calor de Formação na Produção de Cimento Portland	122
3.8.1- Entalpia de Formação	122
CAPÍTULO 04	128
OTIMIZAÇÃO NA PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND	128
4.1- Introdução	128
4.2- Problema Geral de Otimização	136
4.3- Otimização Estocástica	139
4.4- Otimização Multi-Objetivos	141
4.5- Técnicas de Otimização Aplicadas no Trabalho	148
4.5.1- Programação Seqüencial Quadrática – SQP	148
4.5.2- Algoritmo de Busca Global Controlada	149
4.5.3- Algoritmo Genético – GA	153
4.5.4- Non-Dominated Search Genetic Algorithm – NSGA	156
CAPÍTULO 05	159
RESULTADOS E DISCUSSÕES	159
5.1- Resultados da Modelagem de Otimização na Produção de Cimento Portland	159
5.2- Resultados da Superfície de Resposta	162
5.3- Resultados de Otimização multi-objetivos na Produção de Cimento Portland	180
5.4- Resultados do Calor de Formação na Produção de Cimento Portland	187
CAPÍTULO 06	189
CONCLUSÕES	189
6.1- Conclusões	189
6.2- Sugestões para Trabalhos Futuros	190
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	192

Lista de Figuras

Figura 1: Primeira patente de cimento: Pedra artificial	17
Figura 2: Forno de Vicat	19
Figura 3: Aparelho de Vicat	19
Figura 4: Forno de câmara horizontal	19
Figura 5: Produção mundial de cimento Portland	23
Figura 6: Jazida de calcário	26
Figura 7: Jazida de argila	27
Figura 8: Areia como matéria-prima para a produção de cimento Portland	28
Figura 9: Gesso	29
Figura 10: Etapas do processo de fabricação do cimento Portland	30
Figura 11: Britador de mandíbulas	31
Figura 12: Moinho de bolas	34
Figura 13: Moinho de bolas com separador	35
Figura 14: Forno horizontal para clinquerização	36
Figura 15: Torre de ciclone	37
Figura 16: Fluxo de gás e sólidos em ciclones	37
Figura 17: Pré-aquecedor e pré-calcinador em linha na produção de cimento Portland	38
Figura 18: Estrutura do consumo no setor de cimento	43
Figura 19: Uso de fontes energéticas no setor cimenteiro	44
Figura 20: Emissão de CO ₂ no ano de 2002 e a contribuição da indústria de Cimento Portland	59
Figura 21: Pontos representados e analisados no delineamento composto central	76

Figura 22: Pontos apresentados e analisados no Delineamento Box-Behnker	77
Figura 23: Classificação geral dos métodos clássicos de otimização	133
Figura 24: Modelo clássico de algoritmo evolutivo	133
Figura 25: Soluções dominadas e não dominadas em frente de Pareto	143
Figura 26: Problemas de otimização com restrições (g_1 e g_2) não lineares e lineares	148
Figura 27: Problemas de otimização com função-objetivo quadrática e restrições lineares e problemas de otimização com função-objetivo linear e restrições lineares	149
Figura 28: Dados obtidos após delineamento	168
Figura 29: Gráfico das variáveis de significância no delineamento PB	169
Figura 30: Gráfico de Pareto para visualizar os efeitos das variáveis de processo	170
Figura 31: Superfície de resposta das variáveis significativas com o custo (resposta)	171
Figura 32: Exemplo do método Steepest Descent	173
Figura 33: Resultados obtidos após delineamento	176
Figura 34: Resultados obtidos após delineamento	178
Figura 35: Superfície de resposta da produção de cimento Portland	179

Lista de Tabelas

Tabela 01: Produção de cimento Portland nos países até 2004	21
Tabela 02: Produção de cimento Portland nos países até 2006	22
Tabela 03: Informações do quaternário principal que constitui o cimento Portland	28
Tabela 04: Evolução do consumo final por setor industrial – cimento	43
Tabela 05: Resíduos comumente utilizados pelas indústrias cimenteiras como matéria-prima ou combustível secundária	52
Tabela 06: Números de fábricas em países que co-processam pneus	54
Tabela 07: Número de ensaios, tratamentos ou combinações de alguns esquemas fatoriais completos	71
Tabela 08: Fatores considerados no planejamento de experimentos inicial do custo de Produção de cimento Portland	72
Tabela 09: Classificação dos materiais utilizados na indústria de cimento Portland	78
Tabela 10: Composição química das possíveis matéria-primas e combustíveis (primários e secundários) da produção de cimento Portland	80
Tabela 11: Composição das variáveis utilizadas na modelagem da produção de cimento Portland	83
Tabela 12: Custo de cada variável da função custo de produção de cimento Portland	84
Tabela 13: Limites máximos de poluentes permitidos pela lei ambiental europeia (Directive 2000/76/EC)	94
Tabela 14: Limites máximos de poluentes permitidos pela lei ambiental brasileira (CONAMA 264/1999)	94

Tabela 15: Valores médios dos metais encontrados nos resíduos (ppm)	96
Tabela 16: Variáveis da função metais na produção de cimento Portland	98
Tabela 17: Composição dos elementos químicos contidos nos resíduos e combustíveis utilizados na produção de cimento (em ppm)	99
Tabela 18: Composição dos elementos químicos contidos nos resíduos e combustíveis utilizados na produção de cimento (mg/kg).	99
Tabela 19: Temperaturas em que ocorrem as reações dos principais constituintes do cimento Portland	125
Tabela 20: Resultados obtidos da otimização usando o algoritmo CRSI na produção de cimento Portland	160
Tabela 21: Quantidade de resíduo introduzido na produção como substitutos de matérias-primas tradicionais	160
Tabela 22: Resultados de consumo de combustíveis	161
Tabela 23: Variação dos custos dos coeficientes das variáveis envolvidas na produção de cimento Portland	163
Tabela 24: Delineamento PB para as variáveis envolvidas no processo de fabricação de cimento Portland	164
Tabela 25: Aplicação do método steepest descent nas variáveis conhecidas como sensíveis na produção de cimento Portland	174
Tabela 26: Resultado do método Steepest Descent considerando constante a variável calcário e alterando as variáveis areia e moinha de carvão	175
Tabela 27: Fatorial completo considerando as variáveis que são sensíveis no custo produção de cimento Portland	176
Tabela 28: Resultado do método Steepest Descent nas variáveis calcário e energia elétrica	177
Tabela 29: Resultado do método Steepest Descent considerando constante o valor da variável calcário, alterando a variável energia elétrica	178
Tabela 30: Resultados de misturas possíveis para obter cimento Portland	182
Tabela 31: Valores obtidos para as funções objetivos	182
Tabela 32: Resultado da Mistura obtida para a produção de cimento Portland com adição de resíduos como matéria-prima secundária, mineralizador e combustível alternativo	183
Tabela 33: Introdução de resíduos na produção de cimento otimizada	183
Tabela 34: Resultados obtidos considerando a introdução de fosfógeno sem restrição	184
Tabela 35: Resultados de média, variância e custo de produção de cimento Portland	

	ix
com a introdução do resíduo fosfogesso sem restrição	185
Tabela 36: Resultado da introdução de resíduo fosfogesso sem restrição	185
Tabela 37: Resultado do consumo de combustível na produção de cimento Portland com co-processamento	186

Simbologia

Siglas

ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland	
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas	
AEs	Algoritmos Evolutivos	
AGs	Algoritmos Genéticos	
ANP	Agência Nacional de Petróleo	
BEN	Balanco Energético Nacional	
CE	Computação Evolutiva	
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente	
CPI	Cimento Portland Comum	
CPII	Cimento Portland Composto	
CPII-E	Cimento Portland Composto de Escória	
CPII- F	Cimento Portland Composto de Filler	
CPII-Z	Cimento Portland Composto de Pozzolana	
CPIII	Cimento Portland de Alto Forno	
CPIV	Cimento Portland Pozolânico	
CPV- ARI	Cimento Portland de Alta Resistência Inicial	
PB	Plackett-Burman	
PCI	Poder Calorífico Inferior	
PCS	Poder Calorífico Superior	

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Durante séculos, a sociedade se desenvolveu sem nenhum planejamento. Embora o desenvolvimento fosse favorável, com o passar dos anos a mesma sociedade gerou um grande problema atual: a degradação ambiental (Braga *et al.*, 2002; Lora, 2002). Dentre as degradações e impactos ambientais provocados, podem-se citar os resíduos gerados nos diversos ramos de atividades. O reflexo da despreocupação é conhecido atualmente como: lixões a céu aberto, efluentes industriais que contaminam rios e lençóis freáticos, enchentes causadas pelo acúmulo de entulhos em galerias de esgoto e surtos de doenças de veiculação hídrica provenientes do acúmulo de água em pneus descartados inadequadamente (ABETRE, 2006).

A evolução tecnológica, que por um lado causa severos danos, por outro permite que novas tecnologias surjam e promovam a redução do desperdício na produção, o melhor aproveitamento dos insumos e a eliminação do uso de matérias-primas escassas ou poluidoras (Vamvuka *et al.*, 2009). Mesmo com as modernas técnicas de produção, os resíduos gerados são uma preocupação mundial.

Diante desse fato, as sociedades contemporâneas encontram-se em face de uma realidade nunca antes imaginada: a de que existem limites ao crescimento e que ou repensamos o atual modelo de desenvolvimento, ou não teremos como assegurar qualidade de vida para as gerações futuras.

Dentre os grandes problemas ambientais atuais encontra-se a necessidade de destinar milhões de toneladas de resíduos, sejam eles industriais, comerciais ou residenciais, sem comprometer o meio ambiente e o bem estar da população. Só no Brasil são gerados, por ano, cerca de 2,7 milhões de toneladas de resíduos industriais (SNIC, 2009).

Nos últimos anos, com o intuito de amenizar os problemas criados pela disposição não apropriada de resíduos, as leis ambientais vem se tornando mais rígidas, com o objetivo de forçar a sociedade a praticar o desenvolvimento sustentável, ou seja, produzir para gerar o melhor resultado com o menor impacto ambiental.

Como uma alternativa para amenizar o problema ambiental, a técnica de co-processamento vem sendo amplamente utilizada tanto em nível mundial quanto nacional. Condições específicas de produção de cimento, tais como temperatura elevada e tempo de permanência dos materiais em altas temperaturas, permitem que os compostos orgânicos sejam totalmente destruídos e possibilitam a incorporação de materiais inorgânicos em sua matriz. Nela, os resíduos provenientes de inúmeras atividades podem ser utilizados tanto como combustíveis secundários ou como parte da matéria-prima. Embora a técnica de co-processamento seja uma realidade tanto na Europa como nos Estados Unidos, desde a década de 1960, no Brasil se tornou mais evidente na década de 1990 e a cada dia vem aumentando a consciência para a reciclagem e co-processamento de resíduos (Ahluwala e Page, 1992).

A prática do co-processamento de resíduos em indústrias cimenteiras, além de proporcionar melhor qualidade ao meio ambiente, pois elimina quantidades expressivas de resíduos que seriam descartados em aterros, diminui a emissão de poluentes na atmosfera e também contribui para a diminuição dos custos de produção. Atualmente, o uso de resíduos em fornos de cimento proporciona dividendos à indústria, isto é, além de receber os resíduos para serem utilizados como combustível, a indústria cimenteira recebe valores monetários para queimar este passivo ambiental (Cook e Kemm, 2004; Mokrzycki e Bochen'czyk, 2003; Princiandaro *et al.*, 2003).

O cimento Portland é basicamente uma mistura de calcário, areia, argila e óxido de ferro, que se fundem em temperaturas altas, isto é, aproximadamente 1450°C. Após a queima, o material é bruscamente resfriado, dando origem a um material granular conhecido como clínquer. O clínquer é então moído juntamente com a adição de 2 a 4% de sulfato de cálcio (gesso – CaSO₄), tendo este a função de moderar a pega dos aglomerantes – os aluminatos de cálcio, para que o tempo de reação de endurecimento seja controlado e permita que o cimento possa ser trabalhado (SNIC, 2009; Salomon, 2002; Silva, 1994).

Tradicionalmente, os combustíveis utilizados na indústria cimenteira são: carvão mineral, óleo combustível, gás natural e coque de petróleo. Tais combustíveis apresentam características específicas de chama e de constituintes para que não influenciem no estágio de clinquerização e por conseguinte, afetem a qualidade do clínquer, principal componente do cimento. Devido ao consumo elevado, estes devem ser cautelosamente selecionados em função de sua composição química elementar, seu poder calorífico e custo (Salomon, 2002; Silva, 1994; Duda, 1977).

Com o co-processamento, combustíveis secundários como pneus usados, resíduos de madeira, solos contaminados, borra de re-refino de óleos lubrificantes, moinha de carvão, raspas de pneus, rejeito carbonoso, solventes e borras de tintas e misturas destes são freqüentemente utilizados na indústria cimenteira (Achternbosch *et al.* 2003; CEMBUREAU, 1999; Santi, 1997). No entanto, devido à complexidade do processo de fabricação, no qual reações químicas são exigidas e precisamente controladas, as quantidades de resíduos devem serem adequadas, pois pode afetar propriedades importantes do cimento, tais como sua qualidade, sua resistência, sua durabilidade, sua impermeabilidade e outros (Trezza e Scian, 2000).

Além das reações que ocorrem entre as matérias-primas, os combustíveis tradicionais e os secundários, o processo de fabricação de cimento nos últimos anos sofreu o acréscimo de mineralizadores, isto é, substâncias, elementos químicos ou até mesmo óxidos de metais pesados que promovam a aceleração das reações e conseqüentemente levem a uma diminuição da quantidade de calor necessário para a clinquerização e por conseqüência reduzem a temperatura de chama necessária ao processo. Este processo permite a diminuição do custo de produção de cimento, pois reduz a quantidade de combustível e também permite que combustíveis menos nobres possam ser utilizados, uma vez que o calor específico exigido

ao processo é menor (Kakali *et al.*, 2005; Emanuelson *et al.*, 2003; Raina e Janakiraman, 1998; Bhatta, 1995).

As altas temperaturas de produção promovem reações complexas e necessárias para garantir a formação e a qualidade do clínquer. Estas temperaturas podem favorecer as emissões de poluentes atmosféricos, como o NO_x térmico oriundo da queima de combustíveis. Por ser um sistema complexo, para melhorar as condições de produção, tais como menor custo de produção, mínima emissão de poluentes atmosféricos, garantia da qualidade final, máxima introdução de resíduos como combustível e substâncias mineralizadoras, um estudo e uma aplicação de otimização se fazem necessários.

Para que dados reais obtidos possam representar um comportamento das variáveis da indústria de cimento num problema de otimização, uma modelagem deve ser realizada.

Na produção de cimento, o problema de otimização deve considerar que as diversas variáveis do sistema não são determinísticas, ou seja, podem sofrer variações naturais em cada produção (Svinning e Hoskuldsson, 2006). Para garantir que a função objetivo custo sofra pouca variabilidade em torno do ponto ótimo, uma análise de variância das variáveis envolvidas no processo de fabricação de cimento deve ser realizada. A análise da variância das variáveis em conjunto com as funções objetivo pré-definidas como importantes para este estudo, permitem obter uma otimização robusta do processo de produção de cimento, isto é, o tratamento da característica estocástica das variáveis implica na obtenção de pontos ótimos pouco sensíveis a variações em função da variação das variáveis.

A busca por pontos ótimos e ao mesmo tempo robustos da função objetivo custo, juntamente com a busca de minimizar a emissão de elementos traços oriundos de matérias-primas e combustíveis secundários, implica que o problema possui mais de um objetivo. Sendo assim, para a obtenção de resultados num problema desse tipo, a técnica de otimização de multi-objetivos deve ser aplicada.

Com o acréscimo de resíduos no forno rotativo de cimento, proveniente do co-processamento, há um aumento de metais pesados e elementos conhecidos como traço no cimento e conseqüentemente a ocorrência de reações químicas destes metais e o acúmulo destes no processo. Para analisar o problema como um todo, isto é, considerando todas as condições impostas pelo processo de fabricação do cimento, um processo de otimização se

torna imprescindível. Tais mudanças somente são viáveis quando um menor custo de produção é obtido com a estrita relação do menor impacto ambiental, uma concentração de metais pesados na quantidade ideal, isto é, que não afete a qualidade do clínquer e que a resistência mecânica exigida, por norma, seja alcançada e de forma mais exata, ou seja, com um pequeno desvio padrão.

Tanto os combustíveis primários como os resíduos empregados como combustíveis secundários possuem composições químicas específicas que reagem após a combustão. Devido à introdução de resíduos, os constituintes químicos destes podem ser incorporados no processo e portanto devem ser investigados, pois tais reações podem influenciar no estágio de clínquerização e por conseguinte na qualidade final do cimento (Ract *et. al*, 2003).

A permanência dos resíduos em alta temperatura por vários segundos permite que vários dos compostos perigosos presentes nos resíduos sejam totalmente destruídos. Entretanto, a maioria dos resíduos são constituídos de materiais inorgânicos, e dentre os inúmeros elementos estão os metais pesados, que podem ser voláteis, semi-voláteis ou de baixa volatilidade. Alguns metais pesados também estão presentes na composição dos combustíveis tradicionais empregados nos fornos, o que leva a uma necessidade de controle dos níveis introduzidos no forno pela alimentação de combustíveis e matérias-primas. Estas substâncias ou elementos afetam a composição química do cimento nas fases iniciais, que são: C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF ; gerando mudanças de quantidade destas fases, isto é, o acúmulo de determinadas substâncias pode promover reações indesejáveis no decorrer da permanência deste elementos nos fornos, ocasionando aumento de custo ou uso de matérias-primas desnecessárias.

O uso de resíduos em concentrações elevadas pode gerar o acúmulo de metais pesados no interior do forno rotativo, pois estes se somarão aos metais comumente encontrados na matéria-prima e nos combustíveis primários, acarretando aumento nas emissões de poluentes durante o processo de fabricação, e já no produto final, o cimento, pela lixiviação de alguns elementos pode transformar-se em um problema de saúde pública.

Portanto, devido à complexidade e um maior número de variáveis a serem controladas, faz se necessário otimizar o processo de modo que tais alterações sejam convenientes, em termos de custos de produção, impacto ambiental, concentração de metais pesados e resistência mecânica.

1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

Ao se utilizar resíduos como combustíveis secundários nos fornos, matérias-primas e/ou agente mineralizador, as cinzas geradas podem aumentar os constituintes considerados elementos traços no clínquer. Dentre as substâncias adicionadas ao clínquer, em especial encontram-se os metais pesados. Por esta razão, faz-se necessário compatibilizá-los com a farinha ou cru, para que tais substâncias possam ser absorvidas na matriz do clínquer, não comprometendo a qualidade do cimento e também os limites de emissões de poluentes na atmosfera devido à volatilidade de alguns destes elementos. A introdução de resíduos no processo implica na introdução de inúmeros compostos orgânicos que devem ser totalmente destruídos. Para que ocorra a destruição total destes compostos é necessário garantir temperatura elevada e tempo de permanência adequado.

Neste trabalho, pretende-se investigar a incorporação de resíduos provenientes de inúmeras atividades na forma de mistura (*blending*), com o intuito de minimizar os custos de produção de cimento, diminuir o consumo de combustíveis fósseis e preservar ou, se possível, aumentar a resistência e a qualidade do cimento. Dentre os resíduos comumente gerados e possivelmente utilizados em cimenteiras, pretende-se investigar substâncias contidas nesses resíduos e que possam agir como substâncias mineralizadoras, pois tais substâncias irão permitir o uso de combustíveis de poder calorífico menor e também uma diminuição na quantidade dos mesmos, pois os mineralizadores aceleram as reações necessárias ao processo de fabricação de cimento. Pretende-se também investigar se o uso de tais resíduos em quantidades maiores pode vir a restringir o uso do cimento devido aos metais pesados nele contidos. Os compostos orgânicos oriundos de resíduos serão investigados no intuito de analisar o local de introdução do resíduo de acordo com a temperatura e tempo necessário para que se atinja total destruição dos mesmos.

A produção de cimento Portland envolve inúmeras variáveis que em geral devem ser consideradas como estocásticas e não determinísticas. Para minimizar o custo de produção, o aumento da introdução de resíduos e seus elementos constituintes, uma modelagem deve ser realizada considerando as restrições de ordem operacional e ambiental. Os resultados obtidos serão analisados quanto ao consumo de calor de formação.

Para conhecer as reações que ocorrem em determinadas temperaturas bem como as reações que desencadeiam quando se inserem resíduos e ou mineralizadores e suas implicações na qualidade final e custo do cimento, um estudo de balanço de calor do processo será realizado. Este estudo se baseia nas propriedades termodinâmicas como entalpia de cada substância química e posteriormente sua variação em função da temperatura e das reações que ocorrem na fabricação do cimento.

Quando se trata de fabricação de cimento, deve-se considerar que é um sistema complexo, no qual as variáveis do problema podem variar consideravelmente devido à sua própria natureza, como por exemplo alteração da composição química das matérias-primas, variação do custo de combustíveis (ocorrência de sazonalidade nos preços de combustíveis), introdução de combustíveis alternativos provenientes de resíduos, inserção de resíduo como parte da matéria-prima, introdução de substâncias mineralizadoras no forno, dentre outros. Tais variáveis podem representar alterações no ponto ótimo obtido pelo método de otimização empregado. Para garantir a robustez, isto é, a mínima variação da função objetivo em torno do ponto ótimo no sistema como um todo, um estudo da variabilidade de variáveis será realizado. Sendo assim, o estudo da estocasticidade das variáveis tem por objetivo principal a obtenção de pontos ótimos robustos, isto é, valores das funções objetivo pouco sensíveis a variações em torno destes pontos ótimos.

A busca por pontos ótimos e ao mesmo tempo robustos implica no uso de técnicas de otimização multi-objetivos. Além de serem múltiplos objetivos, em alguns casos, os objetivos são de naturezas diferentes e então a simples combinação não é viável, pois não apresenta resultados confiáveis.

Em casos em que se consideram múltiplos-objetivos, é comum a necessidade de incluir técnicas de otimização para tomadas de decisão, para se determinar o grau de importância de cada função objetivo dentro do problema de otimização. Estas técnicas podem incluir a atribuição de pesos; de prioridades e são conhecidos como métodos clássicos de otimização multi-objetivos.

Devido ao processo de testes em cimento serem estimados por valores médios, a estocasticidade das variáveis será analisada por técnica probabilística como a análise por superfície de resposta (*response surface*), tendo por objetivo criar uma região de dados

aleatória e probabilística para acelerar a geração da região viável ao ponto ótimo e melhorar os resultados, já que estes são influenciados por inúmeras variáveis.

Sendo assim, além da função custo de produção, outros objetivos a serem otimizados conjuntamente serão a função de média e variância da função custo, obtendo desta forma uma otimização robusta da função custo. Dentre as restrições ao processo se encontram a emissão de poluentes e elementos traços, principalmente os metais pesados, cuja quantidade de emissão é controlada por órgãos ambientais.

Definidas as múltiplas funções objetivo e as restrições na produção de cimento, bem como as restrições de elementos traços, outra forma de obter resultados é através de técnicas de otimização evolutiva, como as várias derivações do Algoritmo Genético.

Neste trabalho será empregada técnica de otimização multi-objetivos evolutiva no intuito de conhecer um resultado que satisfaça o objetivo deste trabalho, isto é, otimização do custo de produção de forma robusta e estocástica juntamente com a minimização das emissões de elementos traços como os metais pesados. Dentro deste complexo sistema se encontra a investigação de substâncias mineralizadoras que, após a otimização, terão sua real contribuição analisada e verificada (através do calor de formação), quanto à redução do consumo de energia requerida ao processo.

Este trabalho é resultado de inúmeras técnicas conhecidas, tais como estudo da análise de sensibilidade de variáveis, técnicas de superfície de resposta, técnicas de otimização mono e multi-objetivos, técnicas evolutivas de otimização multi-objetivos empregadas no setor secundário da economia; a indústria de cimento Portland.

Como objetivo deste trabalho, pretende-se realizar uma modelagem da produção de cimento considerando resíduos comumente empregados pelas indústrias cimenteiras como matéria-prima ou combustível secundário que, após a realização da análise de sensibilidade, possam ser determinados como estocásticos ou determinísticos no modelo. Após o conhecimento do comportamento das variáveis, será desenvolvido um meta-modelo que, através da técnica de otimização multi-objetivo, possa ser robusto para minimizar o custo de produção considerando a introdução de grandes quantidades de resíduos para serem co-

processados nos fornos de cimento, realizando um “*blending*”, sem comprometer a qualidade final do produto, conhecendo e controlando o comportamento dos mineralizadores, que se apresentam ao processo sozinho ou em conjunto. A minimização do custo será otimizada em conjunto com o segundo e terceiro objetivos que são minimizar a média e a variância da função custo de modo a obter uma otimização robusta do custo de produção.

1.3- MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO E SUAS CONTRIBUIÇÕES ESPERADAS

O cimento Portland é, segundo a literatura, o segundo item mais produzido pelo ser humano. Sua importância está embasada nas civilizações antigas, pois a descoberta do fogo e posteriormente a necessidade de se fixar em um local seguro tornou o cimento Portland um material atrativo para a sociedade (CEMBUREAU, 1998).

Se em épocas mais antigas o cimento já apresentava um avanço para a evolução da espécie humana, hoje, com o surgimento das grandes metrópoles e grandes populações concentradas em áreas urbanas, seria impossível o convívio em sociedade sem as obras consideradas de grande porte que foram viabilizadas pelo uso do cimento Portland.

A fabricação de cimento envolve muitas particularidades operacionais, como tipo de forno; processo de fabricação, composição da matéria-prima local, tipo de combustível, idade do equipamento, tipos de equipamentos empregados e por último, mas não menos importantes, as condições econômicas, como as crises ocorridas no mundo devido ao custo elevado do combustível e que abalaram a produção deste insumo. A complexidade da produção do cimento Portland ressalta e favorece o interesse no presente estudo.

As características deste material, tais como tipos de cimentos produzidos no mundo, sua resistência mecânica, aplicabilidade, durabilidade, empregabilidade e adaptabilidade às novas técnicas de produção, fazem com que pesquisadores de diversas partes do mundo e de diversas áreas contribuam constantemente com o avanço na descoberta de novos conhecimentos. Tal afirmação pode ser constatada por inúmeras publicações sobre o assunto no decorrer dos anos.

Com o crescimento populacional, conseqüentemente se verifica um crescimento do uso de cimento. Atualmente, o preço do cimento no mercado é baixo e para manter-se num mercado tão competitivo as indústrias buscam soluções alternativas para diminuir seu custo de produção. Para se obter um clínquer de qualidade, a produção de cimento demanda elevado consumo de energia térmica e elétrica, caracterizando o setor.

O maior consumo de energia elétrica dentro de uma cimenteira encontra-se no processo de moagem do clínquer. Sendo assim, é fundamental o controle dos limites dos módulos de sílica e de alumina. Já para minimizar o consumo de energia térmica, indústrias vêm utilizando a técnica de co-processamento para introduzir resíduos como combustível alternativo. A mistura de resíduos, isto é, o “*blending*” utilizado como combustível, favorece a indústria e o meio ambiente, que deixa de ter este passivo ambiental.

Segundo a Resolução 264 do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA (1999), para introduzir um resíduo novo ou misturas de resíduos – (“*blending*”) no co-processamento em indústria de cimento, dentre os requisitos exigidos está a realização de teste em branco e o teste de queima para se conhecer as reações que irão ocorrer quando estes são adicionados num forno de cimento. Com a modelagem do processo, as reações que costumeiramente ocorrem poderão ser conhecidas e analisadas e assim obter a liberação ou não do *blending* em questão para o uso como combustível secundário ou parte da matéria-prima.

Com o avanço nos estudos, hoje é possível utilizar resíduos como matérias-primas secundárias ou até mesmo atuando como mineralizadores, que são atrativos para o mercado cimenteiro. Substâncias mineralizadoras promovem a aceleração das reações e permitem que a temperatura de queima dentro do forno seja menor que 1450°C. Com uma temperatura menor é possível utilizar combustíveis menos nobres, com menor poder calorífico que os convencionais, influenciando diretamente no custo final do produto.

Continuando os estudos, devido à introdução de resíduos em processos industriais se tornarem viável para o meio ambiente, para garantir que tal atividade não afete a qualidade de vida no planeta, leis de proteção ambiental vêm se modernizando e exigindo maior controle da poluição. Sendo o setor cimenteiro um grande agente poluidor quando não controladas as suas atividades, as leis ambientais vêm impondo limites de emissões de poluentes restritivos, o que impede o uso indiscriminado de resíduos em fornos de cimento. O uso de resíduos em

fornos deve ser de forma criteriosa para que a formação dos gases não possa ultrapassar os limites impostos pelas leis ambientais.

Com tantas particularidades, para diminuir custos de produção e ao mesmo tempo manter os limites de emissões abaixo do limite imposto pelas resoluções ambientais e ainda introduzir o máximo de resíduos, tal condição só é possível mediante a realização de uma otimização do sistema.

No intuito de obter uma qualidade igual ou superior de clínquer prevista pelas normas regulamentadoras, estudos envolvendo técnicas de otimização e balanço de massa serão realizados visando compreender o processo e proporcionar menor custo de produção, menor consumo de combustível fóssil, maior inserção de resíduos como combustível secundário (co-processamento) ou mineralizadores, mínima emissão dos poluentes como o SO_x na atmosfera.

Como a maioria dos problemas reais, este se enquadra nos problemas de otimização multi-objetivos com modelamento das funções na forma estocástica, já que a natureza das variáveis do processo não permite considerá-las determinísticas sem uma prévia análise.

Uma contribuição esperada do presente trabalho é a apresentação de um modelo matemático com o qual se possa simular uma situação real da indústria cimenteira, abrangendo diversos aspectos, como conhecimento e inserção de “blending”, garantia da qualidade final, custo reduzido, menor impacto ambiental e menor consumo de energia.

Este trabalho é dividido em três partes: Parte Tecnológica, Meta-modelo e Otimização.

Na parte tecnológica são investigados os resíduos comumente utilizados pelas indústrias cimenteiras, discorrendo sobre seus constituintes, bem como seu comportamento no processo de fabricação de cimento. Neste estudo serão analisados também os mineralizadores oriundos de resíduos e seu comportamento na produção de cimento.

Para verificar a redução do consumo de combustível e a redução no consumo de energia quando se utilizam mineralizadores, deverá ser previamente analisado um estudo do balanço de calor de formação dos componentes de matéria-prima, combustível primário e secundário. Para conhecer o comportamento dos metais pesados no processo de produção de cimento

Portland, bem como seu impacto no cimento produzido, serão feitos cálculos de balanço de massa e incorporação nas fases do clínquer, considerando as concentrações ao longo do processo.

A concentração de constituintes químicos nas matérias-primas, combustíveis e resíduos são variáveis, e para isto necessitam de um controle eficaz que permita otimizar os níveis de alimentação, com vistas à qualidade, consumo de energia e emissões de poluentes. Sendo assim, para que a mistura alimentada apresente aptidão para formar um clínquer de boa qualidade, é necessário conhecer as variáveis bem como seus limites permitidos ao processo, pois a entrada desordenada dos constituintes pode gerar um material ao término do processo cujas características divergem dos padrões estabelecidos para os diferentes tipos de cimento Portland. A variabilidade das variáveis pode ser fatores de extrema importância na otimização do custo ou não. Para conhecer o comportamento das variáveis que compõem o custo e as variáveis que compõem as emissões de poluentes, técnicas de Planejamento de Experimentos serão empregadas para se obter um conjunto de combinações de possíveis variações e assim, otimizar-las para verificar o quanto influenciam ou não no resultado final. Como resultado, pretende-se conhecer a sensibilidade da função custo e da função de poluentes quanto à variabilidade das variáveis e parâmetros envolvidos no processo. Após a análise de sensibilidade, as variáveis classificadas como estocásticas ao processo serão tratadas para gerar uma superfície de resposta, resultando assim numa função que represente a variabilidade das variáveis do processo. A função de variabilidade da função custo, a própria função custo, bem como a função dos elementos traços e suas restrições constituem a parte de modelagem deste trabalho.

Ao realizar a análise de sensibilidade e gerar uma superfície de resposta, as funções objetivos a serem otimizadas conjuntamente na produção de cimento serão: função custo, função variabilidade do custo, função de poluentes, consideradas as restrições de ordem operacional e de qualidade do clínquer.

O processo de produção de cimento envolve uma complexa combinação de variáveis, e buscar soluções de forma manual, atualmente se torna inviável, pois as variáveis de processo devem ser analisadas e consideradas simultaneamente. Para que a técnica de co-processamento possa ser empregada nos fornos rotativos de cimento com segurança, isto é, mantendo o nível de emissões de gases poluentes, particulados e metais pesados, em níveis pré-definidos, e ainda, com menor custo de produção, técnicas de otimização devem ser

empregadas. Em geral, nos dias atuais se verifica que na maioria dos problemas de engenharia, quando se busca uma solução ótima, muitos objetivos podem ser descritos e desejados serem atingidos ao mesmo tempo. Os objetivos muitas vezes são conflitantes entre si e portanto para se obter um ótimo que atenda a um objetivo sem prejudicar o outro, uma otimização multi-objetivos se faz necessária (Baykasoglu *et. al.*, , (2009); Konak, *et. al.*, (2006); Ehrgott e Gandibleaux, (2003); Fonseca e Flemming, (1995). Dentre as técnicas existentes, as técnicas clássicas de multi-objetivos impõem preferências no vetor funções objetivos, já nos últimos anos, a introdução da estocasticidade em algoritmos, fizeram surgir as técnicas evolutivas, que otimizam um problema baseado na imitação da evolução da natureza para direcionar sua pesquisa do ponto ótimo (Konak, *et. al.*, 2006; Deb, 2001; Zitzler, 1999). A diferença dos algoritmos entre a otimização clássica e a otimização evolutiva é que nos algoritmos evolutivos emprega-se uma população de soluções a cada iteração ao invés de uma única solução (Dias e Vasconcelos, 2002; Leung e Wang, 2000). Neste trabalho serão utilizadas técnicas de otimização multi-objetivos, buscando através de tais técnicas encontrar o menor custo de produção de cimento Portland juntamente com a variância da função custo, isto é, obtendo a otimização de forma robusta, ou seja, aquela na qual o valor ótimo encontrado se mostra estável com relação aos valores ao redor do mesmo. Sendo assim, como resultado, pretende-se desenvolver um modelo de otimização que possa ser usado como ferramenta auxiliar para definir parâmetros para o co-processamento de resíduos nas indústrias cimenteiras de forma segura, tendo como objetivo reduzir o consumo de matérias-primas e combustíveis escassos, e de fontes não renováveis. Esta modelagem permitirá auxiliar a identificar as taxas possíveis de alimentação de resíduos no sistema, o aproveitando seu poder calorífico no processo produtivo, obtendo um custo viável de produção com minimização das emissões de poluentes. Assim, pode-se evitar que uma grande parcela dos resíduos gerados atualmente e passivos existentes deixem de ser dispostos inadequadamente no meio ambiente.

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

No Capítulo 1 encontra-se uma introdução dos assuntos abordados neste trabalho. Para dar início ao trabalho é relatado de forma sucinta o que é o cimento bem como seu processo de fabricação. Além do cimento, neste trabalho tem-se como objetivo otimizar uma fábrica de cimento. Para tanto, uma introdução sobre um problema de otimização geral é apresentada.

Como neste trabalho será utilizada uma técnica de otimização estocástica, com o intuito de obter uma otimização robusta para diminuir a complexidade da função objetivo, técnica de análise de variabilidade será empregada no trabalho. Com o estudo da variabilidade das variáveis e parâmetros deste trabalho e os demais objetivos delimitados, uma introdução de otimização multi-objetivos é apresentada neste capítulo.

No Capítulo 2 são relatados os materiais básicos, bem como os processos existentes de fabricação de cimento Portland. Os dados históricos deste material também são descritos. As etapas de fabricação do cimento são detalhadas no intuito de compreender a complexidade do produto. Com a evolução das técnicas de fabricação, são descritas neste capítulo as matérias-primas, as adições para se obter diferentes tipos de cimento, os combustíveis tradicionais e os secundários oriundos de resíduos industriais, substâncias também provenientes de resíduos com função de acelerar a reação e que são conhecidas como mineralizadoras.

A modelagem de um problema para ser otimizado requer o conhecimento e a aplicação de técnicas para transformar dados reais em dados que representem o comportamento do problema. No Capítulo 3 é descrita a técnica utilizada para realizar a modelagem na produção de cimento. Uma descrição da análise de variabilidade do problema é apresentada bem como a técnica de Superfície de Resposta para melhorar os resultados que serão obtidos neste trabalho.

No Capítulo 4 são relatadas as técnicas de otimização: o conceito fundamental de um problema de otimização, os tipos de técnicas de otimização existentes e técnicas avançadas de otimização. São descritas também as técnicas que são utilizadas neste trabalho, tais como otimização estocástica, otimização multi-objetiva, otimização a partir de algoritmos evolutivos, como os algoritmos genéticos, além de análise de variabilidade das variáveis envolvidas no processo: o cimento Portland. Neste capítulo são descritos os trabalhos já disponíveis na literatura e a proposta para este trabalho, isto é, a modelagem do processo de fabricação de cimento, suas restrições ambientais, operacionais e a introdução de combustíveis alternativos.

No Capítulo 5 são descritos os resultados obtidos neste trabalho.

No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões obtidas sobre os resultados deste trabalho bem como as sugestões para trabalhos futuros.

Após a conclusão, no Capítulo 7 são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas para fundamentar este trabalho.

Capítulo 2

O CIMENTO PORTLAND

2.1 DEFINIÇÃO DE CIMENTO PORTLAND E SEU USO NA HISTÓRIA

Durante anos o homem sobreviveu da caça e para se abrigar criava moradias inseguras e pouco duráveis já que ele não permanecia por muito tempo num determinado local, pois era nômade. A busca permanente do ser humano por moradias fixas e seguras proporcionou o desenvolvimento de pesquisas ao longo da história por materiais resistentes.

O cimento Portland, por definição, é um material resultante da mistura de várias matérias-primas de granulometria muito fina, da ordem de microns, que possui propriedades aglomerantes que sob a ação da água endurecem e adquirem resistência mecânica. Após o processo de cura, o cimento endurecido mesmo em contato com a água não se decompõe, mantendo a resistência adquirida e oferecendo segurança às obras realizadas com o mesmo (British Geological Survey, 2005; ABCP, 2002; Iliuta *et al.*, 2002).

Seu nome provém da palavra “*Caementum*”, que na Roma antiga era o termo utilizado para pedras brutas dos rochedos sem sofrerem esquadrejamentos (Battagin *apud* ABCP, 2009). A busca permanente por segurança e durabilidade de suas casas conduziu o homem a realizar inúmeras experiências com diversos materiais aglomerantes.

Conhecido mundialmente e principalmente na construção civil simplesmente como cimento, o nome Cimento Portland foi patenteado em 1824 pelo construtor Joseph Aspdin. Naquele momento, sua patente foi concedida como sendo o invento da pedra artificial como mostra a Figura 1. O nome Portland foi devido à sua aparência de cor e dureza serem semelhantes às jazidas de pedras situadas em Portland, nome de uma ilha da Inglaterra, onde era comum a utilização dessas pedras para diversas construções (Kaefer, 1998; ABCP, 2002). O material que Aspdin chamou de cimento Portland era uma mistura de calcário e argila finamente moídos e queimados até que gás carbônico fosse liberado.

O cimento Portland que Joseph Aspdin patenteou em 1824, não tem muitas semelhanças com o material que hoje é conhecido pelo mesmo nome, pois o cimento de hoje é feito a partir da queima em altas temperaturas na proporção equilibrada de cada composto que resulta no principal constituinte do cimento: o clínquer. Pela patente de Aspdin, ele não relata nenhuma proporção dos ingredientes utilizados como matéria-prima e dificilmente, em 1824 o material tenha sido queimado numa temperatura tão alta que pudesse originar o clínquer que hoje constitui a maior parte dos cimentos produzidos.

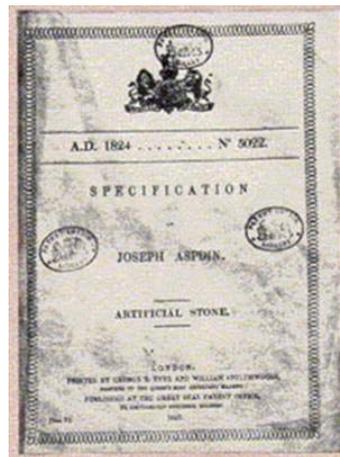


Figura 1: Primeira Patente de Cimento: Pedra artificial.
Fonte: Cuevas Toraya, 1999.

2.2 EVOLUÇÃO DA HUMANIDADE E A IMPORTÂNCIA DO CIMENTO NA SOCIEDADE

Embora a primeira patente de cimento só tenha surgido no ano de 1824, muito antes disso, já se tentava obter um material resistente e duradouro. Fatos da história mostram os avanços obtidos ao longo dos séculos:

- ❖ Há 12.000 anos a.C., estudos revelam que reações entre calcário e argila xistosa durante uma combustão espontânea formaram um depósito natural de compósitos de cimento. Este material pode ser considerado o primeiro cimento natural que o homem utilizou (Kaefer, 1998).
- ❖ Por volta do ano de 1756, o engenheiro John Smeaton pesquisava um material aglomerante que endurecesse mesmo na presença de água. Sua busca era para facilitar a reconstrução do farol de Edystone, na Inglaterra, da qual era o engenheiro responsável. Após vários experimentos, John Smeaton concluiu que o uso de cal produzida por uma queima incorreta era inútil, pois não resistia sob água. Além disso, a dureza da rocha da qual a cal foi extraída não influenciava na dureza da argamassa.
- ❖ Dentre seus inúmeros testes, argamassas contendo cinzas volantes, sobras de tijolos, escórias de processos de forjamentos e pedras pomes foram adicionados e analisados. Os melhores resultados foram obtidos com a adição de pozolana e uma rocha conhecida como tarras.
- ❖ Até 1818, desde Smeaton, poucos foram os trabalhos expressivos sobre as propriedades físicas do cimento. Então, naquele ano, o francês Louis Joseph Vicat relatou seus estudos e conclusões sobre seus ensaios realizados com cimento. Dentre os resultados obtidos, Vicat consegue afirmar que o segredo de obter um material resistente estava no planejamento das misturas das matérias primas. Para suas experiências, Vicat criou um tipo de forno para queimar a matéria-prima, que ele batizou de Forno de Vicat ou simplesmente fornos verticais como mostra a Figura 2. As contribuições de Vicat são ainda hoje utilizadas pela sociedade. Embora seja uma tecnologia atrasada, os fornos verticais são utilizados para a fabricação de cimento Portland em muitos países do mundo. Como exemplo tem-se o ensaio para determinar o tempo de pega e de endurecimento da pasta de cimento fresco. Este ensaio é conhecido como ensaio de Vicat e o aparelho utilizado é mostrado na Figura 3.
- ❖ Como já relatado, o cimento Portland até então produzido não era o cimento

que se conhece atualmente. Em 1845, na Inglaterra, Isaac Charles Johnson afirma ter queimado calcário e argila numa temperatura suficiente para formar o clínquer.

- ❖ Em 1860, relatos da história mostram que neste ano iniciou-se a era do cimento Portland na sua versão moderna, isto é, conforme produzido atualmente.

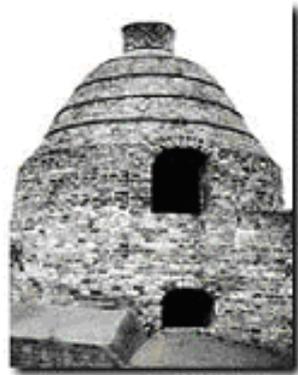


Figura 2: Forno de Vicat.
Fonte: Klemm, 2004

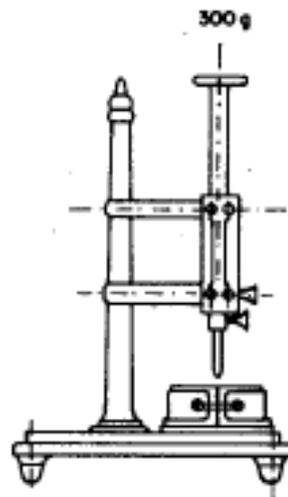


Figura 3: Aparelho de Vicat.
Fonte: Cuevas Toraya, 1999.

- ❖ Em 1872, Isaac Johnson obtém uma patente de um forno para operar no processo de fabricação de cimento por via úmida. O sistema consistia de uma câmara de aproximadamente 30 m que era construída ao lado de um forno do tipo garrafa, conforme exemplificado na Figura 4. Por se tornar um processo caro, logo foi substituído pelos fornos utilizados para processos secos, como os fornos verticais contínuos e posteriormente os fornos rotativos.

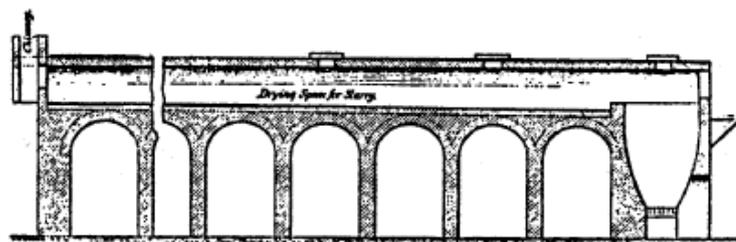


Figura 4: Forno de câmara horizontal.

Fonte: Kaefer, 1998.

- ❖ Com o decorrer dos anos, mais precisamente em 1885, Frederick Ransome patenteou o primeiro forno rotativo, que após algumas resoluções técnicas se tornaria o substituto dos fornos de cuba vertical.
- ❖ Dados específicos do local são desconhecidos da literatura, porém entre 1890 a 1900, houve a descoberta da vantagem em adicionar gipsita ao clínquer. Esta substância quando adicionada à moagem com o clínquer proporcionava um retardo no tempo de pega, isto é, retardo no tempo de endurecimento do cimento. Além dessa descoberta, na mesma época, os fornos de cuba vertical são trocados por fornos rotativos e moinhos de bolas são adotados para moer o cimento.
- ❖ Até aquele momento, todas as tentativas de se elaborar um material resistente, não passavam de experimentos não padronizados pelos pesquisadores. A partir de 1900 a 1910 começam as análises básicas de cimento a serem normalizadas.

A história do cimento no mundo remonta à história e evolução da espécie humana. No Brasil, o surgimento do cimento pode ser considerado recente. A primeira fábrica de cimento surgiu em 1926, a fábrica de Perus, cujo nome era “The Brazilian Portland Cement Company”, devido ao capital da empresa ser parcialmente canadense. Antes da fábrica ser instalada, todo o cimento consumido era importado.

Atualmente o país possui 58 fábricas de cimento Portland instaladas, gerenciadas por 10 grupos de fabricantes: Votorantim (líder na produção nacional), João Santos, Cimpor, Holcim, Camargo Corrêa, Lafarge, Ciplan, Itambé, CCRG dentre outros. O crescimento na produção vem acontecendo gradativamente nos últimos anos. Em 2004, o Brasil ocupava a 12º lugar na escala dos maiores produtores de cimento no mundo, como mostra os dados da Tabela 01. No mundo todo, incluindo o Brasil, nas últimas duas décadas, com o desenvolvimento econômico de algumas nações, o crescimento industrial e a demanda por materiais que beneficiassem o conforto da população, foram criados grandes grupos fabricantes de cimento. Para suprir a demanda mundial, houve um crescimento expressivo e gradativo na produção, conforme mostra a Tabela 01. Segundo o último relatório do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento – SNIC, no ano de 2007 (baseado no ano de 2006) o Brasil passou a ocupar o 10º lugar no ranking dos maiores produtores. Com relação ao maior produtor, a China que produziu no ano de 2006 um total de 1.220,8 milhões de toneladas de

cimento, o Brasil produz uma quantidade de toneladas pequena. No mesmo ano, o Brasil produziu 42,4 milhões de toneladas, como mostra a Tabela 02.

Devido à crise econômica que o mundo está atravessando, segundo dados preliminares do SNIC, a venda de cimento no Brasil até maio de 2009, sofreu uma redução de 2% comparado ao total de vendas do período de produção de cimento Portland do ano anterior. Mesmo com a redução nas vendas, os números se mostram equilibrados, pois a venda acumulada no período de junho de 2008 a maio de 2009 apresentam uma acréscimo de 8,3% no total vendido comparado ao mesmo período do ano anterior.

Mesmo com a crise originada nos Estados Unidos que afetou inúmeros países do mundo, desde 2007, o Brasil ocupa o décimo lugar no “*ranking*” dos maiores produtores de cimento Portland (SNIC, 2009). Tal fato se deve à economia equilibrada do país que, ao enfrentar a crise mundial, conseguiu manter os postos de trabalho, disponibilizando o incentivo fiscal em determinados setores. Além da estratégia de governo, outro fator relevante é a segurança da população quanto à economia local, que por sua vez, mantiveram o consumo de cimento ao longo deste período.

Tabela 01: Produção de Cimento Portland nos países até 2004 (milhões de toneladas)

	Países	2001	2002	2003	2004	%
1°	China	627,2	704,1	813,6	933,7	43,64%
2°	Índia	103,7	110,1	124,5	136,9	6,40%
3°	EUA	88,9	89,7	92,8	97,4	4,55%
4°	Japão	79,5	76,4	73,8	72,4	3,38%
5°	Coréia Sul	53,7	56,4	59,7	55,8	2,61%
6°	Espanha	40,5	42,4	44,8	46,6	2,18%
7°	Itália	39,9	41,5	43,5	46,1	2,15%
8°	Rússia	35,9	40,1	42,6	45,9	2,15%
9°	Turquia	33,4	37,2	38,1	41,3	1,93%
10°	Indonésia	34,8	35,1	34,9	37,9	1,77%
11°	Tailândia	35,0	38,8	35,6	36,7	1,72%
12°	Brasil	38,9	38,0	34,0	34,4	1,61%
13°	México	33,1	32,0	32,6	33,9	1,58%
14°	Alemanha	32,9	31,5	33,4	32,8	1,53%
15°	Irã	28,0	28,8	30,5	31,0	1,45%
ND	Outros	393,0	412,9	430,0	456,6	21,34%
	Total Mundial	1.698,4	1.815,0	1.964,4	2.139,4	100,00%
	Fonte	www.snic.com.br (2009)				

Tabela 02: Produção de Cimento Portland nos países até 2006 (milhões de toneladas)

	Países	2003	2004	2005	2006	%
1°	China	813,6	933,7	1021,8	1220,8	48
2°	Índia	124,5	136,9	146,8	161,7	6,4
3°	EUA	92,8	97,4	99,4	99,5	3,9
4°	Japão	73,8	72,4	73,5	73,2	2,9
5°	Espanha	44,8	46,6	50,3	54,0	2,1
6°	Rússia	42,6	45,9	49,5	53,9	2,1
7°	Coréia do Sul	59,7	55,8	49,1	51,4	2,0
8°	Itália	43,5	46,1	45,6	49,0	1,9
9°	Turquia	38,1	41,3	46,4	47,9	1,9
10°	Brasil	35,5	36,5	39,2	42,4	1,7
11°	Tailândia	35,6	36,7	37,9	41,3	1,6
12°	México	31,9	33,4	36,7	38,6	1,5
ND	Outros	527	556	580	608	23,9
	Total Mundial	1963	2.138,6	2.276	2.542	100,00
	Fonte	www.cimento.org (2009)				

A indústria de cimento está distribuída por quase todos os países do mundo, com atuação marcante tanto de empresas locais como de grandes grupos internacionais integrados e com desempenho global.

Os dados da Figura 5 mostram que o crescimento da produção de cimento Portland no mundo foi de aproximadamente 600 milhões de toneladas entre os anos de 1995 a 2004. Com a população mundial crescendo, estima-se que em 2050, serão 9 bilhões de habitantes no planeta. Para suprir a demanda de cimento para esta população, a produção mundial de cimento Portland tende a continuar crescendo ao longo dos anos. A produção mundial de cimento é expressiva, totalizando 2,542 bilhões de toneladas. A relação entre produção e consumo de um determinado produto é uma relação muito forte na maioria das atividades econômicas. Com a produção de cimento não é diferente, o aumento da sua produção reflete a melhoria das condições econômicas e o crescimento de populações em determinadas partes do mundo (Szabó *et al.*, 2006).

Como exemplo destes fatores pode-se citar o crescimento expressivo da produção de cimento em vários países localizados em diferentes partes do mundo. Segundo Szabó *et al.* (2006), entre o ano de 1970 e 1997 o crescimento da produção de cimento mundial foi de 3,6%. Neste mesmo período, a União Européia se manteve estável, sofrendo um declínio de

0,1% em sua produção. Na Europa oriental e União Soviética pode-se perceber dois estágios da produção de cimento. No primeiro estágio, até o ano de 1988 o crescimento era de pouco mais de 2,3%. Após a crise econômica, a produção de cimento deu um salto para 12%. Países do continente africano contribuíram com o crescimento da produção de cimento. Entre 1970 a 1997, a produção aumentou em 4,5%. A Ásia com exceção da China e da Índia teve um crescimento neste período de 7,5%. A América do Norte se manteve num crescimento irrisório de 0,5% neste período. Já a América Latina teve um crescimento oscilatório entre 5 a 12% devido a crises econômicas em alguns países. Por último, citam-se os maiores produtores e responsáveis pela expansão do consumo no mundo, China e Índia, que juntos contribuíram para o crescimento da produção em aproximadamente 19% no mesmo período.

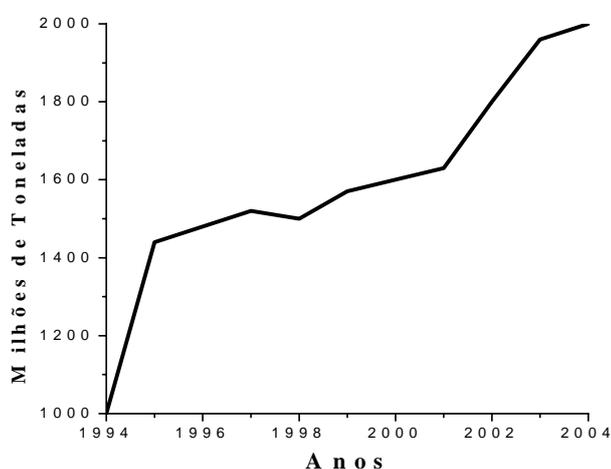


Figura 5: Produção mundial de cimento Portland
Fonte: British Geological Survey (2005).

Os chineses, povo que cultua hábitos milenares, com o passar dos anos vem se destacando na economia mundial e segundo a Organização das Nações Unidas - ONU, e em breve deverá se tornar a terceira maior potência mundial. Com o crescimento da economia, os chineses anseiam por melhores condições de vida. Sendo assim, a necessidade de se construir novas moradias, novos locais de trabalho, fazem do setor cimenteiro um dos mais importantes no momento. Tais fatos levaram a China a ser responsável por 48% da produção mundial, ocupando o primeiro lugar no “*ranking*” dos maiores produtores. Entretanto, devido às suas tradições, estima-se que ainda hoje há 120 milhões de chineses morando em cavernas. Com a modernização ocorrendo de forma natural, a tendência é que aumente ainda mais a procura por moradias mais confortáveis e conseqüentemente a demanda por cimento.

Além da questão social, a China é um grande produtor de carvão de baixa qualidade, isto é, com elevado teor de cinzas. Devido às características do carvão chinês, o mesmo não consegue ser exportado. Com uma população de 1,3 bilhões de chineses necessitados de emprego, o setor cimenteiro representa um equilíbrio à economia chinesa, pois absorve grande quantidade de carvão e ainda emprega muita mão de obra.

No entanto, com as novas imposições ambientais, a China enfrenta um desafio, que é continuar a produzir porém com limites mais restritos de emissões de poluentes. A queima de carvão é uma prática poluidora e na China é ainda mais agravante, pois várias empresas ainda produzem cimento em equipamentos que consomem grandes quantidades deste combustível, como por exemplo os fornos verticais ou ainda, muitas fábricas de cimento operam com equipamentos ou técnicas ultrapassadas, o que aumenta consideravelmente o problema das emissões.

A Índia, embora não tenha uma economia de destaque no mundo, vem buscando se modernizar e se tornar competitiva, sua similaridade com a China é que a população de indianos é de aproximadamente 1,1 bilhão de habitantes. Com uma população tão numerosa, o crescimento pela procura de matérias-primas para construção, mais especificamente cimento, vêm gradativamente aumentando no decorrer dos anos. Devido aos equipamentos de produção de cimento serem muito ultrapassados, com sistemas de produção por via úmida (o que aumenta consideravelmente o custo de produção), a solução para continuar fabricando sem ter que modificar a indústria, (o que representaria um alto custo), foi focalizar a produção em cimentos belíticos, que exigem menores temperaturas de clinquerização, conseqüentemente menor consumo de combustível e menor impacto ambiental (Chatterjee, 1995). Portanto, os cimentos produzidos pelos indianos são em sua maioria belíticos, no entanto apresentam como característica uma demora no início de “pega”, isto é, início da etapa de endurecimento do material. Num país tão numeroso e tão pobre, a questão do tempo de endurecimento se torna irrelevante.

A Índia, assim como a China, em poucos anos aumentou sua capacidade de produção consideravelmente. Segundo Chatterjee (1995), a Índia se tornou o 5º maior produtor mundial de cimento. Em pouco mais de 10 anos, o país se tornou o segundo maior produtor. Já a China, um país comunista porém com uma abertura econômica recente, tem seu mérito na história, pois em poucos anos conseguiu sair do regime político engessado e passou a ser o maior produtor de cimento do mundo, dentro de suas limitações. As limitações são

provenientes de tecnologias ultrapassadas porém necessárias para manter o volume de produção. A China ainda possui muitos fornos de cimento verticais operando diariamente. Estes demandam elevado consumo de combustível e baixa produção diária devido ao processo de funcionamento dos fornos. Como contrapartida, a China tem hoje tecnologias de ponta para fabricar cimento em grandes quantidades com menor consumo de combustível. O convívio entre tecnologias ultrapassadas e tecnologias modernas são uma realidade não só na China mas também na Índia.

Os países como China e Índia são apenas dois casos de países em fase de desenvolvimento que demonstram a necessidade de se conhecer técnicas para melhor produzir cimentos e para garantir a demanda deste produto no mercado mundial.

2.3 MATÉRIA-PRIMA PARA A FABRICAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland tem como matérias-primas principais o calcário, a argila, a areia e óxidos de ferro e alumínio. Embora as matérias-primas sejam consideradas simples e de fácil obtenção, o processo de fabricação e as decorrentes reações químicas são complexas e necessárias, para que tais matérias se transformem em clínquer.

Para melhor conhecer as características das matérias-primas principais do cimento, estas serão descritas com maiores detalhes a seguir:

2.3.1- Calcário

Dentre os minerais comumente encontrados em abundância na crosta terrestre, está a rocha sedimentar calcário, perdendo em ocorrência somente para o xisto e o arenito.

De acordo com a origem geológica, o calcário pode conter mais ou menos impurezas em sua composição, sendo as mais comuns sílica, argilas, fosfatos, carbonato de magnésio, gipso, glauconita, fluorita, sulfetos e matéria orgânica. A coloração do calcário varia de acordo com as impurezas nele contidas. Pode ser encontrado desde a cor branca até a cor preta, passando pelos tons de cinza. Há calcários que apresentam tons de vermelho, amarelo,

azul e até verde. Por este motivo, a cor do cimento pode variar, mas não representa mudança de resistência. Um jazida de calcário é apresentada na Figura 6.

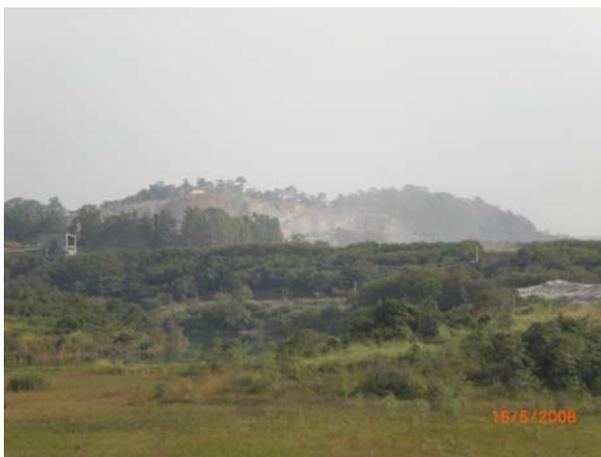


Figura 6: Jazida de Calcário

Dependendo do lugar e das condições onde se formou, o calcário pode conter diferentes porcentagens de magnésio. Por esta razão, os calcários podem ser classificados como sendo:

Calcário calcítico (CaCO_3): A porcentagem de óxido de magnésio – (MgO) encontrada neste calcário varia entre 0 a 4%. Sua fragilidade é tanto maior quanto maior for a quantidade deste óxido. Atualmente, dentre os calcários existentes, é o único utilizado na fabricação de cimento devido ao seu baixo teor de MgO . Segundo British Geological Survey (2005), a porcentagem permitida de MgO no cimento é de, no máximo, 5%. Esta restrição implica no uso de matéria-prima com até 3% deste óxido. Esta restrição é devido ao fato que a concentração de Magnésio no clínquer pode gerar um cimento com menor durabilidade (Bhatty e Miller, 2004).

Segundo Young e Miller (2004), o aumento da concentração de calcário juntamente com o aumento da concentração de Óxido de Magnésio pode afetar consideravelmente o consumo de combustível no processo de descarbonatação, o que implicaria no maior custo de produção. Este fato ocorre devido aos óxidos serem oriundos de carbonatos como MgCO_3 e CaCO_3 , que para sua calcinação demandam grande consumo de energia, ou seja, quanto maior for a concentração de calcário (que é necessário para a formação do cimento) e maior a concentração de Óxido de Magnésio neste calcário, maior será o consumo de combustível a ser utilizado para a realização da calcinação.

Calcário magnesiano (MgCO_3): Calcário com teor de MgO variando entre 4 a 18%. Este tipo de calcário é frequentemente utilizado para a fabricação de cal.

Calcário dolomítico ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$): Calcário com teor de MgO acima de 18%.

2.3.2- Argila

As argilas utilizadas para a fabricação de cimento apresentam em sua formulação, silicatos complexos contendo alumínio e ferro como cátions principais além de potássio, magnésio, sódio, cálcio, titânio e outros. A escolha de uma argila envolve disponibilidade, distância, relação sílica/alumínio e os elementos menores como os álcalis. A Figura 7 apresenta uma jazida de argila situada no estado de Minas Gerais.

Nos dias atuais, nem sempre a introdução de argila é suficiente para manter a quantidade de óxidos de ferro e de alumínio ao processo, sendo assim, materiais como areia e propriamente óxido de ferro podem ser empregados juntamente com o calcário, a argila e o gesso. Na Figura 8 é apresentada uma típica areia para ser usada como elemento fundente.

Para o processo de fabricação do cimento, a argila contribui com o fornecimento dos compostos Al_2O_3 , Fe_2O_3 e SiO_2 , que em conjunto com o calcário, posteriormente formarão o sistema quaternário principal do cimento, conforme mostrado na tabela 03.



Figura 7: Jazida de Argila



Figura 8: Areia como matéria-prima para a produção de cimento Portland

Tabela 03: Informações do quaternário principal que constitui o cimento Portland

Nome do Composto	Nome Conhecido	Fórmula Química	Fórmula Conhecida
Silicato Tricálcico	Alita	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
Silicato Dicálcico	Belita	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Aluminato Tricálcico	Celita	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Ferro Aluminato Tetracálcico	Ferrita	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Fonte: Silva (1994).

Quanto aos compostos Al_2O_3 e Fe_2O_3 podem ser oriundos não somente da argila, dependendo dos limites dos módulos de Sílica e Alumina, estes podem ser matérias-primas auxiliares, conhecidos como matéria-prima fundente ou corretiva. Atualmente, com a técnica de co-processamento, é comum encontrar resíduos cuja composição química contenha tais compostos. A prática de co-processar resíduos em fornos de cimento se torna cada vez mais atraente tanto para as indústrias quanto para o meio ambiente. Segundo Bilim *et. al.*, (2009), por ano são utilizadas cerca de 3 bilhões de toneladas de matérias-primas na produção de cimento Portland no mundo.

2.3.3- Gesso

O gesso ou sulfato de cálcio é adicionado ao cimento quando o mesmo já passou pela queima e se encontra na moagem. Este elemento é adicionado na porcentagem de 2 a 4%, tendo como finalidade o retardamento da pega do cimento após a adição de água, permitindo que o operário possa produzir uma mistura como argamassa, concreto ou outro tipo e lançar na obra antes que o cimento endureça instantaneamente. Na Figura 9 é apresentada uma amostra de sulfato de cálcio (gesso).



Figura 9: Amostra de gesso empregado ao final do processo de fabricação de cimento Portland.

2.4- ETAPAS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

O processo de fabricação de cimento envolve diversas etapas, dentre elas estão:

- Extração e britagem de matérias-primas;
- Preparo dos combustíveis;
- Clinquerização;
- Moagem;
- Adições;
- Expedição.

Ao término do trabalho, após receber as adições necessárias para se produzir um determinado tipo de cimento, o mesmo é empacotado em sacos de 50 kg ou transportado a granel, quando a distância for curta e a quantidade for elevada. Para melhor compreender o processo de fabricação de cimento, uma breve descrição destas etapas será relatada na Figura 10.

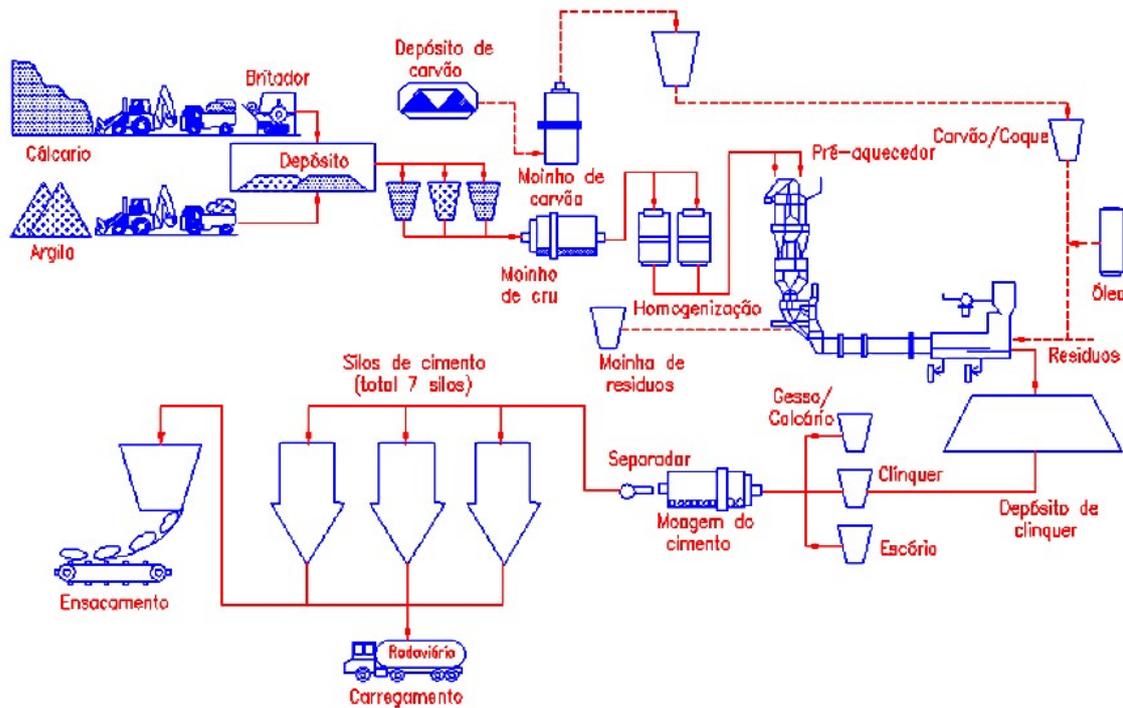


Figura 10: Etapas do processo de fabricação do cimento Portland

2.4.1– Extração e Britagem das Matérias-Primas

As matérias-primas como o calcário e a argila são retirados das jazidas e devido ao processo de extração estes materiais são obtidos em tamanhos grandes e variados. Para uniformizar seu tamanho, da jazida estes materiais são encaminhados para o processo de britagem e em seguida transportados para a indústria, onde será realizada a mistura da farinha (cru) ou pasta, isto é homogeneização conforme o processo de fabricação do cimento. O processo de britagem tem por objetivo diminuir o tamanho das partículas dos sólidos aumentando a área de contato e favorecendo as reações quando estas atingirem temperaturas suficientes. A britagem pode ocorrer através de diferentes tipos de equipamentos, isto é, de britadores disponíveis no mercado, sendo o mais utilizado o britador de mandíbulas, conforme mostra a Figura 11. Como qualquer equipamento, os britadores de mandíbula oferecem vantagens e desvantagens, que são:

Como vantagens, pode-se citar que os britadores de mandíbula possuem grande capacidade de trabalho, mecânica fácil de ser operada, baixo custo de manutenção e baixo consumo de energia.

Sua principal desvantagem é que ao final do processo, a quebra das substâncias sólidas não é totalmente uniforme, resultando numa variação no tamanho das partículas.

Devido à composição química que as matérias-primas apresentam, a proporção de cada uma é previamente calculada para que as reações químicas ocorram de forma a garantir a qualidade do clínquer, bem como garantir uma melhor condição de operação.

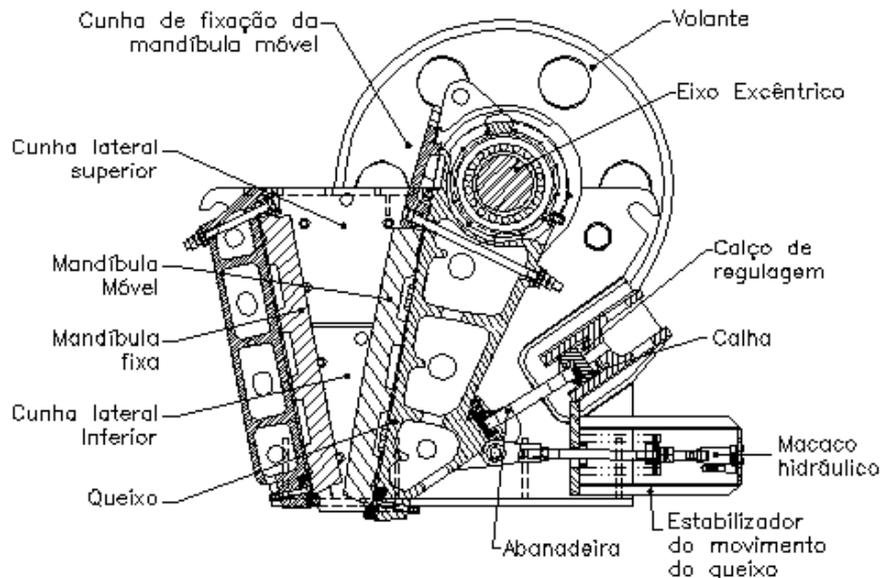


Figura 11: Britador de Mandíbulas

Fonte:Retirado do site: <http://reducaosolidos.tripod.com>.

Para se obter uma mistura adequada à detenção do cimento ao término do processo, parâmetros como o fator de saturação da Cal – FSC e os módulos sílica - MS e Alumina – MA, devem atender às seguintes limitações:

2.4.1.1 – Módulo de Sílica (MS):

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (2.1)$$

O módulo de Sílica é uma relação entre o teor de sílica e a soma dos teores de Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Este módulo interfere na queima da farinha, na formação de colagem no refratário do forno, na granulometria do clínquer e na fase líquida. Segundo Carpio (2005), o Módulo de

Sílica deve se apresentar na farinha num intervalo entre 2,3 a 2,7 para que a produção ocorra nas melhores condições. Se o Módulo de Sílica apresenta um valor alto, ele provoca um aumento de C_3S e C_2S , diminuindo conseqüentemente a quantidade de C_4AF e C_3A (fase líquida). Tal condição implica num consumo maior de combustível e maior custo de produção. Entretanto, se o valor do Módulo de Sílica apresenta um valor baixo, ele favorece a geração dos constituintes na fase líquida e também o aumento da colagem no refratário do forno.

2.4.1.2 – Módulo de Alumina (MA):

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (2.2)$$

O Módulo de Alumina é uma relação entre a quantidade de Al_2O_3 e Fe_2O_3 contida na matéria-prima. Seu valor deve ficar entre 1,3 a 2,7 para obter uma queima adequada das matérias-primas. O valor baixo do Módulo da Alumina permite menor viscosidade, o que facilita a ocorrência das reações. Seu valor elevado aumenta a viscosidade, dificultando as reações.

2.4.1.3 – Fator de Saturação da Cal (FSC):

$$FSC = \frac{100CaO}{2,8SiO_2 + 1,1Al_2O_3 + 0,7Fe_2O_3} \quad (2.3)$$

Este módulo representa o quanto de óxido de cálcio pode reagir com os demais óxidos e gerar C_3S no clínquer. Seu valor deve ficar entre 90 a 100% em peso. O valor do módulo de saturação da cal fora dos limites descritos acima interfere tanto na farinha ou cru quanto no clínquer. Quando seu valor é alto, então a farinha fica difícil de ser queimada, exigindo maior consumo de combustível. Já com o valor baixo, a farinha queima facilmente, porém gera um clínquer muito queimado, o que não é desejável.

O clínquer produzido com valor elevado de FSC possui baixa resistência, assim como aqueles fabricados com valor baixo de FSC (Carpio, 2005). O FSC também indica a quantidade de cal livre ao final do processo, não devendo esta ser maior que 1,02%. Os

módulos são parâmetros utilizados por vários países para analisar a qualidade do clínquer que está sendo produzido bem como se este irá consumir muita energia ou não devido a sua composição.

Embora sejam parâmetros de análise em vários países, os limites dos módulos são empíricos e seus limites variam de acordo com os pesquisadores. Segundo Miller (2004) o MS pode variar de acordo com a entrada de matérias-primas, tais como tipos de rochas, mas que o ideal é que este não fique distante de 2,62. Dependendo da fonte de matéria-prima, o MS pode ser 0,89, 1,78, 6,24 entre outros. O uso de resíduos como fonte de matéria-prima podem alterar significativamente os módulos. Em geral, quando se co-processa resíduos, o MS ideal utilizado pelas indústrias de cimento varia entre 2,70 e 3,10.

O MA também sofre variações quando se realiza o co-processamento em plantas de cimento. Este módulo influencia diretamente no desenvolvimento da fase líquida das matérias-primas na zona de queima. Segundo Miller (2004), o MA deve permanecer por volta de 1,63 para que as condições no forno sejam ditas ótimas, isto é, considerando um acúmulo de 2% ou mais de MgO. O uso de resíduos implica na variação deste modulo, e portanto, sua taxa fica entre 1,85 a 3,5.

Como já mencionados, os módulos são empíricos e no caso do FSC sua alteração ocorre tanto na taxa ideal quanto na formulação deste modulo. Autores como Miller (2004), indica que os coeficientes que antecedem a porcentagem de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 são precisos, utilizando duas casa decimais, conforme mostra a Eq. (2.4):

$$FSC = \frac{100CaO}{2,80SiO_2 + 1,18Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3} \quad (2.4)$$

Além da variação dos coeficientes no denominador, a taxa ideal deste módulo é de 92 a 98%. Quando se co-processa é comum encontrar cimenteiras trabalhando com limites de 95,7 a 107,8%.

Após o processo de britagem, para reduzir o tamanho das partículas, o uso de moinho de bolas é necessário. A Figura 12 apresenta um moinho de bolas que pode ser utilizado na indústria do cimento.



Figura 12: Moinho de bolas

Fonte: <http://pt.break-day.com>

Juntamente com o moinho, tem-se também o separador, cujo objetivo é separar o material que não atingiu o tamanho de partícula desejável. A Figura 13 mostra um exemplo de um separador. Nos processos de fabricação atuais, tanto o moinho quanto o separador trabalham em circuito fechado.

2.4.2- Preparo dos Combustíveis

De um modo geral, os combustíveis utilizados para a fabricação de cimento são: carvão, óleo combustível, coque de petróleo e gás natural. Devido ao elevado custo dos combustíveis gás natural e óleo combustível, estes não estão sendo utilizados. Em geral, o óleo combustível é utilizado pela indústria em casos onde ocorram problemas no forno e precise dar “partida” novamente. O óleo combustível é propício para tal atividade devido este apresentar uma queima com chama perfeita dentro forno. Os combustíveis utilizados para a fabricação de cimento devem apresentar características específicas como: poder calorífico elevado, composição química compatível com os elementos que compõem o cimento bem como custo baixo.

Atualmente, para diminuir o consumo de combustíveis fósseis, combustíveis alternativos, oriundos de resíduos industriais, são utilizados nos fornos de cimento após uma prévia avaliação de sua composição.

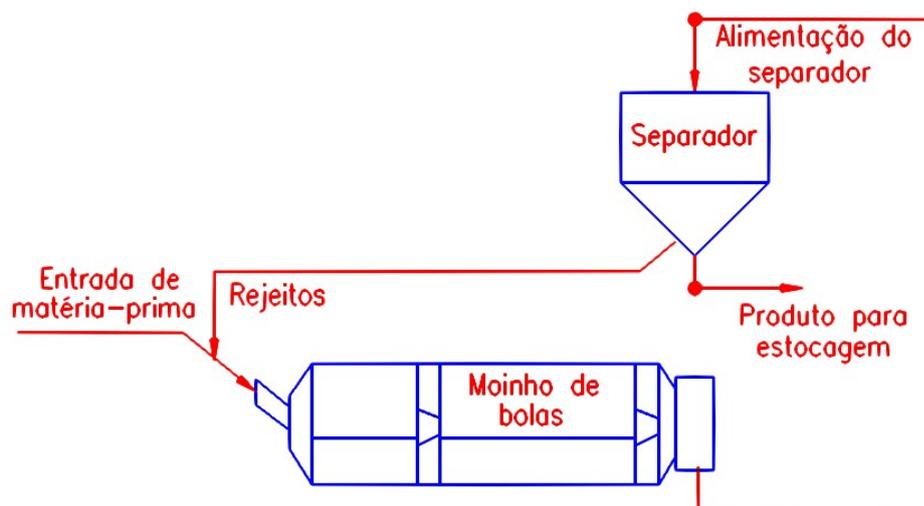


Figura 13: Moinho de bolas com separador
 Fonte: Innovations in Portland Cement Manufacturing

2.4.3- Clinquerização

A queima do clínquer ou clinquerização ocorre quando as matérias-primas são introduzidas no forno e sofre uma seqüência de aumento de temperatura, o que proporciona o desencadeamento das reações para formar o clínquer. Em geral, as temperaturas de entrada e saída do forno de cimento são 800°C e 1450°C, respectivamente. Na Figura 14 é apresentado um forno horizontal para cimento. Após a queima, o clínquer é bruscamente resfriado até a temperatura de 200°C, aproximadamente, para que reações adversas indesejáveis não ocorram e venham a alterar as características do mesmo.

2.4.4- Moagem

Após o resfriamento, tem-se clínquer puro. Para obter cimento Portland, o clínquer é então moído com uma pequena porcentagem de gesso ou sulfato de cálcio (CaSO_4). Para se obter cimentos compostos, além do gesso é adicionado ao cimento escória de alto forno; filler; pozolana natural ou artificial. Cada tipo de cimento é estocado separadamente. Para ser transportado, o cimento pode ser acondicionado em silos ou embalado em sacos de 50 Kg.



Figura 14: Forno Horizontal para clinquerização
Fonte: <http://www.secil.pt>

2.4.5- Novas Técnicas de Produção de Cimento Portland

O processo de fabricação de cimento Portland vem sendo modificado, passando por diferentes tipos de fornos, fornos verticais e horizontais, fornos dotados de torres de ciclones, pré-calcinadores com ar terciário e resfriadores com elevada eficiência.

2.4.5.1 – Torre de Ciclones

Com o desenvolvimento de novas tecnologias, os fornos horizontais receberam como auxiliares as torres de ciclones, que permitem a troca de calor da matéria-prima com os gases de exaustão do forno, favorecendo o ganho de energia ao processo, diminuindo o diferencial de temperaturas que existem entre o forno e as matérias-primas. As torres de ciclones podem conter até seis ciclones, também conhecida multi estágios possuem como parâmetros principais a eficiência e a pressão dado pelo fluxo dos gases de exaustão do forno. A Figura 15 mostra uma torre de ciclones de uma cimenteira.

Os pré-aquecedores estão disponíveis no mercado em vários modelos, mas em geral, todo pré-aquecedor funciona com o mesmo princípio, que é: os vários estágios são dispostos na vertical de modo que o gás oriundo do forno passe por cada fase do projeto, encontrando com a matéria-prima que cai do alto da torre, conforme mostra a Figura 16.



Figura 15: Torre de Ciclones

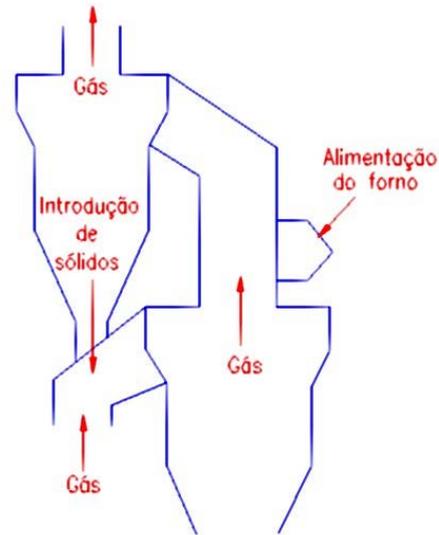


Figura 16: Fluxo de gás e sólidos em Ciclones

2.4.5.2 – Pré-Calcinadores

Embora a troca de calor nos pré-aquecedores tenha favorecido o processo de fabricação de cimento, determinadas reações só ocorrem em temperaturas mais elevadas, porém não necessariamente as estipuladas para o forno. Sendo assim, Navarro (1896) *apud* Bech e Mishulovich (2004) foi o primeiro a patentear um processo que favorecia determinadas reações fora do forno rotativo. Atualmente, com o avançar das tecnologias, hoje já existem cimenteiras que operam com pré-calcinadores. A temperatura necessária para que ocorra a descarbonatação das matérias-primas é de 600 a 800°C, temperatura esta que pode ser atingida com a introdução de combustível no pré-calcinador. Esta atividade permite o consumo de combustíveis menos nobres, isto é de menor poder calorífico e portanto de custo mais baixo. Além de permitir a redução do consumo de combustível nobre no forno. Dentre os combustíveis que podem ser empregados nos pré-calcinadores estão determinados resíduos industriais, favorecendo a técnica de co-processamento. A Figura 17 mostra uma planta de cimento dotada de pré-aquecedor e pré-calcinador.

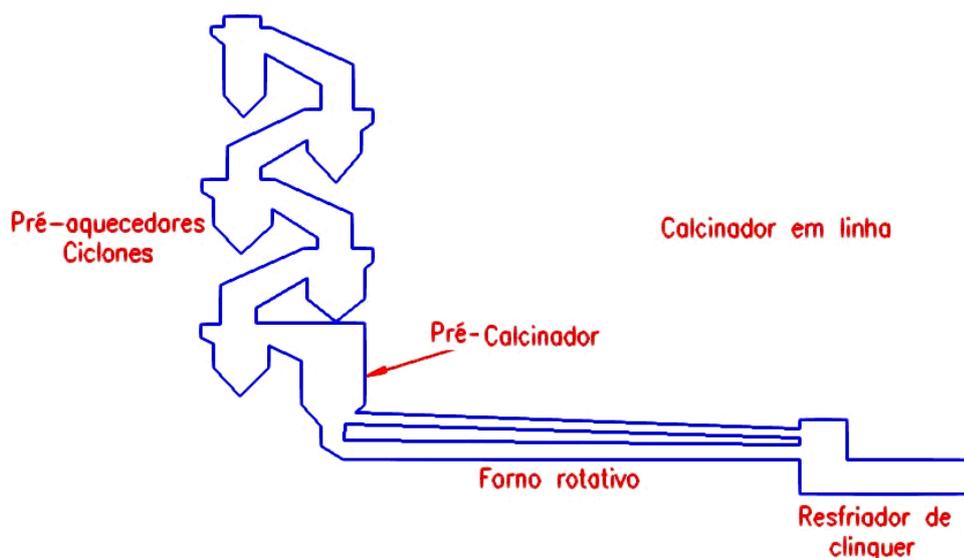


Figura 17: Pré-aquecedor e pré-calcinador em linha na produção de cimento Portland

Segundo Bech e Mishulovich (2004), o sistema pré-aquecedor e pré-calcinador podem ser do tipo em linha conforme Figura 17, pré-aquecedor e pré-calcinador em separado ou ainda pré-aquecedor e pré-calcinador em linhas separadas, unindo somente a matéria-prima calcinada na entrada do forno rotativo.

2.4.6- Adições em Cimento Portland

São denominadas adições no cimento Portland os materiais que, misturados ao clínquer e em quantidades delimitadas (maiores do que 5% em massa), alteram as propriedades que o aglomerante confere ao cimento produzido. Tal procedimento é permitido principalmente por apresentar maior resistência a sulfatos, menor calor de hidratação, maior impermeabilidade e por também proporcionar um custo menor na produção, além de contribuir com as questões ambientais, uma vez que a maioria das adições são sub-produtos industriais (Martins, 2005).

As matérias-primas comumente utilizadas para adições são as escórias de alto-forno, os materiais pozolânicos, os materiais carbonáticos e o gesso. Segundo a ABCP (2002), as adições em cimento proporcionaram a maior produção no mercado nacional, isto é, atualmente cerca de 75% dos cimentos produzidos são de cimento composto. A adição de gesso é comum a todo tipo de cimento, uma vez que este é adicionado com o intuito de retardar o início de endurecimento do cimento quando este entra em contato com a água (ABCP, 2002).

2.5-TIPOS DE CIMENTO PORTLAND

De acordo com a composição mineralógica dos cimentos, estes podem apresentar propriedades específicas, favorecendo a adequação do cimento ao local de aplicação. No Brasil existem vários tipos de cimento, conhecidos como:

Cimento Portland Comum: São conhecidos pela sigla CPI. Estes cimentos são constituídos de clínquer e gesso e são recomendados para uso geral. Os CPI podem ser de dois tipos:

CPI: Cimento sem adições, contendo no mínimo 96 % de clínquer e o restante gesso.

CPI-S: Cimento Comum com adições de no máximo 5% que pode ser escória, pozolana ou calcário/ materiais carbonáticos.

Cimento Portland Composto: Designados pela sigla CPII, são cimentos comuns que recebem uma quantidade razoável de materiais como escória, pozolana e calcário. Devido às adições, tais cimentos são conhecidos pelas seguintes siglas:

CPII-E: Cimento Portland Composto de Escória

CPII-Z: Cimento Portland Composto de Pozolana

CPII-F: Cimento Portland Composto de Filler

Cimento Portland de Alto Forno: Designado pela sigla CPIII. Para a produção deste tipo de cimento, adição empregada é a escória de alto forno granulada. As escórias são obtidas durante o processo de fabricação do ferro-gusa nas siderurgias e se assemelha ao grão de areia. Neste tipo de cimento, as porcentagens de clínquer e gesso devem estar entre 25 e 65% e a adição da escória entre 35 e 70%. Por apresentar baixo teor de C_3A , este cimento oferece boa resistência aos sulfatos e baixo calor de hidratação. Adição da escória implica na inibição de reações deletérias ao concreto, proveniente das reações dos agregados do tipo álcalis. O seu lento endurecimento protege o concreto das possíveis fissurações. Além das características já citadas, a adição de escórias apresenta melhoria na durabilidade e maior resistência final. Tais propriedades permitem ao cimento de alto forno ser indicado para uso em obras sujeitas à ação de meios agressivos.

Cimento Portland Pozolânico: Designado pela sigla CPIV. Neste cimento a mistura de um material pozolânico é adicionada ao clínquer. O material pozolânico é rico em sílica e

pode ser obtido na forma natural das rochas pozolânicas ou artificialmente de argilas calcinadas ou de cinzas volantes entre outros. Tais substâncias só podem ser utilizadas na produção de cimento quando estas apresentarem atividade pozolânica devidamente verificadas através de testes padronizados. Para este cimento, os teores de clínquer e de gesso devem estar entre 45 a 85% e o teor de pozolana entre 15 a 50%. Como características principais, este cimento apresenta baixo calor de hidratação, resistências aos meios agressivos e aos sulfatos de alumínio e inibe a reação álcali-agregado, que pode gerar expansões, movimentos diferenciais e fissurações nas estruturas de concreto.

Além dos tipos já mencionados, são fabricados no Brasil, porém em escala menor devido ao seu uso restrito, os seguintes tipos de cimento:

Cimento Portland de Alta Resistência Inicial: Designado pela sigla CPV-ARI. É um cimento de alto teor de C_3S e com uma moagem mais intensa, sendo assim um cimento de granulometria mais fina que os demais. É indicado em aplicações onde se deseja obter alta resistência inicial, como no caso de indústrias de pré-fabricados de cimento.

Cimento Portland Resistente aos Sulfatos: Para que um cimento seja classificado como sendo resistente aos sulfatos, deve atender as seguintes condições:

- Os cimentos cujo teor de C_3A do clínquer seja igual ou superior a 8%;
- Os cimentos de alto forno (CPIII), cujo teor de pozolana seja igual ou superior a 60%;
- Os cimentos pozolânicos (CPIV), cujo teor de pozolana seja igual ou superior a 25%;
- Os cimentos que tenham antecedentes tanto em resultados de ensaios de longa duração ou aplicação em obras, que comprovem esta resistência.

Estes cimentos possuem a sigla original acrescida de RS. Estes cimentos são indicados para obras sujeitas á sulfatos como no caso de obras marítimas.

Cimento Portland branco: São cimentos utilizados especificamente em acabamentos. Sua coloração é obtida na fabricação com matérias primas isentas de óxido de ferro.

Por último, existem os cimentos de Baixo Calor de Hidratação e para uso em poços petrolíferos, ambos de uso muito restrito.

Cada tipo de cimento fabricado no Brasil possui uma especificação e é regido por normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT.

O cimento Portland é o principal constituinte do concreto. No entanto, alguns países como França, Estados Unidos e Reino Unido estão substituindo o cimento por escória de alto-forno, com o objetivo de reduzir custos de produção. A escória quando moída numa granulometria menor que do cimento, atua como um aglomerante, mantendo as propriedades físicas e mecânicas do cimento convencional. Misturas variando entre 30 e 95% estão sendo testadas. Segundo Osborne (1999), o concreto feito com 70 % de escória pode ser usado em locais que requerem resistência à sulfatos, cloretos e em contato com água do mar.

Segundo os resultados de laboratório de Bilim *et. al.*, (2009), um concreto com quantidade de escória acima de 50%, já apresenta características próximas ao cimento Portland. Embora esta prática seja permitida em tais países como substituto do cimento, no Brasil, não existe regulamentação para tal mistura.

2.6- PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

Com exceção da etapa de moagem e homogeneização das matérias-primas, as demais etapas são idênticas num processo de fabricação de cimento por via seca ou por via úmida e seus processos intermediários tais como via semi-úmida e semi-seca. As diferenças serão descritas a seguir.

2.6.1- Processo de Via Úmida

No processo de fabricação por via úmida, a moagem e a homogeneização são realizadas em presença de água. Este processo é o mais antigo e nos dias atuais está sendo substituído por processos modernos e mais econômicos nas fábricas de cimento devido ao consumo de combustível ser maior (Salomon, 2002).

2.6.2- Processo De Via Semi-Úmida

No processo semi-úmido, assim como no processo úmido há presença de água, porém em menor quantidade, atingindo no máximo 20% de umidade.

2.6.3- Processo De Via Seca

É o processo mais utilizado para produzir cimento nos dias de hoje. Neste processo, as matérias-primas são moídas e homogeneizadas no estado seco, isto é, sem presença de água. Sua umidade fica em torno de 1%. Neste processo, parte das reações ocorrem fora do forno, nos pré-calcinadores, o que permite o uso de fornos mais curtos. Isto implica numa eficiência maior do uso da energia, uma vez que não é necessário secar a matéria-prima. Mesmo com os fornos mais curtos, a produção é maior que nos fornos de via úmida ou semi-úmida.

2.6.4- Processo De Via Semi-Seca

Embora as matérias-primas não estejam totalmente secas, elas são moídas com uma pequena porcentagem de água. No processo de via semi-seca, os gases quentes oriundos do forno descarbonatam parcialmente a matéria-prima. A dificuldade destes processos é o alto custo de manutenção e seu consumo energético.

2.7 COMBUSTÍVEIS UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

Um fator relevante na produção de cimento é o combustível. Devido a inúmeras condições de operação, os combustíveis devem ser criteriosamente selecionados quanto ao poder calorífico, constituição química, neste quesito, considerando principalmente os compostos orgânicos e por último, mas não menos importante, o custo.

Tradicionalmente, os combustíveis mais utilizados na indústria cimenteira são o carvão mineral, o óleo combustível, o gás natural e mais recentemente o coque de petróleo.

Segundo o Balanço Energético do Estado de Minas Gerais (2006) tendo como base o ano de 2005, a indústria cimenteira utilizou inúmeras fontes de energia para abastecer seus fornos rotativos conforme mostra a Figura 18. Devido às crises que se desenvolveu ao longo dos anos, a indústria se viu forçada a modificar sua estrutura energética para se manter no mercado. Como pode ser visto na Tabela 04 o óleo Combustível era o mais utilizado durante o período de início da década de 90 e início da década de 2000. No entanto seu elevado custo forçou a indústria cimenteira a utilizar outras fontes, fazendo com que seu consumo fosse reduzido nos últimos anos. Assim como o óleo combustível, o uso de carvão vegetal pelas indústrias cimenteiras foi expressivo durante o mesmo período. Durante este período, o coque de petróleo começou a dar sinal de solução viável para a substituição do óleo combustível e do carvão.

Nos dias atuais, o uso de óleo combustível está sendo empregado para dar partida no forno, isto é, após uma parada de manutenção ou quando a operação no forno não ocorre com uniformidade, pois seu elevado custo impede seu uso contínuo nos fornos de cimento nos últimos anos. Assim como o óleo combustível, o carvão energético também não está sendo utilizado no setor de cimento, conforme mostra a Figura 19.

Tabela 04: Evolução do consumo final por setor industrial – cimento

Fonte de energia	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Gás natural	-	-	-	-	-	8	18	26	14	10	-	5	8	6	8
Carvão energético	12	9	10	8	9	57	41	8	17	5	1	8	11	25	72
Outras fontes primárias ¹	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	49	26	64	67	55
Óleo diesel	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
Óleo combustível	298	286	320	446	446	475	476	294	142	93	19	15	12	19	16
Querosene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Coque de carvão mineral	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Eleticidade	79	82	91	98	99	101	107	108	100	94	90	74	100	116	137
Carvão vegetal	125	155	157	154	130	101	98	95	105	116	167	181	185	217	177
Outras fontes secundárias ²	1	2	28	55	54	68	108	172	280	396	439	397	371	472	561
Total	515	534	606	764	738	810	848	703	658	714	765	706	751	923	1027

¹ Licor negro e resíduos de biomassa industrial e agrícola.

² Coque verde de petróleo, nafta petroquímica, gás de refinaria, alcatrão de coqueria e alcatrão de madeira.

Fonte: Balanço Energético do Estado de Minas Gerais (2008).

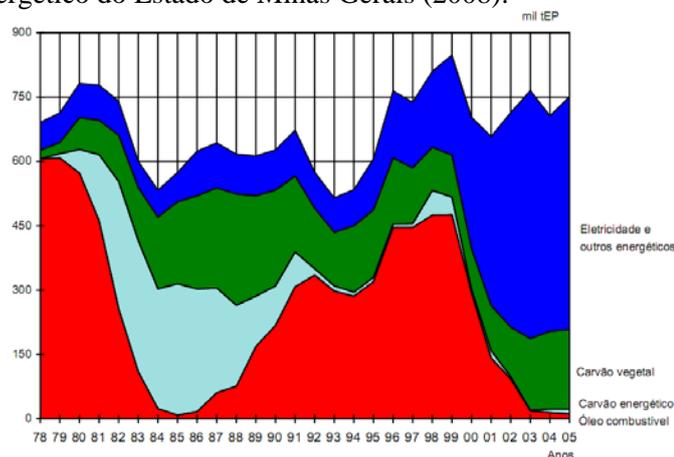


Figura 18: Estrutura do Consumo no setor de Cimento
Fonte: Balanço Energético do Estado de Minas Gerais (2006).

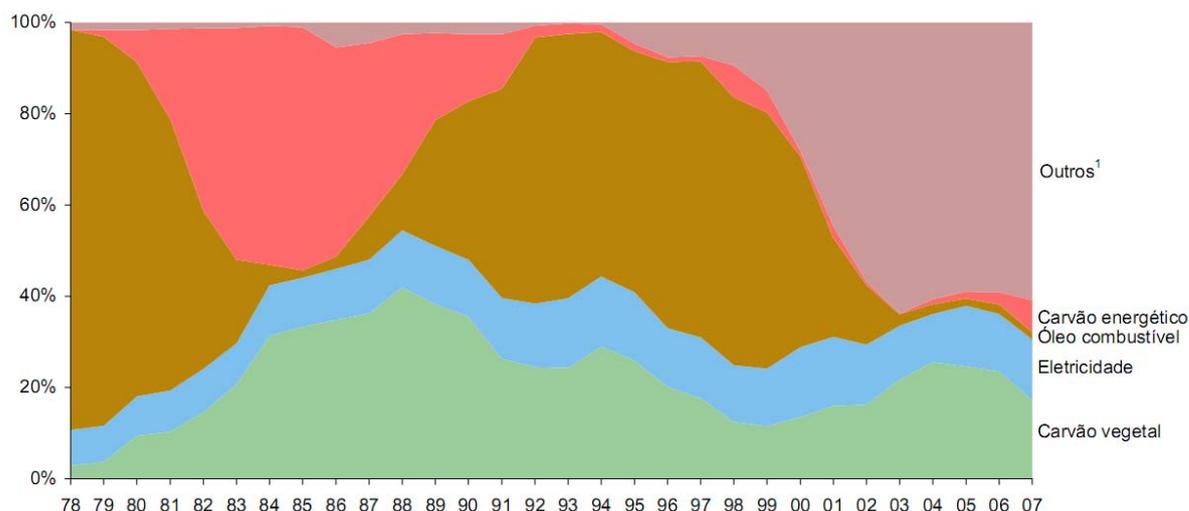


Figura 19: Uso de fontes energéticas no setor cimenteiro
Fonte: Balanço Energético do Estado de Minas Gerais (2008).

A seguir são descritas algumas características dos combustíveis tradicionais, bem como a técnica de co-processamento.

2.7.1- Carvão Mineral

Os carvões minerais encontrados no território brasileiro vão desde o linhito até o antracito, sendo o linhito um carvão de formação geológica recente. Embora algumas reservas de carvões minerais sejam encontrados no alto do Amazonas e nos estados de Goiás, Pará e Piauí, estas fontes não são economicamente viáveis para comercialização. Sendo assim, as reservas conhecidas no Brasil estão localizadas nos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Carvão mineral ou hulha, como também é conhecido, é resultado da carbonização e fossilização de inúmeras florestas na época da formação da crosta terrestre (Salomon, 2002).

Um carvão é caracterizado como de boa ou má qualidade de acordo com o teor de cinzas nele contidas. Segundo Salomon (2002), o Poder Calorífico Superior do carvão importado é de 31380 kJ/kg e o do carvão nacional varia entre 20900 a 29300 kJ/kg.

2.7.2- Gás Natural

O gás natural é composto por hidrocarbonetos leves como metano, etano, propano dentre outros, que permanece no estado gasoso na temperatura e pressão atmosférica. Sua

formação ocorre entre as rochas porosas do subsolo e em geral os reservatórios são acompanhados de petróleo. Basicamente existem dois tipos de gás: o gás associado e o gás não associado. O gás associado vem diluído em óleo e, neste caso, a exploração ocorre como produção de óleo. Já o gás não associado é o gás encontrado livre de óleo ou com pequena quantidade do mesmo.

Quanto ao Poder Calorífico Superior, a Portaria n° 41 de 15 de abril de 1998 emitida pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), o gás natural é dividido em três grupos e no Brasil, o gás mais comercializado se encontra classificado como M (médio), ou seja, com Poder Calorífico Superior (na condição de 20°C de temperatura ambiente e pressão de 101 kPa) de aproximadamente 36850 a 43000 kJ/m³.

2.7.3- Óleo Combustível

O óleo combustível é, por definição, formado por frações pesadas como os naftênicos, as parafinas e aromáticos e até olefinas, quando há processo de craqueamento ou viscoredução, resultantes após vários processos de refinação.

O óleo combustível tem sua composição química definida não apenas pelo petróleo que o originou mas também pelo tipo de processamento que sofreu e as misturas que recebeu nas refinarias.

Segundo Silva (1994), o óleo combustível mais utilizado na indústria de cimento brasileiro é o óleo combustível tipo 7A (considerado muito pesado) e que atualmente é produzido em poucas refinarias.

2.7.4- Coque de Petróleo

O coque de petróleo ou *petroleum coke*, *petcoke*, *coke*, como também é conhecido, é proveniente do craqueamento, isto é, o coque é um subproduto da coluna de destilação do petróleo. Sua aparência é de um material granular de cor negra que se assemelha ao carvão (Commandré e Salvador, 2005). Sua composição química é basicamente 90 a 95% de carbono e 5% de enxofre, um valor considerado elevado deste elemento. Esta característica implica num custo baixo, pois o usuário deste combustível terá que investir em equipamentos capazes de capturar os poluentes gerados conhecidos como SO_x.

Neste processo, o material entra pelo fundo da torre de destilação onde se mistura com o reciclo interno de óleo não coqueado e então é bombeado para aquecimento cuja temperatura se encontra entre 493 a 502°C. Para evitar que coqueamento ocorra na tubulação do processo de destilação, água desmineralizada e ou vapor de alta pressão é injetado no intuito de gerar turbulência no fluxo de óleo.

Este material é armazenado em grandes tanques onde o coqueamento ocorrerá de forma completa. Os efluentes gasosos gerados no processo retornam à torre de destilação.

Embora o mais conhecido no Brasil seja o coque oriundo do coqueamento retardado, existe outro processo conhecido como coqueamento fluido. As características do coque derivado destes processos são muito diferentes.

Os coques produzidos são classificados em três tipos. Os tipos produzidos variam de acordo com o tipo de carga utilizada na torre de destilação.

- Coque esponja: São provenientes das cargas de resíduos de destilação a vácuo comum.
- Coque chumbinho (*shot-coke*): resíduos com alto teor de asfaltenos dão origem ao coque chumbinho.
- Coque agulha: Se a carga de entrada na torre é composta de óleos aromáticos como alcatrão de craqueamento térmico, o coque produzido será o conhecido como agulha.

O coque que sai da unidade de coqueamento possui material volátil em sua composição. Sendo assim, o coque é conhecido como coque verde. Ao passar pela temperatura de 1100°C, o coque é então conhecido como calcinado e grande parte da matéria volátil é então eliminada.

Em geral, o teor de cinzas no coque é baixo (entre 0,1 a 0,2% em massa). Porém, a quantidade pode aumentar devido à contaminação do coque com materiais encontrados no local de armazenamento.

Seu poder calorífico depende da quantidade de matéria-prima volátil em sua composição. Segundo Garcia (2002), o poder calorífico varia entre 33.640 a 37.700 kJ/kg.

Segundo Salvador *et. al.*, (2003) o coque de petróleo é extremamente utilizado como combustível, principalmente nas indústrias de cimento Portland. Em seu estudo ele investiga a possibilidade de utilizar coque no pré-calcinador da indústria de cimento.

2.7.5- Co-Processamento: Uso De Resíduos Como Substituto Parcial De Matéria-Prima Ou Combustível

Para garantir que a mistura de calcário e a argila utilizada como matéria-prima se transforme em clínquer, grandes quantidades de combustíveis são necessárias para fornecer calor suficiente para que a temperatura dentro do forno atinja 1450° C. Como alternativa para diminuir seus custos de produção e manter a eficiência do sistema, as técnicas de co-processamento vêm se tornando uma realidade nas indústrias cimenteiras, pois permitem que determinados resíduos possam ser empregados como combustível secundário em fornos de cimento. Além de combustíveis secundários, dependendo das características do resíduo, o mesmo pode ser empregado como matéria-prima secundária (Maríngolo, 2001; CEMBUREAU, 1999).

Devido aos custos elevados de energia, padrões ambientais de emissões, bem como a escassez de combustíveis fósseis, indústrias de cimento no mundo todo vêm buscando conhecer qual o limite aceitável dentro das inúmeras restrições do sistema, no qual os combustíveis tradicionais podem ser substituídos por combustíveis alternativos (Kääntee *et al.* 2004).

O principal interesse da indústria de cimento por resíduos industriais como combustível alternativo, é de obter uma redução no consumo de combustíveis tradicionais, pois estudos mostram que a indústria de cimento consome 1,5% da produção mundial de combustível (Benzer *et. al.*, 2001).

Se por um lado, a indústria cimenteira objetiva uma redução de custo de produção, por outro lado ela favorece o meio ambiente, pois absorve grande quantidade de resíduos que seriam descartados inadequadamente. Devido às exigências das leis ambientais, a técnica de co-processamento se torna uma solução viável para as indústrias geradoras, pois permitem que seus resíduos possam ser descartados de acordo com a de tais resíduos.

Segundo autores como Mokrzycki e Bochen'czyk (2003), Salomon (2002), Maríngolo (2001), dentre as indústrias que poderiam aplicar a técnica de co-processamento, a indústria de cimento oferece condições especiais de produção que beneficiam o uso de tal técnica, como por exemplo:

- Altas temperaturas e tempo de residência;
- Ambiente alcalino (básico) natural;
- Alta turbulência na combustão;
- Processo sem geração de cinzas;
- Estabilidade térmica;
- Equipamento eficiente para captar os gases controlados por lei ambiental, vapores e óxidos metálicos;
- Capacidade de absorver grande quantidade de resíduo.

A técnica de co-processamento, assim como é chamada a técnica de introduzir resíduos como combustíveis secundários ou como matérias-primas no forno de cimento, é utilizada por americanos e europeus desde o final da década de 1960 (SITIVESP, 2002). No Brasil, a técnica de co-processamento só teve início na década de 1990, começando pelo estado de São Paulo e abrangendo o Rio de Janeiro, Paraná, Rio Grande do Sul e Minas Gerais (Maríngolo, 2001).

Segundo Trezza e Scian (2000), a porcentagem de resíduos em substituição nas indústrias de Cimento Portland varia de acordo com o país. Ainda segundo os autores, as leis argentinas permitem a substituição por resíduos em até 20%. No Brasil, o limite permitido depende diretamente do processo de fabricação e do tipo de planta instalada, ou seja, não existe um limite em porcentagem para a introdução de resíduos, as leis brasileiras limitam os poluentes.

Os principais constituintes químicos do cimento como cálcio, silício, alumínio e ferro são encontrados em maiores quantidades, já que as reações principais são provenientes destes compostos. Entretanto, elementos como magnésio, enxofre, sódio, potássio, manganês, fósforo e titânio também são encontrados no cimento, oriundos da matéria-prima ou do combustível. Elementos com uma concentração menor que 0,02% no cimento, tais como cromo, chumbo, zinco, vanádio, níquel e outros, são considerados elementos traço do cimento. A introdução da técnica de co-processamento implica num possível aumento destes

elementos no cimento. Esta situação deve ser analisada para que não afete as propriedades do clínquer produzido (Maríngolo, 2001; Bhatta, 1995).

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, a norma 10004/04 classifica os resíduos sólidos em três classes:

Classe1: **Resíduos Perigosos**. São resíduos que oferecem riscos à saúde e ao meio ambiente.

Classe 2A: **Resíduos Não Inertes**. São resíduos que embora não sejam perigosos, podem apresentar características como combustibilidade, degradabilidade ou solubilidade em água.

Classe 2B: **Resíduos Inertes**. São resíduos que não oferecem riscos ao meio ambiente e não sofrem alterações ao longo do tempo, isto é, são considerados estáveis.

A quantidade e variedade de resíduos gerados são alarmantes. Segundo Maríngolo (2001), em 1997, somente na união européia, mais 400000 t de pneus e de 600000 t de resíduos líquidos foram co-processados em fornos de cimento. No Brasil, a consciência pelo co-processamento vem aumentando ao longo dos anos.

Em geral, aproximadamente, 80% dos resíduos são utilizados como combustíveis alternativos, devido a estes possuírem poder calorífico inferior (PCI) maior que 7100 kJ/kg. Os demais resíduos possíveis de serem co-processados são utilizados como matéria-prima secundária (Salomon, 2002).

Devidos aos esforços dos órgãos ambientais de classificar os resíduos existentes, atualmente tem-se disponível uma lista de resíduos que podem ou não ser co-processados. A seguir são descritos estes resíduos de forma sucinta:

- Substâncias oleosas
- Catalisadores usados
- Resinas, colas e látex
- Pneus e emborrachados
- Madeiras contaminadas
- Solventes
- Borrachas

- Lodos de ETE
- Terras contaminadas
- Papel e outros

Resíduos que não podem ser co-processados:

- Resíduos hospitalares não-tratados
- Lixo doméstico não-classificado
- Explosivos
- Elementos radioativos
- Pesticidas
- Fossas orgânicas
- Materiais com alto teor de metais pesados
- Materiais com alto teor de cloro
- Materiais com baixo poder calorífico ou sem contribuição na substituição de matérias primas.

Para as indústrias geradoras de tais resíduos, a técnica de co-processamento se apresenta como uma solução viável tanto economicamente quanto ambientalmente.

2.7.5.1- Resíduos como Matérias-Primas Secundárias

Segundo Bhatti (1995), além das matérias-primas conhecidas e relatadas anteriormente, outros materiais estão sendo empregados como matéria-prima e são conhecidos como matérias-primas secundárias. Geralmente, estas matérias são resíduos industriais que devido à legislação ambiental em vigor, devem ser descartados em aterros sanitários ou tratados termicamente em incineradores ou co-processados nas cimenteiras. Esta atividade vem sendo amplamente realizada com o objetivo de ampliar a vida útil de jazidas. Além da redução no consumo de matérias-primas tradicionais, a queima de resíduos promove ônus para a indústria de cimento, reduzindo seu custo de produção.

Atualmente, existem inúmeros resíduos já autorizados e licenciados para serem co-processados. Os resíduos podem ser empregados no processo como matéria-prima ou

combustível secundário. Esta distinção é feita através de sua composição química e poder calorífico. Segundo as leis ambientais no Brasil, os resíduos com baixo poder calorífico, isto é, abaixo de 2800 kJ/kg não devem ser empregados para co-processamento, pois podem desequilibrar as reações nos fornos.

Embora as leis ambientais determinem como critério para o uso de resíduos o seu poder calorífico superior, nas indústrias é comum separar os resíduos e utiliza-los como sendo de baixo e alto poder calorífico, não impedindo de serem utilizados, desde que já licenciados e compatíveis com a composição química das matérias-primas primárias. Portanto, os resíduos utilizados como matéria-prima secundária são aqueles cujo Poder Calorífico Superior seja de até 2800 kJ/kg e os demais são considerados substitutos de combustíveis devido ao elevado Poder Calorífico Superior.

Segundo a Associação Brasileira de Limpeza Pública e Resíduos Especiais- ABRELPE, os últimos dados do panorama de resíduos sólidos industriais no Brasil indicam que no ano de 2007 foram gerados 86 milhões de toneladas de resíduos, sendo que dentre eles, os resíduos classificados como perigosos são aproximadamente 3,7 milhões de toneladas, devendo estes serem descartados em aterros sanitários próprios para resíduos perigosos ou incinerados ou co-processados. Na Tabela 05 são apresentados os resíduos comumente utilizados na indústria cimenteira como matéria-prima ou combustível secundário bem como seu Poder Calorífico Inferior. Neste trabalho foram considerados os resíduos como mais utilizados pelas cimenteiras.

2.7.5.1.1 - Mix de Alimentação da Torre: Em geral, os resíduos intitulados por Mix são resultantes de misturas de resíduos cujo poder calorífico é baixo e sua composição se assemelha com a matéria-prima utilizada para a produção do cimento Portland. O Mix é realizado no intuito de melhorar as características do resíduo quando este se apresenta sozinho.

2.7.5.1.2 - Resíduo de Alumínio: Dentre os resíduos gerados na produção de alumínio, dois são gerados em grande quantidade que são a lama vermelha e o revestimento gasto das cubas, sendo este último conhecido como “*Spent Pot Lining*”- SPL ou “resíduo gasto de cuba”- RGC. Este resíduo é classificado na norma ABNT 10004/04 como sendo um resíduo perigoso e tóxico, cuja codificação é K088 (Prado *et. al.*, 2008). A geração do resíduo de Alumínio é da ordem de 20 a 30 kg por tonelada de alumínio produzido. O resíduo de

alumínio pode ser classificado em duas partes: a primeira contendo elevado porcentagem de carbono e portanto, possui elevado poder calorífico; a segunda não possui poder calorífico elevado mas em sua composição são encontrados os compostos SiO_2 e Al_2O_3 que são compostos de suma importância para a indústria de cimento Portland. Embora o resíduo de alumínio tenha uma abreviatura conhecida, neste trabalho o mesmo será relatado simplesmente por “*resíduo de alumínio*”.

Tabela 05: Resíduos Comumente utilizados pelas Indústrias Cimenteiras como Matéria-prima ou Combustível Secundária

Resíduo	Poder Calorífico (kJ/kg)
Catalisador Gasto	5.079
Mix de Torre	84
Resíduo de Alumínio	3.045
Res. Cont. com Hidrocarbonetos	1.825
Areia de processo	0
Lodo Organomineral	4.848
Oxalato de Cálcio	0
Torta de Filtração	10915
Mix Combustível	15.525
Graxa Asfáltica	32.025
Borra Oleosa	6674
Embalagens Plást. com Resina	23.199
Miscelânea	32.104
Pneus	32.100
Moinha de Carvão	25.267
Res. Cont. Óleo	26.783
Solo Contaminado	0
EPIs Contaminados	16.149
Borra Ácida	15.910
Fosfogesso	0

Embora a substituição parcial por resíduos traga benefícios econômicos e ambientais para as empresas tanto geradoras quanto as cimenteiras, sua composição de ser analisada criteriosamente para que determinados elementos químicos não ultrapassem o limite operacional ou ambiental. Dentre os elementos preocupantes de sua composição podemos

citar os metais pesados que por sua vez são controlados por órgãos ambientais quanto as suas emissões na atmosfera.

2.7.5.2- Resíduos Como Combustíveis Secundários

2.7.5.2.1- Moinha de Carvão Vegetal: Em geral, *Moinha de carvão vegetal* são finos de carvão vegetal não utilizados pelas indústrias Siderúrgicas. Segundo Garcia (2002), a moinha pode ser definida como sendo partículas cujo tamanho é menor que 6 mm. No intuito de aproveitar a moinha, indústrias adotam como moinha partículas menores que 13 mm e que não podem ser utilizadas diretamente nos fornos de gusa.

Através da moagem é possível utilizar a moinha nos fornos de gusa. No entanto, a principal utilização da moinha de carvão está nos fornos de cimento Portland como substituto parcial de combustível.

A qualidade da moinha gerada varia de acordo com o cuidado de armazenamento. As moinhas com alto teor de cinzas (em torno de 30%) são provenientes da contaminação do próprio solo do local de depósito.

Segundo Garcia (2002), o Poder Calorífico Superior da moinha de carvão vegetal é em média de 22.588 kJ/kg.

2.7.5.2.2- Pneus Usados: Os diversos tipos de pneus existentes transitam facilmente pelo país. Embora a recauchutagem aumente o ciclo de vida do pneu em 40%, a disposição final deste produto por muitos anos foi os lixões, beiras de rios e estradas ou até mesmo nos quintais de residências, o que é inaceitável. Somente no ano de 2007, cerca de 70% dos pneus inservíveis foram co-processados nas indústrias cimenteiras, isto é, foram co-processados cerca de 32 milhões de pneus.

Atualmente, pneus inservíveis são empregados na construção de asfalto e são muito procurados pelas indústrias de cimento para serem utilizados como combustível secundário. Porém, devido à utilização dos pneus em outras atividades, o seu uso nas cimenteiras vem sendo reduzido.

Dependendo do tipo de pneu, o poder calorífico pode variar. Em geral os pneus têm em média um poder calorífico de 33 MJ/kg. O uso de pneus como combustível alternativo contribui para a diminuição do consumo de combustíveis fósseis, como o óleo combustível e o carvão mineral. Além da redução do combustível, o uso de pneus na produção não permite a formação do NO_x térmico. O co-processamento de pneus em fornos de cimento já é uma realidade em várias fábricas do mundo. A Tabela 06 apresenta os países bem como a quantidade de fábricas que realizam o co-processamento do resíduo - pneu.

Tabela 06: Números de fábricas em países que co-processam pneus

PAÍS	Nº DE FÁBRICAS
Japão	23
Alemanha	20
EUA	14
Áustria	6
República Checa	2
Suíça	3
França	2
Slovaquia	2
Bélgica	2
Canadá	1
Itália	1
Portugal	1
Reino Unido	1
Total	78

Fonte: Francisco Alberto de Souza (Holcim Brasil S.A)

A composição química dos pneus é basicamente 48% de borracha e 22% Negro de fumo e 25% Aço. Outros compostos como ZnO, estabilizadores, enxofre e outros são encontrados, porém em quantidades pequenas.

2.8- MINERALIZADORES

Por definição, mineralizadores são elementos químicos ou substâncias químicas capazes de diminuir a temperatura na fase líquida e acelerar a taxa de reações que ocorrem na fase sólida, dentro da fase líquida ou na interface sólido-líquido. Estas etapas são primordiais para se obter o clínquer (Kolovos *et al.* 2001). Como resultados principais do uso de mineralizadores na produção de cimento pode-se ressaltar:

- Mudanças na reatividade e queimabilidade das matérias-primas;

- Formação de novas fases em quantidades alteradas;
- Alteração das propriedades do cimento;
- Diferença na atividade de hidratação;
- Oportunidade de conservar energia;

Além das vantagens descritas anteriormente, a aceleração das reações nas fases líquida, sólida e sólida-líquida, permitem uma diminuição da temperatura e conseqüentemente um menor consumo de combustível

Dentre os elementos ou substâncias estudadas e consideradas mineralizadoras, estão: fluorita (CaF_2), carbonato de cálcio (CaSO_4), fluorsilicatos, fluoretos alcalinos (NaF e KF), óxidos alcalinos, terrosos e de metais pesados como CdO , ZnO e PbO (Kacimi *et. al.* 2006; Benarchid e Rogez, 2005; Barros *et. al.*, 2004; Puertas *et.al.* 1996).

Embora tais elementos ou substâncias tenham sua eficiência comprovada como mineralizadores, o custo elevado de determinadas substâncias tornam seu uso inviável. Para solucionar tal problema, pesquisadores investigam substâncias que tenham função mineralizadora em resíduos (Kacimi *et. al.* 2006).

O grande problema do uso de mineralizadores provenientes de resíduos é que, dependendo da sua composição, este pode ser limitado, pois elementos voláteis podem ser emitidos para a atmosfera (Kolovos *et.al.* 2001).

Atualmente, as indústrias cimenteiras enfrentam um grande problema: o custo do cimento Portland no mercado. Para permanecerem concorrentes no mercado atual, as indústrias cimenteiras trabalham com lucro pequeno. O uso de mineralizadores decorrente de resíduos pode representar uma diminuição do custo final do produto e conseqüentemente um alívio para a indústria.

Raina e Janakiraman (1998) afirmam que o uso de CaF_2 e CaSO_4 na quantidade de 0,5 a 1,0% de cada substância apresenta resultados promissores na diminuição da temperatura de clínquerização.

Segundo Puertas *et. al.* (1996), trabalhos em escala de laboratório indicam que mineralizadores como CaF_2 e CaSO_4 utilizados em conjunto para fabricar cimento branco melhoram a queima do clínquer.

2.8.1- Resíduo Fosfogesso

A introdução do resíduo fosfogesso na produção de cimento Portland visa investigar a possibilidade de destinar de forma adequada as inúmeras toneladas deste resíduo, além de reduzir o consumo de combustível necessário para a produção.

Como alternativa para obter o mineralizador CaF_2 proveniente de resíduos, estudos com o resíduo fosfogesso tem sido realizados. Os autores Kacimi et. al. (2006) relatam que o resíduo fosfogesso, proveniente da indústria de fertilizantes, é composto de inúmeras impurezas como, Cu, V, As, Co, Cr e também fluorsilicato de sódio (Na_2SiF_4), que em contato com o carbonato de cálcio, se dissocia e forma $\text{CaCO}_3 + \text{CaF}_2$, favorecendo a clínquerização em temperaturas em torno de 1200°C .

Embora no Brasil as indústrias de cimento tenham o conhecimento sobre agentes mineralizadores, determinados grupos cimenteiros não investigam ou não priorizam o estudos e o uso destes compostos. Entretanto, grupo como a Camargo Corrêa investiga e aplica os mineralizadores em seus fornos.

2.9 POLUENTES ATMOSFÉRICOS ORIUNDOS DA PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

Segundo Braga *et al.* (2002), a poluição atmosférica existe quando o ar é contaminado com pelo menos uma substância química capaz de causar danos ao ser humano, animais, vegetais e/ou materiais.

A poluição do ar é uma realidade principalmente nas grandes cidades. Segundo Lora (2002), $1,6 \cdot 10^9$ pessoas podem estar correndo risco de saúde devido a poluição atmosférica.

Como consequência direta destes poluentes dispersos no ar, sem nenhum controle, pode-se relatar os problemas de poluição global, como o efeito estufa; regional, tais como acidificação e eutrofização de lagos; e local, como os materiais particulados, que agravam o problema na época do inverno, quando a incidência de chuva é menor (Braga *et al.* 2002).

A indústria de cimento, devido à sua particularidade de produção, necessita de grandes quantidades de combustíveis para queimar matéria-prima e gerar clínquer. A mistura de matéria-prima e combustível resulta na formação dos poluentes: dióxido de carbono (CO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x) e óxidos de enxofre (SO_x), sendo o mais comum o SO_2 . Para amenizar os danos ao meio ambiente, tecnologias avançadas vêm sendo empregadas para controlar as emissões.

2.10 GASES GERADOS NA PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

No Brasil, o líder nacional do ramo cimenteiro – Grupo Votorantim vem desenvolvendo ações voltadas para o desenvolvimento sustentável. Desde então, a Votorantim Cimentos Brasil vem apresentando grandes conquistas como, por exemplo, a elaboração de um inventário dos gases estufa gerados no setor. É a primeira empresa do setor a publicar um inventário de gases de efeito estufa. No ano de 2007, a empresa registrou a menor relação de gás carbônico por clínquer produzido nas cimenteiras do mundo. Para cada tonelada de clínquer produzido, foram gerados 597 kilogramas de CO_2 .

À nível internacional, a Votorantim Cimentos Global, cujas fábricas estão instaladas nos Estados Unidos, Canadá e Brasil, juntas emitem 627 kilogramas de CO_2 para cada tonelada de cimento. Mesmo num patamar superior, esse volume ainda deixa o grupo em primeiro lugar no ranking dos que emitem menos gás carbônico.

Ainda em 2007, a empresa superou a meta programada para 2012 de redução de poluentes. A redução em 2012 de 10% do gás carbônico gerado foi superada totalizando uma redução de 16,7%. Durante os anos de 2000 a 2007 foram reduzidos 23% de emissão de material particulado, 26% de NO_x e 38% de SO_x .

Diante dos dados expostos, verifica-se que o uso de resíduos como fonte complementar para suprir a demanda de energia térmica é um indício de que a técnica de co-processamento é viável para ambas as indústrias envolvidas. Primeiramente a geradora dos resíduos, que devido às exigências legais de meio ambiente, de acordo com a classificação de seu resíduo, deverá seguir regras estabelecidas pelos órgãos ambientais para que seu descarte seja

adequado. Portanto, uma das opções sugeridas pelos órgãos competentes é o co-processamento. Por outro lado favorece a indústria cimenteira que após passar pelas etapas de licenciamento de seu forno para receber resíduos para serem queimados de forma segura, queimam os resíduos que por sua vez restringirão o uso de combustíveis oriundos de fontes não renováveis, eliminarão os resíduos que necessitariam de um lugar adequado para serem armazenados, além de contribuir para a redução de poluentes atmosféricos.

No processo de queima, a fração orgânica, composta por moléculas que contenham carbono, é queimada e transformada em mais de 99,99% em dióxido de carbono (CO_2). O restante é emitido em forma de material particulado orgânico (C_xH_y) ou monóxido de carbono (CO).

Resíduos com esta composição por exemplo, se dispostos em aterros e em contato, emitiria o carbono (45%) na forma de CO_2 e 55% na forma de metano (CH_4), o que contribui ainda mais para o efeito estufa.

Além de buscar cumprir o que foi estabelecidos pelos órgãos ambientes vigentes, indústrias cimenteiras como Holcim, Lafarge, Votorantim e Cimpor, que atuam no Brasil e no mundo aderiram ao compromisso de sustentabilidade da indústria de Cimento (SCI), juntamente com 18 das maiores indústrias cimenteiras. Este grupo é responsável por 40% da produção mundial. O SCI é vinculado ao World Business Council for Sustainable Development (WBCSD), cujo objetivo é estabelecer um compromisso de aderir a iniciativas de proteção ao clima, redução de CO_2 e outros poluentes, uso controlado de combustíveis e matérias-primas, compromisso com a segurança e saúde no trabalho além de relatar seus progressos.

Segundo a WBCSD a meta de redução de CO_2 era de 32% até 2008 e a Holcim superou as metas estabelecidas. Superando tal meta, o grupo Holcim em 2004 conseguiu reduzir a emissão de CO_2 em 34%. Nesse último item, a indústria se compromete a implementar indicadores ambientais para avaliar a performance da empresa em diversos aspectos, como redução do consumo de água, consumos energéticos, substituição de combustíveis fósseis, investimentos em meio ambiente e treinamento ambiental. Segundo informações do grupo, a redução de emissões de CO_2 em suas unidades no Brasil foi de 34%, em 2004. O grupo Lafarge, embora não tenha apresentado dados concretos afirma que em algumas unidades conseguiram superar a meta estabelecida. Na figura 20 são apresentadas as contribuições para emissão de CO_2 no ano de 2002.

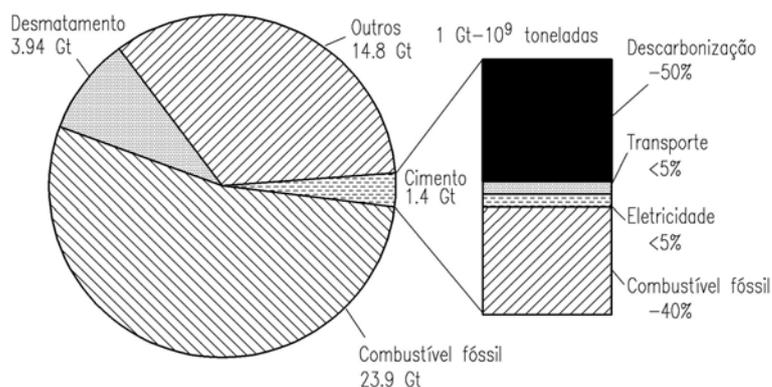


Figura 20: Emissão de CO₂ no ano de 2002 e a contribuição da indústria de cimento Portland
Fonte: Innovations in Portland Cement Manufacturing

Para que a técnica de co-processamento fosse gradativamente utilizada no país, no início da década de 90, as indústrias investiram em filtros e equipamentos que garantissem a emissão de poluentes dentro do permitido por órgãos ambientais.

O co-processamento é responsável pela eliminação de 1.200.000 toneladas de resíduos tóxicos por ano, aproximadamente 30% das 2,7 milhões de toneladas anuais geradas pela indústria brasileira, de diferentes setores. A cada ano são co-processados 200 mil toneladas de resíduos a mais do que o ano anterior. Para o ano de 2010, a meta é co-processar cerca de 1,5 milhão de toneladas de resíduos no país.

Dentre as técnicas sugeridas pelos órgãos ambientais para disposição de resíduos, a técnica de co-processamento além de reduzir a emissão de gás carbônico, permite a destruição total de resíduos, diferindo do processo de incineração. No co-processamento isto ocorre devido à elevada temperatura no forno de cimento (1450°C).

No Brasil, segundo a ABCP, 32 das 58 fábricas instaladas no Brasil, possuem licenciamento dos órgãos ambientais para queimar resíduos. Dentre os inúmeros resíduos utilizados pela indústrias cimenteiras, um dos mais conhecidos é o pneu. O pneu é co-processado pela Votorantim em 10 das suas 12 unidades de produção.

O processo de fabricação de cimento Portland se for realizado de forma inadequada pode se tornar uma grande fonte de poluição local. Pois a geração de poluentes é gerado pela introdução de matérias primas e combustíveis que em altas temperaturas reagem, formando compostos orgânicos, elevados níveis de NO_x, SO_x, Materiais Particulados, e outros elementos que por sua natureza volátil iriam se dispersar na atmosfera gerando assim, poluição de ordem local e global como os gases de efeito estufa, causando danos à saúde e ao

meio ambiente. Quando se introduz resíduos em fornos de cimento, além da preocupação por parte dos poluentes gerados no processo devido ao uso de matérias primas e combustíveis, existe a preocupação com a composição química elementar destes resíduos, pois sua composição pode acarretar no acúmulo de elementos capazes de formar os poluentes indesejáveis.

Nos dias de hoje, devido aos estudos já realizados, o mecanismo de formação dos gases bem como a composição dos mesmos gerados num processo de produção de cimento são conhecidos. Conhecendo a composição química dos resíduos e suas características físico-químicas, o processo de tratamento de gases gerados pode ser desenvolvido de forma e atingir e superar as normas legais. A formação dos gases está relacionada com a composição dos resíduos, matérias-primas e combustíveis utilizados no processo. Além da composição, as condições de operação, tais como temperatura, tempo de permanência dos compostos em temperatura elevada, regime turbulento no forno, velocidade de reação vão influenciar na formação ou não de poluentes.

Para controlar os metais pesados na produção de cimento com co-processamento, juntamente com o custo de produção, os metais serão incluídos na modelagem como restrições na otimização. Para elaborar as restrições de metais pesados em cimento Portland, foram utilizados dados reais de composição de resíduos cujo licenciamento foi aprovado e estes podem ser co-processados em fornos de cimenteiras.

Estudos de pesquisadores como Patel (1989); Toit (1987) e Midlam (1985) apud Bhatti (1995), relatam que é possível utilizar resíduos que seriam descartados no meio ambiente como substituto parcial de matéria-prima ou combustível na indústria de cimento sem afetar a qualidade do produto final. Porém, para que isto possa acontecer de forma adequada, a concentração dos elementos traços do cimento devem ser controlados.

Mesmo com preocupação com o sistema de operação a ser realizado para que a queima de resíduos seja de forma ambientalmente correta, o ganho é satisfatório, pois resíduos com excesso de elementos voláteis como mercúrio quando dispostos em aterros são emitidos para a atmosfera. Os demais metais pesados tendem a contaminar o solo e em aterros controlados se acumulam no efluente líquido oriundo dos drenos, tornando um resíduo diferente devido à mistura de inúmeras substâncias.

Uma preocupação constante quando se queima resíduos é a geração de compostos inorgânicos como as dioxinas e furanos. Porém, devido à elevada temperatura, o tempo de

permanência destes resíduos na temperatura elevada permite a destruição destes compostos. Resíduos dispostos em aterros permanecem contaminando o meio ambiente.

Após a queima, há possibilidade de dioxinas e furanos serem formados novamente, porém, para impedir tal formação, no processo de fabricação de cimento, após o processo de queima, o material sofre um resfriamento brusco, o que não permite a formação, pois a velocidade com que o material passa pela temperatura de formação de dioxina é superior à velocidade necessária para ocorrer a formação.

O enxofre numa atmosfera contendo oxigênio, reage combinando e formando SO_2 , gerando o dobro de sua quantidade sólida como gás.

Com o avanço das tecnologias, as leis ambientais também se modernizaram e passaram a impor condições bastante restritas para manter a qualidade do ar. Embora as tecnologias e resoluções estejam longe de ser o ideal para a resolução do problema, no intuito de amenizar os efeitos maléficos ao meio ambiente, as leis ambientais (CONAMA 264/1999) recomendam:

- Minimizar ao máximo a quantidade de resíduos;
- Proporcionar a reciclagem e o co-processamento;
- Os resíduos inservíveis devem ser processados de forma a diminuir seu volume para posteriormente serem descartados em aterros.

No decorrer deste capítulo serão descritos os principais poluentes gerados na fabricação de cimento Portland.

2.10.1- Dióxido de Carbono - CO_2

A produção de cimento exige um consumo intenso de energia e resulta na grande geração de gás carbônico (CO_2). Segundo Szabó *et. al.* (2006), a indústria de cimento é o terceiro maior emissor de CO_2 do setor industrial da União Européia. A matéria-prima principal para a fabricação de cimento é rica em carbonato de cálcio (CaSO_4), sendo assim, numa fábrica de cimento, a geração de CO_2 não é proveniente unicamente da queima de combustíveis e sim, a própria etapa de descarbonatação, resultando na formação deste gás

(British Geological Survey, 2005). A reação química da dissociação do CO₂ da matéria-prima é apresentada na equação abaixo:



A produção de cimento mundial tem aumentado consideravelmente nos últimos anos devido à grande procura por este produto. A tendência de crescimento é um dos fatores que impulsionam o desenvolvimento de novas tecnologias para reduzir o impacto das emissões na atmosfera (Arikan, 2004).

2.10.2- Óxidos de Nitrogênio - NOx

Os óxidos de nitrogênio ocorrem naturalmente no planeta. Segundo Lora (2000), estes poluentes se formam naturalmente por relâmpago, atividades microbiológicas no solo, oxidação da amônia e processos fotolíticos ou biológicos nos oceanos. O fator que destrutura tais emissões é a atividade antropogênica, isto é, a queima de combustíveis fósseis e de biomassa.

O NOx é considerado um poluente primário, isto é, um poluente que é lançado diretamente no ar.

Dentro de uma indústria de cimento, o processo de geração do NOx se dá nas seguintes etapas: NOx térmico, resultante da oxidação do nitrogênio atmosférico, que está diretamente relacionado com a temperatura de chama; e NOx do combustível, formado pela oxidação do nitrogênio no combustível.

Seu limite perante as leis ambientais é: Na Europa (Directive 2000/76/EC), de 500 a 800 mg/Nm³ na temperatura de 273 K em 10% de O₂ livre na base seca. Tal variação é permitida devido às tecnologias das plantas novas serem mais eficientes e portanto são limitadas à uma menor quantidade deste poluente. Nos Estados Unidos até 4,4 kg/t clínquer. Por último, o Brasil com o limite de 800 mg/Nm³ em 7% de O₂ em base seca.

2.10.3- Óxidos de Enxofre – SOx

O SO₂ gerado no cimento Portland é o resultado das seguintes etapas: a liberação do enxofre (S) da matéria-prima e da queima de combustíveis em forno de cimento.

Segundo Carpio (2005), as técnicas para amenizar a geração deste poluente são:

- Limitação da entrada de combustível;
- Aparelhos de controle de absorção de material particulado;
- Retenção de SO₂ na moagem da matéria-prima;
- Seleção de matéria-prima e uso de combustíveis com baixo teor de enxofre.

Os limites permitidos por norma, para cada poluente, variam de acordo com o país em questão. Na Europa, para o enxofre é permitido até 400 mg/ Nm³ em 6% de oxigênio livre. Já no Brasil, o limite tanto de enxofre quanto de nitrogênio deve ser estipulado por órgãos ambientais considerando as peculiaridades regionais (CONAMA 264, 1999). O limite de enxofre no Estado de Minas Gerais é de 280 mg/Nm³ a 11% de oxigênio.

Capítulo 3

MODELAGEM DA PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

3.1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, modelagens envolvendo determinadas áreas do processo de fabricação de cimento são encontradas nas indústrias. Porém, a modelagem contendo todo o processo considerando o co-processamento e a adição de mineralizadores ainda não foi observada. Sendo assim, para uma indústria de tamanha importância econômica, seria um fator relevante modelar o processo de fabricação de cimento Portland levando em conta o custo final de produção, a emissão dos poluentes na concentração mínima possível, a inserção de misturas de resíduos como combustível alternativo ou matéria-prima secundária e o uso de resíduos contendo substâncias mineralizadoras.

Estudos de diversos pesquisadores indicam que em sua maioria, os estudos dão enfoque a um determinado equipamento ou setor de produção de cimento para ser otimizado (Szabó *et. al.*, 2006; Svinning e Hoskuldsson, 2006; Gäbel e Tillman, 2005; Carrasco *et. al.*, 2004; Kääntee *et. al.*, 2002; Blanco-Varela *et. al.*, 1996).

Devido ao processo complexo de produção e diferentes tipos de equipamentos serem empregados na fabricação de cimento Portland, é comum o uso de simuladores para treinar funcionários, visando principalmente a diminuição de custo devido aos erros provocados por operadores e conseqüentemente paradas inesperadas na indústria para manutenção (Stafford e Gill 2004).

Neste trabalho, pretende-se modelar o sistema de fabricação de cimento de modo a acrescentar a máxima quantidade de *blending*, com acréscimo de mineralizadores. Dentre os objetivos estimados para o presente trabalho, está o custo de produção de cimento considerando as entradas de matérias-primas primárias, combustíveis tradicionais, resíduos como substituto parcial de matéria-prima ou combustível e energia elétrica. Para se obter uma otimização estocástica e robusta do processo de fabricação de cimento Portland foram modeladas as funções média e variância da função custo através de técnicas de planejamento de experimentos e de técnicas de Superfície de Resposta. Sendo assim, a otimização de cimento Portland será uma otimização multi-objetivos restrita.

Para que o modelo aqui proposto retrate a realidade de uma indústria cimenteira, este será baseado nas seguintes condições:

- Normas técnicas brasileiras que especifiquem as características físico-químicas, físicas e mecânicas do produto final, o cimento;
- A qualidade do cimento quando este recebe quantidades maiores de metais pesados e mineralizadores;
- Uso de combustíveis de baixo custo, considerado alternativo;
- Limites de emissões de poluentes atmosféricos para a indústria cimenteira;
- Restrições de ordem operacional e ambiental
- Restrições quanto aos metais pesados.

A modelagem do processo de fabricação de cimento tem por objetivo obter maior rapidez nas informações de um forno em operação em determinadas condições, além de conhecer aspectos que ainda são obscuros, como:

- As reações químicas desencadeadas pela introdução de resíduos em grande quantidade;
- O limite de metais pesados que podem ser incorporados ao clínquer sem afetar sua qualidade;
- A temperatura do forno quando este recebe resíduos como combustível alternativo;
- A qualidade ambiental diante do controle das emissões;
- O custo da produção de cimento produzido nestas condições.

3.2 ETAPAS PARA A ELABORAÇÃO DA MODELAGEM DA PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

Para a realização da modelagem de uma indústria de cimento, dados relacionados ao processo são de suma importância. Estes dados são:

- Parâmetros operacionais da planta de cimento como: produção diária de clínquer, composição das matérias-primas, consumo específico de calor, tipo de forno, tipo de planta de cimento.
- Módulos de controle das misturas de matérias-primas (MA, MS e FSC);
- Conhecer a variância das variáveis envolvidas na modelagem;
- Cálculo do calor de reação nos fornos;
- Conceituar as variáveis como sendo determinísticas ou estocásticas;
- Verificação dos custos de matéria-prima, combustíveis e mineralizadores;
- Determinar os limites de emissões de poluentes permitidos na indústria cimenteira para modelá-lo de modo a ser o mínimo;
- Realizar o cálculo das concentrações de metais pesados e elementos traços contidos nas composições das variáveis que serão empregadas no modelo;
- Com todas as especificações acima, obtém-se um modelo de otimização multi-objetivos robusta na produção de cimento Portland.

Para gerar um conjunto aleatório com as variáveis que podem oferecer um ponto ótimo, a técnica Superfície de Resposta será empregada.

A produção diária de uma indústria de cimento depende da sua capacidade instalada, isto é, características dos equipamentos e capacidade dos mesmos para introduzir grandes quantidades de matérias-primas e assim obter milhares de toneladas por dia de cimento Portland.

Neste trabalho, baseado em dados reais de indústrias do ramo no estado de Minas Gerais, consideramos que a produção diária é de 2300 ton/dia de clínquer, que representa uma produção de 26,62 kg/s de clínquer.

As matérias-primas em geral são obtidas próximas da indústria e sua composição pode variar de acordo com as características geológicas da região. Baseado em dados reais, a composição das matérias-primas foi obtida através de tratamento estatístico dos dados obtidos de várias amostras.

O consumo específico de calor numa indústria cimenteira é variável, pois depende dos tipos de equipamentos instalados bem como do tempo de vida útil dos mesmos. Quanto mais antiga for a indústria, maior é seu consumo. Em fábricas modernas, o emprego de equipamentos como os pré-calcinadores favorecem a redução do consumo de calor no processo.

Devido ao elevado custo para modernização do processo, muitas das indústrias de cimento no Brasil não são dotadas de tal técnica.

Sendo assim neste trabalho foi considerada uma fábrica de produção de cimento dotada de torre de ciclones, pré-aquecedor, forno rotativo e queimador, cujo consumo energético fica entre 3200 a 3600 kJ/kg de clínquer produzido.

Os tipos de fornos bem como o tipo de planta também interferem na modelagem do processo. Os fornos do tipo vertical, embora sejam conhecidos como obsoletos devido à condições de temperaturas que atingem, em determinados lugares do mundo (ex: Índia) ainda são comuns. Estes fornos consomem grandes quantidades de combustíveis e não conseguem fabricar cimentos alíticos, isto é, cimentos obtidos na temperatura em torno de 1450°C. Sendo assim, para

este trabalho foi considerada para a modelagem de uma planta de cimento dotada de forno rotativo.

Os módulos são parâmetros de controle da mistura de matérias-primas fundamentais para garantir a produção de cimento Portland. Quando a mistura não é controlada, o consumo de energia é maior e pode acarretar num produto de baixa qualidade ou até mesmo num produto cuja característica não é do cimento Portland que se deseja.

Embora sejam controles importantes na indústria, os limites de cada módulo variam de acordo com as condições de trabalho, a composição de matéria-prima e dos próprios pesquisadores, pois são obtidos de forma empírica.

Em geral, quando se trata de uma produção tradicional, isto é, contendo matérias-primas e combustíveis convencionais, os limites dos módulos empregados no Brasil são:

$$MS = 2,3 \text{ a } 2,7$$

$$MA = 1,3 \text{ a } 2,7$$

$$FSC = 99 \text{ a } 100$$

Entretanto, segundo funcionários do ramo de cimento, o uso de resíduos nos processos implica no aumento de elementos controlados ao cimento, o que dificulta manter os módulos nos limites teóricos. Sendo assim, em geral, quando se co-processa, é comum alterar os módulos e neste trabalho serão considerados para a modelagem os seguintes limites:

$$MS = 2,7 \text{ a } 3,10$$

$$MA = 1,85 \text{ a } 3,5$$

$$FSC = 95,7 \text{ a } 107,8.$$

Para conhecer a variância das variáveis envolvidas na modelagem do custo de produção de cimento Portland, a aplicação de técnicas estatísticas e probabilísticas se faz necessária. Dentre as inúmeras técnicas se encontra as técnicas para planejamento de experimentos cujo objetivo é

analisar a variabilidade das variáveis na resposta do modelo (Rodrigues e Iemma, 2005). Esta análise é conhecida como Análise de Sensibilidade do processo.

3.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE NA PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

Atualmente, uma importante questão que vem sendo investigada na pesquisa em modelagem computacional é a capacidade de obter de acordo com alguma medida de desempenho (uma função custo, por exemplo) e satisfazendo um dado conjunto de limitações do problema, a sensibilidade do problema quando esses parâmetros sofrem algum tipo de perturbação. Neste contexto, a análise de sensibilidade é um estudo da variação de funcionais como (função custo, restrições, equações de estado) em relação a variações nas propriedades materiais e características geométricas do modelo (Novotny *et. al.*, 2006).

Na literatura existem muitos métodos para análise de sensibilidade e este termo é utilizado para analisar o problema após a otimização. Sendo assim, análise de sensibilidade é também conhecida como análise pós-otimização.

Neste trabalho, foi analisado o comportamento das variáveis envolvidas na modelagem da produção de cimento Portland quanto à variação do ponto ótimo da resposta otimizada. Esta etapa será realizada na modelagem do problema, isto é, antes da otimização multiobjetivos. A finalidade desta análise é de conhecer o comportamento das variáveis e diante disso, estabelecer quais as variáveis do problema poderá ser consideradas determinísticas ou estocásticas. O conhecimento do comportamento das variáveis permite que o problema de otimização seja mais simples de ser resolvido. Sendo assim, embora alguns pesquisadores considerem que esta é uma análise de sensibilidade, neste trabalho será considerada uma análise da variabilidade das variáveis do cimento Portland.

A variabilidade das variáveis pode ser analisada através de técnicas de Planejamento de experimentos.

3.4 TÉCNICAS DE PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS: CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Com as novas tecnologias sendo constantemente implementadas nas indústrias, buscam-se novos produtos cuja qualidade seja melhor. Sendo assim, um estudo detalhado do processo de fabricação bem como inúmeras simulações podem levar ao resultado esperado. Em geral, processos de simulação implicam em elevado custo e tempo para a indústria e assim inviabilizam sua aplicabilidade. Uma alternativa para se obter resultados melhores é aplicar técnicas de planejamento de experimentos ao processo antes de ser aplicado na indústria.

Entre as diversas técnicas de Planejamento de experimentos existentes, a escolha por determinada técnica deve ser realizada de acordo com o tipo de processo a ser analisado. Qualquer problema que possua dois ou mais fatores, isto é, variáveis independentes, é passível de ser estudado mediante Planejamento de experimentos, do inglês (*Design of Experiments – DOE*).

Para se estudar mediante DOE é necessário determinar duas ou três faixas de trabalho, conhecidas como níveis da variável em estudo. Em geral são utilizados os valores mínimo, médio e máximo das variáveis que o pesquisador deseja analisar.

A escolha da técnica depende do número de variáveis e do conhecimento que o pesquisador possui do processo. Em geral, quando se tem dois níveis e dois fatores, a escolha pela técnica de planejamento é única, ou seja, o fatorial completo. O uso de qualquer outra técnica seria incorreto, já que o número de experimentos é pequeno.

Segundo Rodrigues e Iemma (2005), se todas as combinações, isto é tratamentos entre todos os níveis de cada fator estão presentes, então o projeto de experimento fatorial é dito completo. Pode ser denotado como sendo N^k . É a mais fácil das técnicas, porém para

experimentos com 6 ou mais fatores (k) com dois níveis ou 4 fatores com três níveis (N), este já se torna inviável, uma vez que o número de tratamentos cresce exponencialmente, conforme é apresentado na Tabela 07.

Tabela 07: Número de ensaios, tratamentos ou combinações de alguns esquemas fatoriais completos

Níveis	k=2	k=3	k=4	k=5	k=6	k=7	k=K
2	$2^2=4$	$2^3=8$	$2^4=16$	$2^5=32$	$2^6=64$	$2^7=128$	2^k
3	$3^2=9$	$3^3=27$	$3^4=81$	$3^5=243$	$3^6=729$	$3^7=2187$	3^k
...
N	N^2	N^3	N^4	N^5	N^6	N^7	N^k

Fonte: Rodrigues e Iemma (2005).

Para solucionar problemas com número de fatores maior que 6 sem necessitar a realização de muitos experimentos, técnicas de planejamento fatorial fracionado podem ser aplicadas (Rodrigues e Iemma (2005)).

Um recurso para amenizar o crescimento de ensaios, é utilizando “Delineamento de Seleção de Fatores”- *Screening designs*, isto é, onde se seleciona através de delineamentos prévios com base em frações de fatoriais, ou fatores ou níveis que de fato levam às respostas ótimas.

Para a produção de cimento Portland, considerando que as variáveis são independentes e estocásticas, neste trabalho o número total de fatores ou variáveis a serem analisadas na modelagem da função custo é onze. Estes fatores são descritos na Tabela 08:

Mediante um problema de onze fatores a serem analisados, o uso de técnicas de fatoriais completos se torna inviável, pois a quantidade de experimentos é elevada. Para amenizar o número de simulações, planejamentos fatoriais fracionados são utilizados. Dentre as técnicas de planejamento fracionado, a técnica Plackett & Burman que utiliza o conceito de matriz de Hadamard para gerar o delineamento é uma ferramenta que quando empregada de forma correta pode facilitar e agilizar a análise de variáveis.

Tabela 08: Fatores considerados no planejamento de experimentos inicial do custo de Produção de cimento Portland

Calcário
Argila
Areia
Óxido de ferro
Carvão Mineral
Coque de Petróleo
Mix de Torre
Resíduo de Alumínio
Fosfogesso
Mix Combustível
Moinha de Carvão

Segundo Rodrigues e Iemma (2005), embora seja uma técnica importante, a mesma serve como um passo intermediário de orientação e encaminhamento para o delineamento final, isto é, devido ao número inicial elevado de fatores, com o delineamento Plackett & Burman o número de experimentos é menor e possível de se conhecer o comportamento das variáveis, permitindo a separação das variáveis significativas ou não para posteriormente realizar um planejamento de experimento completo, porém com um número reduzido de fatores. Na técnica PB não há associação entre efeitos principais, o que gera certa rejeição por parte de pesquisadores.

Independente do delineamento utilizado no PB, algumas recomendações são relevantes para não comprometer as informações:

- O delineamento PB deve conter no mínimo um número de 4 ensaios a mais do que o número de variáveis do processo;
- É imprescindível a realização de no mínimo três repetições na condição de ponto central, pois através dele é possível obter o erro padrão que fornecerá informações valiosas do processo. Além do erro, através do ponto central é possível verificar a existência ou não de curvatura nesta região. A curvatura representará que o meta-modelo será bem representado por uma função polinomial de ordem superior a 2º grau.

Existem muitas formas de se analisar as variáveis envolvidas num processo e posteriormente conceituá-las como sendo determinísticas ou estocásticas. Neste trabalho foi elaborada um delineamento PB contendo as 11 variáveis iniciais do processo no intuito de conhecer seu comportamento na resposta obtida.

No delineamento, as 11 variáveis foram consideradas com dois níveis. Os níveis foram obtidos através da variação de 10% (acima e abaixo) do custo médio de cada variável pesquisada.

Os delineamentos gerados bem como os resultados obtidos são apresentados no Capítulo 05 desta tese.

3.5 APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA NA PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

Segundo Montgomery (2001), Superfície de Resposta é um conjunto de técnicas, matemáticas e estatísticas muito úteis para modelar e analisar aplicações onde a resposta é influenciada pelas variáveis. O objetivo principal de se empregar técnicas de Superfície de Resposta é encontrar uma região viável que satisfaça as restrições operacionais do problema em questão.

Giunta (1997), afirma que o método Superfície de Resposta foi originalmente criado para analisar dados experimentais e posteriormente criar um modelo empírico que apresentasse os resultados obtidos pelos experimentos. Dentre suas aplicações está a vantagem de se aplicar em situações onde não há muitos dados devido ao custo e ao tempo expressivo.

Em técnicas de Superfície de Resposta, a relação entre as observações e as variáveis independentes podem ser descritas como:

$$y = f(x_1, x_2, x_3) + \varepsilon \quad (3.1)$$

Onde y é a resposta e ε representa o ruído branco ou os erros aleatórios da resposta e x um vetor de variáveis do tipo:

$$x = (x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (3.2)$$

e $f(x)$ é uma função desconhecida.

Na Superfície de Resposta, um modelo empírico de uma função desconhecida pode ser descrito como o valor esperado da resposta, $E(y)$, é dado pela Eq. (3.3):

$$E(y) = f(x_1, x_2, x_3) = \eta \quad (3.3)$$

Onde η é tipicamente um polinômio de primeira ou segunda ordem de x , conhecida como **Superfície de Resposta**.

Sendo assim, técnicas de Superfície de Resposta utilizam técnicas estatísticas como análise de regressão e cálculo da variância para determinar η (Myers e Montgomery, 2002; Giunta, 1997).

Na maioria dos problemas em superfície de resposta, a forma do relacionamento entre as variáveis dependentes e independentes é desconhecida. Desta forma, o primeiro passo é encontrar uma aproximação para o verdadeiro relacionamento entre a variável resposta (y) e as variáveis independentes (fatores). Para isto, em geral utiliza-se uma regressão polinomial de baixo grau (polinômio de primeira ordem) em alguma região das variáveis independentes. Se a resposta for bem modelada por uma função linear das variáveis independentes, então a função de aproximação será o modelo de primeira ordem conforme exemplificado na Eq. (3.4) (Montgomery e Runger, 2003).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (3.4)$$

Segundo Myers e Montgomery (2002), uma superfície de resposta, com polinômios de primeira ordem é também conhecida como modelo de efeito principal.

Entretanto, as condições iniciais tais como: os pontos iniciais, região inicial estão afastadas daqueles que otimizam a resposta. Nestes casos, há pouca curvatura no sistema. Sendo assim,

neste caso o objetivo é mover o experimento rapidamente para a vizinhança geral do ótimo utilizando um procedimento experimental, simples, rápido, econômico e eficiente.

Quando se está distante do ótimo é viável assumir um modelo de primeira ordem como aproximação da verdadeira superfície de resposta em uma pequena região das variáveis independentes (x_i). Segundo Montgomery e Runger (2003), a análise de uma superfície de resposta pode ser pensada como “*subindo um morro*”, onde o topo representa o ponto de resposta máxima, também conhecido como método da ascendente de maior inclinação. Contrariamente, se o ótimo verdadeiro for a resposta mínima, então pode-se pensar a superfície de resposta como “*descendo o morro*”, também conhecida como método da descendente de maior inclinação. Estas técnicas são conhecidas internacionalmente como *Método Steepest Ascent* e *Steepest Descent* respectivamente.

Neste trabalho pretende-se utilizar a técnica de superfície de resposta para gerar uma região viável do processo de fabricação do cimento Portland, considerando todas as restrições de operação do processo de fabricação.

O modelo de superfície de segunda ordem é comumente usado devido as seguintes vantagens:

- Apresenta muita flexibilidade;
- Facilidade para estimar os parâmetros e
- Resultados com polinômios de segunda ordem representam satisfatoriamente uma superfície de resposta real.

Como já relatado, a Superfície de resposta é uma técnica empregada em inúmeras aplicações industriais. Em geral, tais problemas são divididos em três categorias, que são:

- Mapear a superfície de Resposta sobre uma região particular;
- Otimização da resposta e
- Seleção de condições operacionais para satisfazer as especificações de clientes.

Quando se está relativamente próximo do ponto ótimo, um modelo de segunda ordem, conforme mostrado pela Eq. (3.5) é geralmente requerido para aproximar a resposta devido à curvatura da verdadeira superfície de resposta.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j>i}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3.5)$$

Dentre as técnicas utilizadas para ajustar superfícies de resposta estão as técnicas: Planejamento Composto Central e Box-Behnker.

3.5.1 Planejamento Composto Central

Na técnica de Planejamento ou Delineamento Composto Central é possível obter eficiência com um número menor de experimentos. Neste tipo de planejamento, são comumente utilizados 2^k corridas fatoriais, $2k$ corridas axiais e ponto central, que em geral recomenda-se de 3 a 5. O Planejamento Composto Central pode se tornar rotacionável escolhendo adequadamente o espaçamento axial. Neste caso, o desvio padrão da resposta será constante em todos os pontos que estiverem à mesma distância de centro do planejamento. A representação deste tipo de planejamento é apresentada na Figura 21.

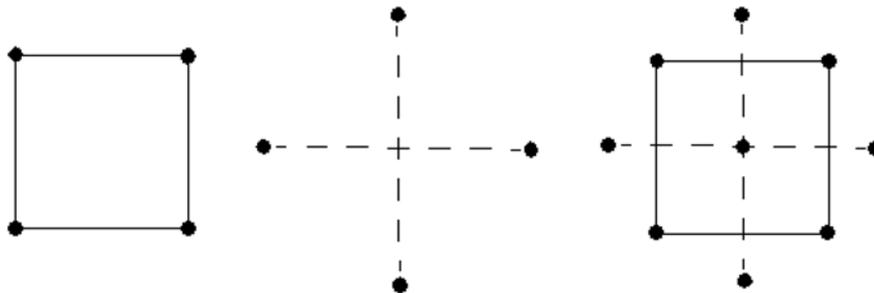


Figura 21: Pontos representados e analisados no Delineamento Composto Central
Fonte: MINITAB 14

3.5.2- Planejamento Box-Behnken

No modelo Box-Behnken, as variáveis têm três níveis: Cúbico Baixo, Central e Cúbico Alto. Cada experimento cruza o nível extremo de duas ou três variáveis de projeto com os valores

médios das outras. Neste tipo de planejamento também são incluídos os pontos centrais. A representação deste tipo de planejamento é apresentado na Figura 22.

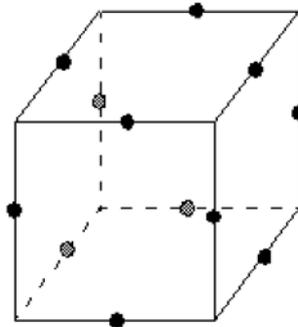


Figura 22: Pontos representados e analisados no Delineamento Box-Behnker.
Fonte: MINITAB 14

3.6 MODELAGEM DA FUNÇÃO CUSTO DE CIMENTO PORTLAND

Para dar início ao processo de modelagem do custo de fabricação de cimento Portland, foram analisadas as possíveis variáveis que pudessem ser introduzidas ao processo, considerando matérias-primas clássicas de produção, resíduos de baixo poder calorífico, cuja função seja atuar como substituto de matéria-prima, combustíveis primários, resíduos como combustível secundário sendo estes, os de poder calorífico elevado, isto é acima de 2800 kJ/kg. Substâncias mineralizadoras foram adicionadas ao processo oriundas de resíduos cuja composição possui tais substâncias. A Tabela 09 apresenta as matérias-primas tradicionais como calcário, argila, areia e óxido de ferro, as possíveis matérias-primas secundárias, os combustíveis primários e os possíveis combustíveis secundários comumente utilizados em indústrias cimenteiras. Além do resíduo fosfogesso reconhecido como mineralizador.

Na modelagem de custo de produção de cimento Portland foram considerados como restrição ao processo a quantidade dos elementos maiores como cálcio, silício, alumínio e ferro, todos na forma de óxidos, devido à estes elementos influenciarem diretamente na composição do clínquer (Kolovos *et. al.*, 2001).

Na Tabela 10 é apresentada a composição quanto aos óxidos de cálcio, silício, alumínio, ferro, magnésio, sódio, potássio, enxofre e a quantidade de cloro das matérias primas e dos combustíveis tradicionais e secundários bem como do resíduo mineralizador. Estes dados são obtidos em massa (%).

Embora dados de possíveis substitutos sejam obtidos, para a indústria cimenteira não é viável economicamente introduzir todos os possíveis resíduos tanto como matéria-prima secundária e combustível secundário. Tal atividade representa riscos tanto para o meio ambiente quanto para a indústria quanto à segurança do processo.

Tabela 09: Classificação dos materiais utilizados na indústria de cimento Portland

Variáveis	Descrição
Calcário	Matéria-prima Primária
Argila	Matéria-prima Primária
Areia	Matéria-prima Primária
Óxido de Ferro	Matéria-prima Primária
Catalisador Gasto	Matéria-prima Secundária
Mix de torre	Matéria-prima Secundária
Resíduo de alumínio	Matéria-prima Secundária
Res. Cont. com Hidrocarbonetos	Matéria-prima Secundária
Areia de processo	Matéria-prima Secundária
Lodo Organomineral	Matéria-prima Secundária
Oxalato de Cálcio	Matéria-prima Secundária
Carvão Mineral	Combustível Primário
Coque de Petróleo	Combustível Primário
Óleo Combustível	Combustível Primário
Gás Natural	Combustível Primário
Torta de Filtração	Combustível Secundário
Mix Combustível	Combustível Secundário
Graxa Asfáltica	Combustível Secundário
Borra Oleosa	Combustível Secundário
Embalagens Plást. com Resina	Combustível Secundário
Miscelânea	Combustível Secundário
Pneus	Combustível Secundário
Moinha de Carvão	Combustível Secundário
Res. Cont. Óleo	Combustível Secundário
Solo Contaminado	Matéria-prima Secundária
EPIs Contaminados	Combustível Secundário
Borra Ácida	Matéria-prima Secundária
Fosfógeno	Matéria-prima Secundária

Para que uma indústria cimenteira possa introduzir todos os tipos de resíduos simultaneamente, teria que realizar uma adaptação ao pátio da mesma. Esta adaptação seria no intuito de obter *baias* separadas para a disposição de cada resíduo e principalmente, a adaptação maior teria que ocorrer nas entradas de combustíveis, pois devido às suas características químicas e físicas, estes resíduos teriam que entrar em separado no forno ou no pré-calcinador, o que inviabiliza o custo.

Outra opção para a indústria cimenteira introduzir inúmeros resíduos ao processo de uma única vez, seria a elaboração de um “*blending*” contendo todos os resíduos e gerando a introdução de um único elemento combustível no processo de fabricação. Os “*blendings*” são realizados por empresas criadas pelas indústrias de cimento Portland e nelas são realizados testes padronizados por lei para posterior análise e elaboração da mistura que resultará no “*blending*” desejado. No entanto, devido às inúmeras restrições nem sempre é possível a realização de misturas contendo tantos resíduos com características físicas e químicas diferentes.

O “*blending*” gerado, ao entrar no processo tem que suprir juntamente com as matérias-primas e combustíveis as necessidades quanto aos constituintes químicos e energia, sem exceder os limites de poluentes controlados pelas leis ambientais.

Além das adaptações de custo elevado, a introdução de vários resíduos simultaneamente na produção de cimento implicaria num elevado risco à indústria devido ao armazenamento em grande quantidade de resíduos com características inflamáveis.

Dentre as opções de resíduos que a indústria de cimento Portland possui para serem utilizados na produção, como critério de seleção, em geral, se limita a empregar a seguinte composição:

- Matéria-prima convencional;
- Resíduos como substitutos de matérias-primas;
- Combustível Primário;
- Combustível secundário.

Tabela 10: Composição química das possíveis matérias-primas e combustíveis (primários e secundários) da produção de cimento Portland.

Variáveis	Cinzas (%)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl
Calcário	-	48,94	5,83	1,39	0,62	0,83	0,36	0,78	0,44	0
Argila	-	3,13	53,67	22,00	6,48	1,22	0,21	2,94	0,23	0
Areia	-	0,94	92,22	3,61	3,36	0,23	0,01	0,02	0,01	0
Óxido de Ferro	-	0,75	3,53	1,89	90,18	0,20	0,23	0,10	0,04	0
Catalisador Gasto	35,06	0,30	4,48	14,10	1,98	0,06	0,08	0,06	0	0,007
Mix de Torre	84,43	17,48	29,17	11,15	10,00	3,28	1,33	0,08	0,25	0,09
Resíduo de Alumínio	74,14	1,77	7,15	35,21	1,33	0,93	3,80	0,84	0,11	0,052
Res. Cont. com Hidrocarbonetos	63,16	1,75	12,35	6,69	12,61	2,11	0,63	0,20	0,05	0
Areia de processo	92,82	0,15	83,75	0,19	0,065	0,019	0,45	0,77	0	0,06
Lodo Organomineral	15,08	0,28	0,71	0,33	0,23	0,056	0,24	0,01	0,08	0,021
Oxalato de Cálcio	34,40	10,53	0,82	1,62	0,05	0,065	0,41	0,11	0,11	0,03
Carvão Mineral	7,73	0,51	4,21	1,50	0,99	0,09	0,60	2,06	1,26	0,03
Coque de Petróleo	2,59	0,677	0,84	0,47	0,42	0,132	0,20	0,80	1,05	0,02
Óleo Combustível	0,06	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,000003	0,000003	0	0
Gás Natural	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0	0,0	0	0,0
Torta de Filtração	56,37	4,68	13,25	8,97	2,64	1,27	0,13	0,90	0,07	0,034
Mix Combustível	49,83	2,58	8,43	3,36	5,22	0,69	0,18	0,39	0,03	0,060
Graxa Asfáltica	4,21	0,008	0,127	0,021	0,026	0,0008	0,0004	0,002	0,005	0,01
Borra Oleosa	41,88	4,79	7,99	1,43	4,07	1,26	0,30	0,14	0,19	0,07
Embalagens Plást. com Resina	9,96	0,54	0,34	0,074	0,014	0,12	0,08	0,017	0,001	0,27
Miscelânea	5,68	0,14	0,16	0,0003	0,024	0,045	0,04	0,01	0,007	0,08
Pneus	16,48	0,99	3,00	1,15	5,10	0,12	0,151	0	0	0
Moinha de Carvão	29,31	5,82	16,39	2,39	2,81	0,29	0,15	3,0	0,27	0,12
Res. Cont. Óleo	8,5	1,19	1,01	0,23	1,69	0,49	0	0,014	0,002	0,027
Solo Contaminado	73,28	0,89	33,09	11,25	2,93	0,48	0,27	0,58	0,07	0,03
EPs Contaminados	7,09	0,40	0,02	0,18	0,18	0,71	0,097	0,33	0,0007	0,008
Borra Ácida	-	1,31	3,53	0,00	0,44	0,00		0	0,77	0,11
Fosfogesso	-	27,95	2,23	0,48	0,48	0	0	0	15,5	0

Sendo assim, no intuito de representar a realidade da indústria de cimento brasileira bem como suas limitações, neste trabalho foram considerados na modelagem do custo de produção como variáveis do processo, os seguintes componentes:

- Matéria-prima convencional (calcário, argila, areia e óxido de ferro);
- Matérias-primas secundárias, os resíduos (Mix de Torre e Resíduo de Alumínio);
- Combustível convencional (Carvão mineral e coque de Petróleo);
- Combustível secundário, os resíduos (Mix Combustível e Moinha de carvão);
- Como fonte de mineralizador, o resíduo fosfogesso.

A escolha pelos resíduos de Alumínio e Mix de Torre como substitutos parciais para a matéria-prima são devido ao volume gerado e disponibilizado para o co-processamento e devido ao seu baixo poder calorífico, que impediria sua utilização no forno.

O resíduo de Alumínio é oriundo da produção de alumínio e sua geração é abundante, isto é, uma única indústria de alumínio pode gerar cerca de 600 toneladas por mês deste resíduo, favorecendo sua introdução em grandes quantidades nas indústrias cimenteiras.

O resíduo Mix de Torre é uma mistura de resíduos com pouco ou nenhum poder calorífico. Como exemplo, tem-se terras contaminadas incluindo pedras de diâmetros variados, necessitando passar por uma moega para então obterem uma granulometria regular que permita sua introdução ao processo.

O resíduo Mix Combustível foi utilizado como combustível secundário devido à este ser resultante de um “*blending*”, isto é, sua introdução representa a introdução de vários resíduos com características controladas. A moinha de carvão é um combustível de elevado poder calorífico e foi empregado ao processo para compor o grupo de combustíveis do processo de produção.

O resíduo fosfógeno foi empregado neste trabalho como agente mineralizador, embora este, devido à sua composição química possa contribuir como matéria-prima secundária. Embora ainda não tenham seu espaço de destaque na indústria de cimento, os mineralizadores são conhecidos no processo e neste trabalho será investigado no intuito de introduzi-lo para contribuir com a redução na temperatura de clínquerização, favorecendo a economia de combustível necessário ao processo.

A modelagem de custo de cimento consiste na soma dos custos de matérias-primas, combustíveis e energia elétrica. Com a técnica de co-processamento, a modelagem do custo de cimento considera os dividendos provenientes da queima dos resíduos através dos coeficientes que constituem seus custos. Desta forma, a função custo de produção contém coeficientes positivos que representam o que a indústria paga e os negativos que são os resíduos recebidos para queima.

Cerca de 30% do consumo total de energia requerida para se produzir cimento é utilizada na moagem. O consumo de energia nos moinhos de clínquer pode variar entre 16,5 a 63,5 kWh/ton. A granulometria do clínquer a ser produzido influenciará na quantidade de energia requerida pelo processo. Além da granulometria Duda (1977) *apud* Tokyay (1999), afirma que o módulo de Sílica elevado diminui a moabilidade do clínquer. Quando a fabricação de clínquer é obtida em temperatura adequada, a formação de C₃S é garantida, favorecendo a resistência do cimento (Chaterjee, 1996) e também a moabilidade do clínquer, diminuindo o consumo de energia necessária. Já o cimento com elevado C₂S atua como um fator prejudicial no consumo de energia requerida para a moagem.

Frigione *apud* Tokyay (1999) afirma que a concentração em nível elevado dos óxidos K₂O e MgO e do composto C₄AF contribuem para a redução do consumo de energia na moagem de clínquer. No entanto devido às características de volatilidade destes óxidos estes devem ter seus níveis controlados.

Através do método de relação entre área de superfície específica e consumo de energia requerida no clínquer moído, a função que melhor representa o custo de energia elétrica requerida para a moagem de clínquer é uma exponencial conforme descreve a Eq. (3.6):

$$Y = \sum_{i=1}^n p_i \cdot x_i + p \cdot A \cdot \exp^{(B \cdot S)} \quad (3.6)$$

Na qual: Y = função custo de clínquer;

O primeiro termo representa a soma do custo das matérias-primas, matérias-primas secundárias, combustíveis primários e secundários. O segundo termo da função representa o consumo de energia elétrica requerida para a moagem do clínquer com as adições.

Nesta equação, p representa o custo da eletricidade (R\$/MWh); A e B são constantes que dependem da composição do clínquer e podem ser representadas pelas diferentes relações (Módulo de Sílica, quantidade de Alumina, quantidade de Cal livre, Fase Líquida etc) e S representa a superfície específica de Blaine dividido por 1000 (cm²/g) (Tokyay, 1999). Embora

Tokyay (1999) afirma que a equação da energia elétrica possa ser considerado em função de vários parâmetros, neste trabalho foi adotado o MS devido à este ser um parâmetro comumente analisado nas plantas de cimento Portland.

Embora os resíduos apresentados na Tabela 09 sejam recebidos pelas indústrias cimenteiras, o modelamento contendo todos os resíduos juntamente com as matérias-primas e combustíveis se torna inviável e irreal, pois é complexa e dispendiosa a introdução de tantos resíduos simultaneamente. Segundo dados reais de indústrias cimenteiras, o uso de resíduos como matéria-prima e combustível secundário é limitado ao máximo de quatro tipos resíduos juntamente com as demais matérias-primas e combustíveis tradicionais.

A Tabela 11 mostra a composição dos principais elementos químicos encontrados nas matérias-primas, combustíveis, resíduo mineralizador e matérias-primas e combustíveis secundários considerados para a modelagem da produção de cimento Portland.

Tabela 11: Composição das variáveis utilizadas na modelagem da produção de cimento Portland

Variáveis	Cinzas (%)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl	PCI (kJ/kg)
X ₁ - Calcário	-	48,94	5,83	1,39	0,62	0,83	0,36	0,78	0,44	0	-
X ₂ - Argila	-	3,13	53,67	22,00	6,48	1,22	0,21	2,94	0,23	0	-
X ₃ - Areia	-	0,94	92,22	3,61	3,36	0,23	0,01	0,02	0,01	0	-
X ₄ - Óxido de Ferro	-	0,75	3,53	1,89	90,18	0,20	0,23	0,10	0,04	0	-
X ₅ - Carvão Mineral	7,73	0,51	4,21	1,50	0,99	0,09	0,60	2,06	1,26	0,03	20557
X ₆ - Coque de Petróleo	2,59	0,677	0,84	0,47	0,42	0,132	0,20	0,80	1,05	0,02	35064
X ₇ - Mix de Torre	84,43	10,41	42,03	16,35	12,25	2,64	1,38	1,90	0,08	0,082	-
X ₈ - Resíduo de Alumínio	74,14	5,01	18,23	44,03	2,69	3,02	11,05	0,55	0,33	0,07	-
X ₉ - Fosfogesso	-	23,87	0,84	0,04	0,39	0,03	0	0	0	0	-
X ₁₀ - Mix Combustível	49,83	8,56	7,69	7,17	12,10	1,53	0,77	0,24	0	0	15525
X ₁₁ - Moinha de Carvão	29,31	5,82	16,39	2,39	2,81	0,29	0,15	3,0	0,27	0,12	25267

A modelagem da função é composta de uma parcela linear que compreende as matérias-primas, combustíveis e resíduos empregados no processo. Outra parcela da modelagem da função custo é o consumo de energia elétrica. Para a modelagem, o estudo do custo de cada variável envolvida foi um desafio ao trabalho. Uma vez que tais valores não são divulgados pelos fabricantes, pois implica na descoberta do custo real do produto. Além do custo de matéria-prima que dificulta, nos dias atuais é conhecido da sociedade que o resíduo a ser co-processado entra

como um dividendo à indústria, cujo valor difere de acordo com as propriedades químicas do mesmo.

Sendo assim, neste trabalho foram empregados os custos de cada variável descritas na Tabela 12.

Tabela 12: Custo de cada variável da função custo de produção de cimento Portland

Variáveis	Custo (R\$/ton)
$x_1 = \text{Calcário}$	34,00
$x_2 = \text{Argila}$	19,00
$x_3 = \text{Areia}$	30,00
$x_4 = \text{Óxido de Ferro}$	100,0
$x_5 = \text{Carvão Mineral}$	200,0
$x_6 = \text{Coque de Petróleo}$	160,00
$x_7 = \text{Mix de Torre}$	20,00
$x_8 = \text{Resíduo de Alumínio}$	20,00
$x_9 = \text{Fosfogesso}$	1,00
$x_{10} = \text{Mix Combustível}$	31,00
$x_{11} = \text{Moinha de Carvão}$	140,00

Modelando a função custo de Produção de cimento temos a Eq. (3.7). Os valores se encontram em moeda nacional.

$$\begin{aligned} \text{Min } f(x) = & 34,00x_1 + 19,00x_2 + 30,00x_3 + 100,00x_4 + 200,00x_5 + 160,00x_6 - 20,00x_7 - 20,00x_8 \\ & + 1,00x_9 - 31,00x_{10} + 140,00x_{11} + 0,094\{(5,76(MS) - 5,82)e^{(-0,2(MS)+0,98)*4}\} \end{aligned} \quad (3.7)$$

A Eq. (3.8) representa as porcentagens de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 de todas as variáveis envolvidas no processo de produção e que irão contribuir no valor do módulo de Sílica que é considerado na determinação do custo de energia elétrica.

$$MS = \frac{5,83x_1 + 53,67x_2 + 92,22x_3 + 3,53x_4 + 4,21x_5 + 0,84x_6 + 42,03x_7 + 18,23x_8 + 0,84x_9 + 7,69x_{10} + 16,39x_{11}}{2,01x_1 + 28,48x_2 + 6,97x_3 + 92,07x_4 + 2,49x_5 + 0,55x_6 + 28,60x_7 + 46,72x_8 + 0,43x_9 + 19,27x_{10} + 5,2x_{11}} \quad (3.8)$$

Além das variáveis como matérias-primas convencionais e secundária, combustíveis tradicionais e secundários, outra variável do processo para a elaboração do custo de produção é a energia elétrica descrita na modelagem como sendo uma função exponencial que leva em conta a composição das matérias-primas.

O custo de MWh fornecido pelas concessionárias pouco difere entre as concessionárias. No entanto, o valor da taxa das concessionárias pode variar de acordo com o consumo (clientes de consumo elevado pagam uma taxa menor por MWh consumido que outros clientes de consumo menor), quanto ao tipo de cliente, sendo este residencial ou industrial e por fim, as taxas de energia elétrica podem diferir de acordo com o período do dia. Em horários de pico (período considerado entre às 18 e 21h) o custo do MWh chega à dobrar em determinadas concessionárias.

O valor do custo de energia elétrica utilizado neste trabalho da concessionária foi devido ao Estado de Minas Gerais possuir o maior número de fábricas de cimento instaladas no país, além de ser reconhecido como o maior custo por MWh do país.

Devido à complexidade do processo de fabricação, a fabricação de cimento está sujeita à inúmeras restrições de ordem operacional e ambiental.

Para analisar a sensibilidade destas variáveis, a função custo de produção é otimizada considerando as restrições variadas, cuja importância é manter um processo viável e confiável para a produção de cimento.

As restrições referentes a operação na produção de cimento estão diretamente relacionadas com a quantidade de matéria-prima introduzida no processo. Para se obter cimento ao final do processo, as quantidades dos principais elementos tais como calcário, argila, areia e óxido de ferro deve ser controladas. Como a formação das principais reações químicas geradas para originar o clínquer são oriundas da reação do óxido de cálcio com os demais compostos, a quantidade de CaO na mistura é predominante e deve permanecer entre 62 e 68%. A introdução de CaO em quantidade menor, implica na não formação dos compostos principais, impedindo a formação do clínquer, obtendo ao final do processo um produto de característica diferente do

cimento. Já a quantidade em excesso de CaO implica na formação de cal livre ao processo, resultando num consumo desnecessário de matéria-prima que permanece na matriz do clínquer sem reagir. Em determinados casos, a quantidade de cal livre representa uma má queima no processo e conseqüentemente resulta num processo de baixa qualidade.

A quantidade de sílica (SiO_2) disponível ao processo vai garantir a formação de compostos que irão garantir a resistência ao cimento. Portanto sua quantidade ideal deve permanecer entre 19 a 25%.

Os óxidos Al_2O_3 e Fe_2O_3 são importantes na formação dos aluminatos C_3A e C_4AF . Porém sua formação somente ocorrerá após a formação do silicato C_2S (que consumirá toda a sílica- SiO_2 introduzida).

O restante de CaO deve ser suficiente para reagir com toda a quantidade de Fe_2O_3 e Al_2O_3 e ainda permitir novamente a reação com C_2S para garantir a formação de C_3S . Portanto, para garantir que o óxido de Cálcio introduzido seja suficiente para formar os demais compostos, a quantidade ideal de Al_2O_3 e Fe_2O_3 é de 3,5 a 6,5% e de 2 a 4% respectivamente.

Devido à porcentagem do óxido de Magnésio influenciar tanto na fragilidade do calcário quanto na durabilidade do cimento produzido, o seu teor na mistura é controlado.

Segundo Bhatti (2004) este limite deve ser de no máximo 5%. Porém, devido ao tipo de calcário de cada região, e a introdução de resíduo este teor pode aumentar. Sendo assim, neste trabalho foi considerado um limite máximo de 6,5%.

Os módulos de Sílica, Alumina e Fator de Saturação da Cal são relações de matérias-primas que devem ser consideradas para que haja uma redução no consumo de energia. Os valores de cada módulo são obtidos empiricamente e portanto, sofrem pequenas variações de acordo com os autores.

Em geral, é comum obter variações nestes dados quando se realiza o co-processamento. Os valores utilizados para este trabalho foram baseados nos dados usuais da indústria cimenteira.

Os combustíveis devem satisfazer o consumo específico de acordo com o tipo de planta (modelo de forno instalado, equipamentos e idade da indústria) para garantir energia suficiente para que as reações ocorram.

A quantidade de enxofre no cimento Portland implica em danos ambientais quando este não é controlado. As principais fontes de enxofre no processo são oriundas da matéria-prima, na forma de pirita (SO_2) e através dos combustíveis. Diversos resíduos podem conter em sua composição compostos de enxofre e neste caso devem ser considerados na modelagem.

Como restrição ao processo foi considerada a formação de enxofre oriunda das matérias-primas e combustíveis. O enxofre numa atmosfera contendo oxigênio reage combinando e formando SO_2 , gerando o dobro de sua quantidade sólida como gás.

Além da possível contaminação do ambiente, a porcentagem de enxofre no cimento deve ser controlada no intuito de reduzir os efeitos dos álcalis no mesmo. Segundo Manias (2004), a concentração de compostos de enxofre variando entre 3 a 5% no cimento não gera impactos negativos ao meio ambiente e quando o enxofre é oriundo do combustível, este consegue reduzir a volatilidade do potássio.

Os compostos voláteis no processo de fabricação de cimento Portland são os compostos que volatilizam em determinadas temperaturas (zona de clínquerização) do processo e condensam (devido à variação de temperatura) na zona de resfriamento do clínquer ou no preaquecedor. Em geral, os principais compostos que apresentam tais características são os compostos de sódio, potássio e cloretos.

A concentração dos compostos voláteis é contínua e crescente, atingindo muitas vezes concentrações significativamente maiores que a concentração nas matérias-primas. Segundo Manias (2004), a mudança de fase dos materiais contendo compostos voláteis pode gerar a formação de camadas nas torres do pré-aquecedor, impedindo o percurso dos gases e conseqüentemente ocasionando efeitos perigosos devido à concentração dos mesmos.

A introdução em excesso destes compostos pode acarretar na fuga dos mesmos pelos exaustores de gases.

Assim como a concentração de enxofre no cimento deve ser controlada devido aos impactos ambientais e operacionais, o mesmo ocorre com os álcalis de sódio e de potássio. Estes compostos são facilmente encontrados na matéria-prima e nos combustíveis.

A concentração de dióxido de carbono no forno favorece a volatilidade dos álcalis de sódio e de potássio. Portanto, o uso de combustíveis alternativos permite a redução de CO₂ e conseqüentemente a redução da volatilidade dos álcalis.

Os óxidos de sódio e de potássio são comumente encontrados na composição do cimento Portland e são conhecidos como os álcalis do cimento. Sua introdução é proveniente das matérias-primas (Bhatty, 1995). Embora seja comum a introdução pelas matérias-primas, resíduos também podem conter estes álcalis em sua composição. A quantidade destes óxidos no cimento deve ser controlada, pois segundo Manias (2004) e portanto são introduzidos como restrição à otimização do custo de produção.

A quantidade de cloro na produção de cimento influencia na resistência do cimento e portanto deve ser controlada, segundo Manias (2004); Bhatty (1995).

O enxofre afeta diretamente o meio ambiente, uma vez que, dependendo de sua origem, este irá diretamente para os gases, que por sua vez irão percorrer o forno na direção contrária à da matéria-prima, buscando sair para a atmosfera. Seu limite de emissão, segundo a resolução do CONAMA (264/1999), pode variar e ser mais restritivo de acordo com as condições climáticas e de relevo da região.

Entretanto, a presença dos álcalis no cimento não é de todo prejudicial ao processo. Segundo Manias (2004), a existência de álcalis permite a redução do calor de formação, isto é a redução do consumo de combustível e portanto a redução de custo também, já que a introdução destes álcalis é proveniente da composição da matéria-prima e combustíveis e são inevitáveis. Ainda segundo o autor, a redução pode chegar a 2 kJ/kg de calor de formação.

A concentração de álcalis no cimento Portland é variável entre pesquisadores, isto é, a quantidade favorável destes compostos varia de acordo com o autor. Segundo Manias (2004), a quantidade limite dos álcalis na entrada do forno é:

$$\text{K}_2\text{O} \text{ entre } 3 \text{ a } 5\%; \quad (3.9)$$

$$\text{Na}_2\text{O} \text{ entre } 3 \text{ a } 5\% \quad (3.10)$$

Entretanto, segundo Chatterjee (2004), os limites destes álcalis devem ser considerados em conjunto, pois tais presenças podem interferir nas condições de operação do pré-aquecedor e do pré-calcinador, devido à volatilidade. Sendo assim, os limites favoráveis destes compostos são:

$$\text{K}_2\text{O} + 0,65 \text{ Na}_2\text{O} = 1\% \quad (3.11)$$

Para este trabalho, devido à divergências quanto ao limite de álcalis no cimento, na modelagem foi considerado que os óxidos tanto de sódio quanto de potássio podem estar presentes em até 1% na mistura que irá para o forno, já que tais constituintes são provenientes da matéria-prima, impossibilitando sua extinção no processo.

Segundo autores como Kacimi *et. al.* (2006) o fosfogesso apresenta inúmeros elementos químicos que são controlados por lei ambiental. Porém, dados da composição típica deste resíduo fornecido pelos fabricantes de fertilizantes não indicam tais substâncias. Devido ao processo de fabricação de fertilizantes, o resíduo fosfogesso pode conter elementos radioativos, impedindo sua introdução ao processo em quantidades elevadas.

A quantidade a ser introduzida de fosfogesso ao cimento deve ser pequena, isto é, no máximo de 1%. Devido à sua introdução ser pequena, a quantidade de elementos químicos pode ser considerada desprezível. Tal condição se faz necessária devido à falta de dados dos mesmos.

Diante destas restrições, a função custo determinística de Produção de cimento Portland é sujeita as restrições modeladas descritas pelas Eq. (3.12) a Eq. (3.32).

$$48,94x_1 + 3,13x_2 + 0,94x_3 + 0,75x_4 + 0,51x_5 + 0,67x_6 + 10,41x_7 + 5,01x_8 + 23,87x_9 + 8,56x_{10} + 5,82x_{11} \geq 62 \quad (3.12)$$

$$48,94x_1 + 3,13x_2 + 0,94x_3 + 0,75x_4 + 0,51x_5 + 0,67x_6 + 10,41x_7 + 5,01x_8 + 23,87x_9 + 8,56x_{10} + 5,82x_{11} \leq 68 \quad (3.13)$$

$$5,83x_1 + 53,67x_2 + 92,22x_3 + 3,53x_4 + 4,21x_5 + 0,84x_6 + 42,03x_7 + 18,23x_8 + 0,84x_9 + 7,69x_{10} + 16,39x_{11} \geq 19 \quad (3.14)$$

$$5,83x_1 + 53,67x_2 + 92,22x_3 + 3,53x_4 + 4,21x_5 + 0,84x_6 + 42,03x_7 + 18,23x_8 + 0,84x_9 + 7,69x_{10} + 16,39x_{11} \leq 25 \quad (3.15)$$

$$1,39x_1 + 22,0x_2 + 3,61x_3 + 1,89x_4 + 1,50x_5 + 0,47x_6 + 16,35x_7 + 44,03x_8 + 0,04x_9 + 7,17x_{10} + 2,39x_{11} \geq 2 \quad (3.16)$$

$$1,39x_1 + 22,0x_2 + 3,61x_3 + 1,89x_4 + 1,50x_5 + 0,47x_6 + 16,35x_7 + 44,03x_8 + 0,04x_9 + 7,17x_{10} + 2,39x_{11} \leq 6,5 \quad (3.17)$$

$$0,62x_1 + 6,48x_2 + 3,36x_3 + 90,18x_4 + 0,99x_5 + 0,42x_6 + 12,25x_7 + 2,69x_8 + 0,39x_9 + 12,10x_{10} + 2,81x_{11} \geq 2 \quad (3.18)$$

$$0,62x_1 + 6,48x_2 + 3,36x_3 + 90,18x_4 + 0,99x_5 + 0,42x_6 + 12,25x_7 + 2,69x_8 + 0,39x_9 + 12,10x_{10} + 2,81x_{11} \leq 5 \quad (3.19)$$

$$0,83x_1 + 1,22x_2 + 0,23x_3 + 0,20x_4 + 0,09x_5 + 0,132x_6 + 2,64x_7 + 3,02x_8 + 0,03x_9 + 1,53x_{10} + 0,29x_{11} \leq 6,5 \quad (3.20)$$

$$-7,33x_1 - 25,76x_2 + 85,83x_3 - 227,42x_4 - 3,51x_5 - 1,92x_6 - 46,63x_7 - 126,60x_8 - 0,49x_9 - 52,05x_{10} + 0,27x_{11} \geq 0 \quad (3.21)$$

$$4,68x_1 + 14,68x_2 - 87,03x_3 + 196,89x_4 + 2,51x_5 + 1,56x_6 + 35,19x_7 + 107,91x_8 + 0,32x_9 + 44,34x_{10} - 2,35x_{11} \geq 0 \quad (3.22)$$

$$-1,25x_1 - 0,56x_2 - 1,56x_3 - 237,24x_4 - 1,96x_5 - 1,00x_6 - 26,52x_7 + 34,62x_8 - 1,33x_9 - 35,18x_{10} - 7,45x_{11} \geq 0 \quad (3.23)$$

$$-1,63x_1 - 9,80x_2 - 0,11x_3 + 122,27x_4 + 0,33x_5 + 0,31x_6 + 6,31x_7 - 39,05x_8 + 0,68x_9 + 15,22x_{10} + 2,81x_{11} \geq 0 \quad (3.24)$$

$$-4,60x_1 - 209,95x_2 - 287,54x_3 - 85,74x_4 - 14,61x_5 - 2,70x_6 - 143,93x_7 - 103,45x_8 + 21,01x_9 - 31,98x_{10} - 48,20x_{11} \geq 0 \quad (3.25)$$

$$-0,62x_1 + 186,40x_2 + 255,24x_3 + 75,93x_4 + 12,91x_5 + 2,32x_6 + 126,62x_7 + 91,28x_8 - 21,33x_9 + 27,43x_{10} + 42,14x_{11} \geq 0 \quad (3.26)$$

$$0,03x_5 + 0,02x_6 + 0,08x_7 + 0,07x_8 + 0,12x_{11} \leq 1 \quad (3.27)$$

$$0,36x_1 + 0,85x_2 + 0,01x_3 + 0,55x_4 + 0,60x_5 + 0,20x_6 + 1,38x_7 + 11,05x_8 + 0,77x_{10} + 0,15x_{11} \leq 1 \quad (3.28)$$

$$0,78x_1 + 3,40x_2 + 0,02x_3 + 0,16x_4 + 2,06x_5 + 0,80x_6 + 1,90x_7 + 0,55x_8 + 0,24x_{10} + 3,0x_{11} \leq 1 \quad (3.29)$$

$$0,83x_1 + 1,0x_2 + 0,01x_3 + 0,04x_4 + 1,26x_5 + 1,05x_6 + 0,08x_7 + 0,33x_8 + 0,27x_{11} \leq 5 \quad (3.30)$$

$$20557x_5 + 35064x_6 + 15525x_{10} + 25267x_{11} \leq 3600 \quad (3.31)$$

$$x_9 \leq 1.0 \quad (3.32)$$

Para este trabalho foi empregada a técnica CRSI na otimização mono-objetivo bem como para a realização da análise de sensibilidade após otimização das variáveis envolvidas na produção de cimento Portland e os resultados são apresentados no Capítulo 05.

Na continuidade do trabalho, os resultados obtidos do modelamento dos multi-objetivos, serão aplicados na técnica de otimização heurística como NSGA II com o objetivo de obter um custo de produção robusta.

3.7 MODELAGEM DOS ELEMENTOS TRAÇOS NA PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland que hoje se comercializa não é um produto encontrado na natureza, pois este é o resultado de misturas de matérias-primas que em quantidades adequadas e elevadas temperaturas formam compostos que dão origem ao clínquer. Devido às reações necessárias para formar o quarteto principal dos compostos no clínquer, determinados elementos são encontrados em grandes quantidades, outros em menores. Determinados elementos são encontrados em quantidades mínimas no cimento Portland e, portanto são conhecidos como elementos traços. Sendo assim, os constituintes do cimento Portland podem ser classificados de acordo com a quantidade dos elementos encontrados em sua composição considerando as matérias-primas, os combustíveis e os resíduos empregados como matéria-prima ou combustível secundário.

Elementos Principais Maiores: São os elementos cálcio (Ca), silício (Si), alumínio (Al), ferro (Fe), oxigênio (O), carbono (C) e nitrogênio (N).

Os elementos cálcio, silício, alumínio e ferro são oriundos de matérias-primas e são adicionados ao processo na forma de óxidos. Já o carbono é adicionado ao processo através dos combustíveis. Os elementos oxigênio e nitrogênio podem ser adicionados ao processo através dos combustíveis, matérias-primas e do excesso de ar injetado no forno.

Elementos Menores: São os elementos encontrados no cimento na porcentagem entre 1 a 5%. Segundo Bhatti (1995), os elementos magnésio (Mg), sódio (Na), Potássio (K) e enxofre (S) são os representantes desta classe de elementos no cimento Portland.

Elementos Secundários: São elementos encontrados no cimento na quantidade inferior a 1%. Dependendo da composição das matérias-primas, elementos químicos conhecidos como menores podem ser encontrados numa quantidade menor e portanto, podem ser classificados como elementos secundários.

Além dos elementos secundários, existem os elementos traços do cimento, cuja concentração é menor que 0,02%. Segundo Sprung *apud* Bhatti (1995), os elementos encontrados numa concentração menor que 100ppm também são classificados como elementos traços do cimento.

Em geral, os elementos possíveis de serem encontrados como elementos traços no cimento Portland são: cádmio (Cd), antimônio (Sb), arsênio (As), cobalto (Co), Níquel (Ni), telúrio (Te), zinco (Zn), chumbo (Pb), cromo (Cr), vanádio (V) e tálio (Tl).

Devido à baixa concentração, os elementos traços não influenciam nas características e propriedades do cimento. No entanto, quando o co-processamento é realizado muitos destes elementos podem se acumular apresentando assim uma importância ao cimento produzido. Muitos dos resíduos co-processados são compostos por tais elementos e ao se acumularem, tornam-se influentes nas propriedades do cimento Portland produzido.

Além de influenciar nas propriedades do produto final, certos elementos traços como os metais pesados podem acarretar em danos ambientais quando não controlados no processo, o que prejudica a saúde da população e onera a empresa devido às multas por órgãos ambientais.

Para que o co-processamento possa ser realizado de forma segura e rentável para a indústria cimenteira, a mistura dos resíduos deve favorecer a redução do consumo de combustíveis primários e atender aos limites quanto às emissões de poluentes como os metais volatilizados, além de obedecer aos limites de qualidade do produto.

O conhecimento das características dos metais presentes nos resíduos é de grande importância para que se estabeleçam padrões para o controle tanto das propriedades do cimento, quanto dos possíveis danos causados por estes elementos.

Os metais pesados são elementos facilmente encontrados na composição de matérias-primas secundárias e combustíveis tradicionais ou secundários utilizados na fabricação de cimento Portland. Desta forma, estes elementos não são desconhecidos do processo nas indústrias. Porém devido à sua toxicidade ou devido às suas características estes podem gerar danos ao meio ambiente ou até mesmo à população quando manuseia o produto acabado ou simplesmente por ser vizinha da indústria. Suas concentrações acima dos limites permitidos por lei ambiental podem ocasionar vários problemas de ordem operacional e de saúde pública.

Para controlar os metais pesados na produção de cimento Portland com co-processamento, será realizada a otimização do custo de produção juntamente com os metais pesados e elementos traços como restrição. Para montar as restrições de metais pesados em cimento Portland, foram utilizados dados reais de composição de resíduos cujo licenciamento foi aprovado e estes são comumente co-processados em fornos de cimento.

Estudos de pesquisadores como Patel, (1989); Toit, (1987) e Midlam, (1985) *Apud* Bhatti, (1995), relatam que é possível utilizar resíduos que seriam descartados no meio ambiente como substituto parcial de matéria-prima ou combustível na indústria de cimento sem afetar a qualidade do produto final. Porém, para que isto possa acontecer de forma adequada, as concentrações dos elementos traços do cimento devem ser controladas.

Pelas leis ambientais vigentes, os principais elementos químicos controlados são: Cádmio (Cd), Tálho (Tl), Mercúrio (Hg), Antimônio (Sb), Arsênio (As), Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Manganês (Mn), Níquel (Ni), Vanádio (V) e Dioxinas e Furanos.

O limite de cada elemento químico é dado pelas leis ambientais tanto isolado quanto em conjunto, isto é, dependendo do elemento, este é controlado em seu limite isolado ou em conjunto com outros elementos. Para as leis ambientais, a maior preocupação é com os elementos que devido à elevada temperatura no processo de clínquerização volatilizam, tornando-se perigosos para o ambiente atmosférico em determinadas concentrações. A unidade dos limites destes elementos é dada em mg/N.m^3 .

Embora as leis ambientais limitem estes compostos no ar, as leis ambientais de cada país diferem em seus limites de controle. As leis européias exigem limites mais rígidos para determinados elementos quando comparados aos limites das normas brasileiras, conforme apresentado nas Tabelas 13 e 14.

Os metais pesados tendem a se fixar na matriz do clínquer. Porém, alguns metais cuja característica é ser volátil, tendem a percorrer o caminho dos gases, sendo necessário retê-los na matriz para que não ocorra a geração de emissões. Cabe ressaltar que todo o processo de lavagem gera um resíduo que deve ser controlado pela indústria de cimento. Atualmente, indústrias que co-processam grande quantidade de resíduos introduzem este resíduo gerado da lavagem novamente ao processo sem gerar danos ao meio ambiente.

Tabela 13: Limites máximos de poluentes permitidos pela lei ambiental européia (Directive 2000/76/EC)

Poluente	Concentração (mg/m³)
Cd + Tl	0,05
Hg	0,05
(Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V)	0,5
Dioxinas e Furanos	0,1

Tabela 14: Limites máximos de poluentes permitidos pela lei ambiental brasileira (CONAMA 264/1999)

Poluente	Concentração (mg/Nm³)
Mercúrio (Hg)	0,05
Chumbo (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

Mesmo que o processo de queima de resíduos implique numa constante preocupação quanto à segurança do sistema, o ganho ambiental e econômico é satisfatório, pois resíduos com excesso de elementos voláteis como mercúrio quando dispostos em aterros são emitidos para a atmosfera. Os demais metais pesados tendem a contaminar o solo e em aterros controlados se acumulam no efluente líquido oriundo dos drenos, tornando-se um resíduo cuja característica e toxicidade é indefinida devido à mistura de inúmeras substâncias.

Uma preocupação constante quando se queima resíduos é a geração de compostos orgânicos como as dioxinas e furanos. No entanto, a elevada temperatura e o tempo de permanência destes resíduos nos fornos das cimenteiras em temperatura elevada permite que a destruição destes compostos ocorra sem formar tais compostos. Resíduos dispostos em aterros permanecem contaminando o meio ambiente.

Após a queima, há possibilidade de dioxinas e furanos serem formados novamente, porém, para impedir tal formação, no processo de fabricação de cimento, após o processo de queima, o material sofre um resfriamento brusco, o que não permite a formação, pois para que haja a formação novamente é necessário que a temperatura seja elevado e que o tempo seja suficiente para que a cinética seja favorecida.

Os metais pesados não são encontrados com facilidade nas matérias-primas tradicionais. Portanto, neste trabalho foram considerados somente os dados dos resíduos empregados ao processo como substituto de matéria-prima ou combustível.

Na Tabela **15** são apresentados os elementos químicos juntamente com os metais que compõem os resíduos co-processados em uma indústria de cimento. Nesta Tabela são apresentados os valores médios de cada elemento químico e metais dos resíduos que serão considerados na modelagem dos metais pesados, constituindo assim outro objetivo que será otimizado neste trabalho.

As variáveis da função são apresentadas na Tabela **16**. De acordo com os dados da Tabela **17**, a modelagem da função metais foi elaborada com os valores médios de cada elemento químico.

Tabela 15: Valores médios dos Metais encontrados nos resíduos (ppm)

Resíduo	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	K	Li	Mg
X ₅ – Catalisador Gasto	0	133075	720	0	106	28,9	9804	17,5	5,05	57	22,24	23790	-	273	113	1156
X ₆ – Mix de Torre	0	40,93	40,93	35,28	902	14,68	7164	-	-	49,02	10,27	49250	-	1740	373	11547
X ₇ –Resíduo de Alumínio	0	29440	25,84	1185,25		2,29	13203	2,01	0,34	27,56	68,39	17809	-	1293	866	177
X ₈ – Res. Cont. com Hidrocarbonetos	0	9885	14,8	0	371	27,2	7440	0,35	10,24	66,95	88,05	33900	-	831	126	5885
X ₉ - Areia de processo	0	1192,5	0	700	0	0	5325	0,86	-	2,12	0,97	172	-	27	0,12	30
X ₁₀ - Lodo Organomineral	0	652,5	1,75	8,5	99,65	0,75	2826	-	10,55	32,82	97	1633	-	533	5,15	505
X ₁₁ - Oxalato de Cálcio	0	0	0	0	21	0	0	-	-	-	-	0	-	0	0	0
X ₁₂ - Carvão Mineral	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	0	-	0	0	0
X ₁₃ - Coque de Petróleo	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	0	-	0	0	0
X ₁₄ - Óleo Combustível	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	0	-	0	0	0
X ₁₅ - Gás Natural	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	0	-	0	0	0
X ₁₆ - Torta de Filtração	0	46334	11,75	20,76	128	8,12	29535	1,3	10,9	84,84	35,18	15152	-	4304	111	3974
X ₁₇ - Mix Combustível	0	20355	29,11	0	1914	4,9	2662	-	-	24,03	26,2	26957	-	3176	55	5079
X ₁₈ - Graxa Asfáltica	0	84,3	4,89	909	5,1	0	102000	-	-	-	3,3	191	-	0	2730	0
X ₁₉ - Borra Oleosa	3,1	1729	12,31	0	89,2	22,29	21633	3,33	4,51	77,16	15,67	35539	-	215	121	9866
X ₂₀ -Embalagens Plást. com Resina	0	1860	3,77	92	0	1,32	4670	-	-	3	2,5	495	-	0	0	0
X ₂₁ -Miscelânea	0	222,5	5,45	79,35	0	6,27	5935	0,6	3,24	61,25	51,5	6790	-	74	8,5	0
X ₂₂ -Pneus			-			-		-	-	-	-		-	0	0	0
X ₂₃ - Moinha de Carvão			-			-		-	-	-	-		-	0	0	0
X ₂₄ - Res. Cont. Óleo	0	735	8,1	51	392	9,39	3180	4,59	-	673	53,1	13600	-	642	53,1	1040
X ₂₅ - Solo Contaminado	0	23620	0	118	230,5	33,5	1349	-	4,76	19,35	8,75	20900	-	632	95,5	801
X ₂₆ - EPIs Contaminados	0	888	0	0	67,2	7,33	2030	-	0,67	185	43,7	7360	-	22600	20,2	68,1
X ₂₇ - Borra Ácida	0	480	0	0	91,8	0	4330	-	-	-	-	872	-	26,6	0	1570
X ₂₈ - Fosfogesso																
Valores médios	0,14	11274,74	36,61	133,30	184,06	6,96	9295,25	1,27	2,09	56,80	21,95	10600,42	0	1515,28	194,90	1737,42

Continuação dos metais encontrados nos resíduos co-processados:

Resíduo	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	Pd	Pt	Rb	Sb	Se	Sn	Te	Ti	Tl	V	Zn
X ₅ - Catalisador Gasto	276,5	20514	2173	8430,05	7706	99,5	2,45	0	6,75	-	-	-	-	0	-	0	-
X ₆ - Mix de Torre	6373,33	6,28	8088	29,48	731	20,73	20,73	25,13	22	3,92	-	-	-	659	-	118,61	384,98
X ₇ - Resíduo de Alumínio	274,6	13,75	11765	79,05	355	9,01	0	0	23,47	1,9	0,46	4,36	2,15	451	-	47,34	104,37
X ₈ - Res. Cont. com Hidrocarbonetos	3652	5,41	617	41,85	1131	85,6	23,3	0	18,5	0,7	-	-	-	1987,5	-	213,63	205,67
X ₉ - Areia de processo	11,26	0	3513	1,5	237	-	0	0	0	-	-	-	-	0	-	0	-
X ₁₀ - Lodo Organomineral	57,75	0	3600	188,75	3022	-	4,65	0	36,38	-	-	-	-	0	-	0	-
X ₁₁ - Oxalato de Cálcio	-	0	0	-	-	-	0	0	6,5	-	-	-	-	0	-	-	-
X ₁₂ - Carvão Mineral	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
X ₁₃ - Coque de Petróleo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
X ₁₄ - Óleo Combustível	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
X ₁₅ - Gás Natural	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
X ₁₆ - Torta de Filtração	320,8	6,6	1511	17548	1111	2,27	8,56	2,62	48,3	0,81	-	-	1,43	0	-	0	8,31
X ₁₇ - Mix Combustível	1330,17	5,28	640	13,87	583	16,8	16,2	0	86,3	0,38	3,06	-	-	266,32	-	23,95	1275,71
X ₁₈ - Graxa Asfáltica	-	0	358	-	445	23,5	0	0	2,41	-	-	-	-	0	-	0	-
X ₁₉ - Borra Oleosa	3178,25	0	137	118,25	836	226,8	43,28	0,12	16	5,19	-	-	0,4	750,6	-	104	313,43
X ₂₀ - Emb. Plást. c/Resina	10	0	1570	1,6	4490	-	0	0	0	-	-	-	-	0	-	0	-
X ₂₁ - Miscelânea	90,5	30	1016	38,15	233	39,95	30	0	85	-	-	-	-	0	-	0	-
X ₂₂ - Pneus	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
X ₂₃ - Moinha de Carvão	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
X ₂₄ - Res. Cont. Óleo	155	16	5280	32,1	225	14,3	8,93	0	0,43	-	-	-	-	752	-	0	2090
X ₂₅ - Solo Contaminado	286	0	170	6,2	309	47,6	70	0	35	-	-	-	-	3375	-	0	60,95
X ₂₆ - EPIs Contaminados	64,6	0	6010	-	3040	78,4	14,7	0	7,06	26,4	-	39,4	-	496	-	0	1200
X ₂₇ - Borra Ácida	21,4	79,5	0	8,82	0	-	0	0	0	100	-	2,63	-	0	-	0	3630
X ₂₈ - Fosfogesso																	
Valores Médios	670,92	861,53	1935,33	1105,74	1018,92	27,69	10,12	1,16	16,42	5,80	0,15	1,93	0,17	364,06	0	21,15	386,39

Tabela 16: Variáveis da função metais na Produção de Cimento Portland

X ₁ – Arsênio (As)
X ₂ – Boro (B)
X ₃ – Bário (Ba)
X ₄ – Berílio (Be)
X ₅ - Cádmio (Cd)
X ₆ - Cobalto (Co)
X ₇ - Cromo (Cr)
X ₈ - Cobre (Cu)
X ₉ - Mercúrio (Hg)
X ₁₀ - Manganês (Mn)
X ₁₁ – Níquel (Ni)
X ₁₂ – Chumbo (Pb)
X ₁₃ – Paládio (Pd)
X ₁₄ – Rubídio (Rb)
X ₁₅ – Antimônio (Sb)
X ₁₆ – Selênio (Se)
X ₁₇ – Estanho (Sn)
X ₁₈ – Telúrio (Te)
X ₁₉ – Tálcio (Tl)
X ₂₀ - Vanádio (V)
X ₂₁ - Zinco (Zn)

Os módulos de sílica, alumina e o fator de saturação da cal foram considerados como restrição ao custo de produção. Os módulos influenciam na qualidade do cimento produzido, na quantidade de energia requerida para a moagem do clínquer e na qualidade do produto final.

Para o elemento prata (Ag), segundo Bhatti (1995), sua concentração no cimento é menor que 0,25 ppm, isto é, uma quantidade muito inferior à quantidade que se pode caracterizar como elemento traço no cimento. Este elemento provém de matérias-primas e do combustível carvão. Sua concentração não representa importância nas propriedades do cimento Portland. Segundo dados reais de resíduos, este elemento não é encontrado ou detectado em sua composição.

Assim como a prata, outro elemento que não se apresenta nas composições dos resíduos é o mercúrio (Hg). Ao contrário da prata que não oferece significativa importância no cimento, o mercúrio tem por característica ser volátil em temperaturas próximas de 500°C. Sua presença implica na volatilidade do mesmo, uma vez que a temperatura requerida na produção de cimento é superior a 1400°C.

No cimento Portland ainda é muito pouco o que se sabe sobre o comportamento do mercúrio, mas devido à característica de volatilização, acredita-se que isto ocorra no pré-calcinador devido à temperatura de 600°C, ou seja, o mercúrio proveniente da matéria-prima não entra no forno, pois volatilizando ele encontra o fluxo dos gases oriundos do processo de clínquerização no forno, percorrendo as torres de ciclones.

Estudos realizados por Bhatti *et al.*, (1995) mostraram que compostos de mercúrio insolúvel HgO e solúvel HgCl₂ causam pequenos efeitos na hidratação da pasta e nas propriedades de resistência do cimento Portland.

Pelos dados dos resíduos co-processados, o mercúrio não se apresenta nas composições dos mesmos. Tal fato é de suma importância para o uso destes resíduos, pois o mercúrio tem por característica ser um tóxico bioacumulativo, alojando-se principalmente nos rins. O estudo de Bower *et al.* (2008) revela a influência deste elemento nos peixes em diversos países. Embora se aloje em determinados órgãos, seu

efeito mais drástico é no sistema nervoso, levando o indivíduo a desenvolver ansiedade, indecisão, embaraço, depressão e até incapacidade motora nas mãos. A intoxicação por mercúrio pode causar perturbações da fala e perda de coordenação. O mercúrio também afeta a visão e os reflexos oculares. O controle do mercúrio deve ser rigoroso para que não haja vazamento deste para o meio ambiente, como o ocorrido no Japão, conhecido como o “*Mal de Minimata*” (Braga *et al.*, 2002).

O tálio é um elemento que não é comum de se encontrar nos resíduos analisados neste trabalho. Em geral, é conhecido como elemento traço no cimento. O tálio pode ser encontrado em matérias-primas, cinzas voláteis, em plantas de geração de energia à carvão, combustível secundário e outros.

Embora o elemento tálio não seja desconhecido da indústria de cimento, dados reais de resíduos utilizados neste trabalho indicam a ausência deste nas composições. Portanto, embora seja considerado um elemento traço ao processo o mesmo não foi considerado nas restrições.

De acordo com a composição dos resíduos, os elementos traços encontrados nos mesmos são: arsênio (As), boro (B), bário (Ba), berílio (Be), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb), paládio (Pd), rubídio (Rb), antimônio (Sb), selênio (Se), estanho (Sn), telúrio (Te), tálio (Tl), vanádio (V) e zinco (Zn).

Seus coeficientes são obtidos de dados de resíduos e analisados obtendo seu valor médio.

As leis ambientais existentes variam quanto ao limite de emissões e a forma de controle de acordo com o país de origem. Atualmente, as leis européias em termos de limites nacionais são mais rígidas que as americanas. Já as americanas se baseiam no cálculo da dispersão para avaliar os níveis máximos de poluentes num determinado local, levando em conta as condições geográficas, climáticas e de tipo de zoneamento para determinar os limites de emissões.

Metais introduzidos nos fornos de cimento através da matéria-prima ou dos combustíveis não são destruídos, ao fim do processo aparecem no clínquer ou nas emissões. Deste modo a principal preocupação no uso de matérias-primas secundárias e de combustíveis derivados de resíduos industriais é a incorporação dos metais pesados no clínquer e seus efeitos no desempenho do cimento. A maior parte dos metais são incorporados ao clínquer, por exemplo, estudos sobre antimônio, arsênio, bário, berílio, cádmio, cromo, cobre, chumbo, níquel, selênio, vanádio e zinco constataram que aproximadamente 100% destes são retidos nos resultantes sólidos do processo. Metais extremamente voláteis assim como mercúrio e tálio não apresentam mesmo grau de incorporação no clínquer e volatilizados são emitidos ao meio ambiente.

3.7.1. Antimônio (Sb)

O antimônio é encontrado em níveis muito baixos nas matérias-primas, foi registrado por volta de 0,08 ppm na matéria-prima e 0,0429 ppm no coque de petróleo (Weisweiler and Kr̃cmar, 1989 *apud*, Bhattý; 1995).

Uma porção considerável de antimônio é incorporada ao clínquer nas condições oxidantes dos fornos em altas temperaturas. O óxido Sb_2O_3 não é volátil nas temperaturas alcançadas pelo forno (temperatura de sublimação do óxido 1550°C).

Bhattý (2004) mostrou que a adição de antimônio reduz a formação de ferrita e beneficia os aluminatos. A formação de alita é melhorada, entretanto o tamanho tanto da alita quanto da belita são reduzidos.

Para que a incorporação do elemento antimônio não interfira na qualidade do produto produzido bem como no meio ambiente, seu limite é de até 4 mg/kg.

3.7.1.1 Efeitos do Antimônio na Saúde Humana e no Meio Ambiente

No meio ambiente, o solo geralmente contém concentrações muito baixas de antimônio (menor que 1 ppm).

Segundo a *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* – ATSDR, os alimentos contêm pequenas quantidades de antimônio: a concentração média de antimônio em carnes, vegetais e alimentos marinhos é da ordem de 0,2 a 1,1 ppb.

Pessoas que trabalham em indústrias que processam minério de antimônio, ou produzem óxido de antimônio, podem ser expostas ao antimônio pela respiração, inalação de pó ou por contato pela pele.

Os efeitos primários, em seres humanos, da exposição crônica ao antimônio podem ser: inflamação dos pulmões devido à irritação causada pela inalação de poeira, alterações na função pulmonar, bronquites crônicas, enfisema crônico, tuberculose inativa, aderência e irritações. Outros efeitos notados em seres humanos expostos cronicamente ao antimônio pela inalação são os efeitos cardiovasculares (aumento da pressão sanguínea e danos aos músculos do coração) e desordens gastrointestinais (ATSDR).

3.7.2 Arsênio (As)

Arsênio (As) na forma dos óxidos As_2O_3 (ou As_4O_6) aparece apenas em pequenas quantidades no carvão e nos óleos usados, e é pouco provável que influencie a fabricação de cimento. Smith *et. al.* (1979) reportaram que em plantas que utilizam carvão como combustível, ambos As e Sb tendem a se concentrar nas cinzas volantes, mas que suas concentrações são extremamente pequenas. Tendem a se concentrar nas frações finas das cinzas volantes. Weisweiler e Krčmar (1989) *apud*, Bhatti (1995) relataram até 5 ppm de arsênio na matéria-prima mas apenas 0,6 ppm no coque de petróleo.

Segundo Bhatti (1995), a quantidade de antimônio no cimento é mínima e concentrações de até 499mg/kg não apresentam resultados prejudiciais ao produto.

3.7.2.1 Efeitos do Arsênio na Saúde Humana e no Meio Ambiente

O arsênio é um elemento que ocorre naturalmente na crosta da terra, e que é usualmente encontrado combinado com outros elementos. Os compostos formados quando o arsênio se liga com elementos como oxigênio, cloro e enxofre são chamados respectivamente de arsênio inorgânico; arsênio combinado com carbono e hidrogênio é o arsênio orgânico. Este sumário sobre o efeito para a saúde refere-se ao arsênio inorgânico e os compostos associados.

Existe uma clara evidência de que a exposição crônica de seres humanos ao arsênio inorgânico aumenta o risco de câncer. Estudos têm relatado que inalação de arsênio resulta em um aumento no risco de câncer do pulmão. Além disso, a ingestão de arsênio tem sido associada com o aumento do risco de câncer de pele, bexiga, fígado e pulmão.

A Environmental Protection Agency - EPA classificou o arsênio inorgânico no Grupo A - Cancerígeno ao Ser Humano. Esta classificação foi baseada no aumento da incidência em seres humanos de câncer de pulmão, através da exposição à inalação e ao aumento no risco de câncer de pele, bexiga, fígado através da exposição pela água de beber.

A EPA tem alta confiança na estimativa do risco de câncer por arsênio através da exposição por inalação, devido ao grande número de pessoas examinadas nesses estudos. A exposição avaliada incluiu a medição do ar e medição do arsênio urinário. A incidência do câncer de pulmão aumentou significativamente confirmando os valores esperados.

Os primeiros efeitos notados em seres humanos devido à exposição crônica ao arsênio são sentidos na pele. A inalação tem resultado em irritação da pele e membranas mucosas (dermatites, conjuntivites, faringites e rinites). Não há informações disponíveis sobre efeitos em seres humanos para exposição crônica em baixo nível ao arsênio (ATSDR).

Uma vez que o As_2O_3 é volátil e pode ser encontrado em partículas da poeira do forno. Weisweiler *et al.* (1989) *apud* Bhatti (1995) observou que uma quantidade considerável de As é incorporado no clínquer e apenas porções insignificantes acabam na

poeira. A causa para entrada de As no clínquer é atribuída ao excesso de CaO, condições oxidantes no forno, e as altas temperaturas no forno. As é primeiramente oxidado para As_2O_5 e forma uma série de compostos pouco voláteis, dentre os quais o $Ca_3(AsO_4)_2$ é o mais estável a $1300^\circ C$.

Como um metalóide ocorrendo em diferentes estados de oxidação, o arsênio pode ter efeitos complexos nas propriedades de hidratação do cimento. Tashiro *et al.*(1977) *apud* Bhatta (1995) relatou que As_2O_3 apenas retardou a hidratação da pasta quando adicionado na porcentagem de 5%. A taxa de lixiviação do As em argamassas de cimento endurecido usando água normal ou do mar, embora mensurável, era muito baixa.

3.7.3 Boro (B)

O boro é normalmente encontrado em concentração de traços (3 ppm) na maior parte da matéria-prima do cimento, mas principalmente nas que contém minério de ferro.

Estudos mostraram que B_2O_3 reage com C_3S para formar C_2S e C_5BS , e cal livre. Mediante novas adições de B_2O_3 , C_3S desaparece completamente. Timashev (1980) *apud* Bhatta (1995) estabeleceu uma relação entre a eletro negatividade do boro e a viscosidade do líquido, e notou uma similaridade entre boratos, fosfatos e sulfatos. O boro inibe a formação de C_3S e afeta a estabilidade das outras principais fases do clínquer. na presença do Boro C_3S é decomposto em C_2S .

A adição B_2O_3 pode não ser útil para clínquers de alita, mas pode ser útil como mineralizador para clinqueres ricos em belita. De acordo com Gartner (1980) *apud* Bhatta (1995) B_2O_3 é eficiente para estabilizar β - C_2S e melhorar sua hidraulicidade, afirmou também que seu comportamento é sensível a presença de outros elementos traço. Miller (1976) *apud* Bhatta (1995) relatou que boro pode estabilizar β - C_2S em sistemas pobres em alumina e ferro, mas que a adição indiscriminada de boro pode produzir resultados de hidratação imprevisíveis.

Segundo Bozhenov et al. (1962) *apud* Bhatta (1995) mesmo pequenas adições de B_2O_3 (aproximadamente 0,04%), na mistura, no cimento pode ter efeitos adversos na definição de propriedades. Essas observações indicam que B_2O_3 é um forte retardador da hidratação do cimento.

Embora a quantidade de óxidos ocasione a redução de C_3S , a quantidade de boro na produção de cimento não é totalmente definida. Tendo em vista que este elemento não possui uma restrição de ordem operacional e não é controlado por lei ambiental, este elemento não foi considerado na modelagem.

3.7.4 Bário (Ba)

Bário é encontrado em quantidades variadas no calcário, predominantemente na forma de barita ($BaSO_4$). Pode aparecer também em sedimentos argilosos em quantidades consideráveis. A quantidade média de bário no cimento é de 280mg/kg. A média no forno de clínquer é de 172 mg/kg.

Timashev *et al.* (1974) *apud* Bhatta (1995) relatou um decréscimo na temperatura de clínquerização de 1450 para 1400°C e um crescimento na produção de clínquer numa taxa de 8.2 para 9 ton/h, quando usadas misturas contendo alta quantidade de bário. Foi também verificada uma melhora na composição mineralógica do clínquer.

De acordo com vários estudos, o Ba também parece ser um efetivo ativador de hidráulidade e resistência. A resistência obtida em clínqueres com bário foi de 10 a 20% maior que a de clínqueres normais em todas as idades testados sob as mesmas condições.

Bário pode aparecer nos óleos usados. Quantidades excessivas na mistura podem aumentar o conteúdo de cal livre do clínquer, devido ao deslocamento do CaO e pode causar expansão no concreto em certas circunstâncias. E pode também causar o retração da pasta.

Segundo Bhatta (1995), o elemento bário não deve ultrapassar o limite de até 280mg/kg de clínquer produzido.

3.7.4.1 Efeitos do Bário na Saúde Humana e no Meio Ambiente

O Bário é um elemento naturalmente encontrado na crosta terrestre, nas rochas e minerais. A população em geral é exposta ao bário, através do consumo de água para beber e de alimentos, normalmente em baixos níveis. O Bário e seus compostos são usados em óleos, pintura automotiva, estabilizadores para plásticos (ATSDR).

Em experiência com animais em exposição crônica ao bário verificou-se um aumento na pressão sanguínea destes. Notaram-se, também, efeitos letais aos músculos, bem como fraqueza muscular, e efeitos neurológicos, incluindo dormência e coceira ao redor da boca e pescoço (ASTDR).

Para exposição oral ao bário, a EPA calculou uma dose-referência de 0,07mg/kg/dia. Isto foi baseado em diversos estudos epidemiológicos que investigaram os efeitos de elevados níveis de bário em água de beber .

A EPA tem calculado uma concentração provisória de referência para o bário de 0,0005 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

3.7.5 Berílio (Be)

Berílio (Be) aparece apenas em pequenas quantidades na matéria-prima e nos combustíveis. Pode ser encontrado ocasionalmente em partes das cinzas voláteis e em materiais alternativos freqüentemente utilizados para substituir a matéria prima. O berílio não foi encontrado em quantidades significantes para ter qualquer efeito mensurável no clínquer. Embora sua concentração não seja suficiente para alterar as características do cimento produzido, o berílio é um elemento controlado por lei ambiental (CONAMA, 264/1999). O berílio é analisado pela lei em conjunto com demais elementos.

Sendo assim, considerando a concentração do elemento berílio, seu limite não deve ultrapassar 3mg/kg de clínquer produzido.

3.7.5.1 Efeitos do Berílio na Saúde Humana e no Meio Ambiente

O berílio puro é um metal duro, cinzento, que não ocorre naturalmente. Entretanto, é encontrado como um elemento químico componente de certos tipos de rochas, carvão, óleo, solos e poeira vulcânica. Dois tipos de rochas minerais, bertrandita e berilo, são explorados comercialmente para a recuperação de berílio.

O berílio é também encontrado combinado com outros elementos como fluoreto, cloro, enxofre, oxigênio e fósforo (ATSDR).

Vários estudos em seres humanos têm investigado a relação entre a exposição ao berílio em trabalhadores e a morte por câncer do pulmão. Contudo, esses estudos são considerados inadequados, pois eles não levam em conta uma variedade de fatores que se misturam, como, por exemplo, o fumo, dentro da avaliação.

Os compostos de berílio têm se mostrado causadores de câncer pulmonar, devido à exposição por inalação, em ratos e macacos.

A EPA tem classificado o berílio no Grupo B2 - Provável cancerígeno para o ser humano. Esta classificação foi baseada em estudos com animais, mostrando um aumento no risco de tumores pulmonares e inadequada evidência no ser humano.

O maior efeito no ser humano da exposição de inalação crônica ao berílio é a doença crônica de berílio (berilose), na qual lesões (não cancerígenas) se desenvolvem no pulmão. O início desses efeitos pode variar de 3 meses a mais que 20 anos. Os sintomas da doença crônica de berílio incluem irritação das membranas mucosas, redução da capacidade pulmonar, diminuição do fôlego, fadiga, anorexia, dispnéia, mal-estar e perda de peso. As doenças crônicas devido ao berílio podem causar morte em vários casos (ATSDR).

3.7.6 Cádmió (Cd)

Cádmió ocorre apenas em traços nas matérias-primas e nos combustíveis. Cádmió na matéria-prima alimenta a reação com os gases do forno e pode formar halóides e sulfatos, ambos são prontamente vaporizados nas temperaturas atingidas nos fornos. A forma que o cádmio se incorpora no clínquer é desconhecida, todavia, com o aumento da quantidade de cloreto no forno, a concentração de Cd no clínquer diminui. A adição de CdCl_2 tem o mesmo efeito.

Cádmió é volátil na natureza apesar de não ser tão volátil quanto o tálio e o cloro. CdO aumenta a capacidade de queima do clínquer diminuindo a temperatura das reações, isto é atuando como um mineralizador ao processo.

Estudos mostraram que uma grande adição de CdO retarda a hidratação do cimento, mas a resistência não é afetada. Cd não é lixiviado das pastas de cimento quando usado na forma de CdO e CdCl_2 misturados (Bhatty, 1995).

O Cádmió é um elemento perigoso quando emitido pelos gases de uma indústria cimenteira. Seu limite é controlado pela lei ambiental e devido à retardação da hidratação seu limite é controlado devido às questões operacionais. Sendo assim, seu limite não deve exceder 0,34 mg/kg de clínquer produzido.

3.7.6.1 Efeitos do Cádmió na Saúde Humana e no Meio Ambiente

Cádmió é um metal leve, prateado, que ocorre naturalmente na crosta da terra, sendo usualmente encontrado em combinação com outros elementos, tais como: oxigênio, cloro, ou enxofre. Usa-se o cádmio principalmente na fabricação de pigmentos e baterias e nas indústrias de metal de prata e de plásticos. A maior parte de cádmio usado nos países é obtido como um subproduto da fundição do zinco, chumbo ou minério de cobre (ATSDR).

Vários estudos ocupacionais têm mostrado um excesso de risco ao câncer de pulmão devido à exposição por inalação de cádmio. Contudo, sua evidência é limitada

antes que se conclua algo devido a alguns fatores, como a presença de outros cancerígenos e fumo.

Estudos com animais têm mostrado câncer de pulmão resultante de exposição à inalação por várias formas de cádmio. A EPA classificou o cádmio no Grupo B1 - Provavelmente Cancerígeno para o Ser Humano. Esta classificação foi baseada em estudos em seres humanos, mostrando uma possível associação entre exposição ao cádmio e o câncer pulmonar, e estudos em animais mostrando um aumento da incidência de câncer pulmonar.

A EPA fez estudos ocupacionais de pessoas expostas ao cádmio, para estimar a unidade de risco de inalação ao cádmio. Os rins revelam-se como sendo o principal órgão dos seres humanos, alvo da exposição crônica à inalação de cádmio. Função anormal dos rins, decréscimo na taxa de filtração e um aumento na frequência de formação de pedras nos rins são alguns dos efeitos relatados. Efeitos respiratórios, como bronquites e enfisema têm também sido notados em seres humanos expostos cronicamente ao cádmio através da inalação. Estudos em animais têm relatado efeitos no rim, fígado, pulmão e sangue devido à exposição crônica por inalação de cádmio (ATSDR).

3.7.7 Cobalto (Co)

O elemento cobalto é encontrado em traços na mistura crua abaixo de 23 ppm na forma de CoO. Aparece também em concentrações muito mais altas (por volta de 1,27%) em algumas cinzas volantes de carvão que pode ser usado como parte da matéria-prima. O cobalto pode dar cor ao cimento. Sychev *et. al.* (1964) *apud* Bhatti (1995) demonstrou que Co reduz a atividade hidráulica do halóide e aumenta a dureza do clínquer. De acordo com Miller (1976) *apud* Bhatti (1995) cobalto aumenta a demanda de água e reduz a resistência posterior da pasta de cimento.

Cobalto provavelmente não é vaporizado no forno (ponto de ebulição 2870°C), deste modo as concentrações no forno de clínquer ou nos gases devem ser extremamente pequenas. Seu limite deve ser menor que 23 mg/kg.

3.7.8- Cromo (Cr)

O cromo pode aparecer na matéria-prima em quantidades mensuráveis. Carvão e os óleos usados podem ter até 80 ppm e 50ppm de Cr respectivamente.

A presença de cromo na matéria-prima reduz a viscosidade do clínquer na fase líquida devido a sua alta carga iônica. Bastante oxigênio tende a formar compostos Cr^{+6} como cromatos que são prontamente solúveis em água e afetam consideravelmente as características de hidratação da pasta.

Sob condições de oxidação, Cr pode também aparecer como Cr^{+4} e Cr^{+5} no C_2S que pode vir a se transformar em Cr^{+3} e Cr^{+6} mediante mistura com água.

Boa parte do Cr pode também entrar no cimento através de uma moagem rica em cromo. O cromo acelera a hidratação da pasta e melhora a resistência inicial e tem sido, deste modo utilizado em cimentos de alta resistência. Estudos mostram que uma adição de 0,75% de cromo na forma de cloreto de cromo e nitrato, acelera a hidratação da pasta e resulta em altos picos iniciais de hidratação. A trabalhabilidade e os tempos iniciais de preparo são reduzidos, e a resistência inicial (3 dias) é melhorada significativamente.

A adição de óxido de cromo insolúvel, mesmo por volta de 1,3%, não afetou significativamente a hidratação ou o comportamento da resistência das pastas.

Embora a maior parte do cromo seja incorporada ao clínquer, normalmente na forma de fases de belita, ferrita ou de sulfatos, o cromo pode também ser encontrado no material retido no forno por processo de colagens.

A quantidade limite de cromo no cimento Portland, é segundo vários estudos, bastante variável. Seu limite é verificado entre 20 a 450 mg/kg de clínquer. Diante de uma variação tão expressiva, neste trabalho foi considerado um limite de 20 mg/kg de clínquer, pois embora o limite operacional seja flexível, o cromo é controlado por lei ambiental e sua concentração excessiva pode gerar dificuldade ao processo para controlar as emissões em conjunto conforme a lei obriga.

3.7.8.1 Efeitos do Cromo na Saúde Humana e no Meio Ambiente

O Cromo é um elemento metálico que ocorre em dois estados de maior valência: cromo trivalente (cromo III) e cromo hexavalente (cromo VI). Componentes do cromo VI são mais tóxicos que os componentes do cromo III. O cromo III é um elemento essencial em seres humanos, com uma necessidade diária entre 50 a 200 µg/dia recomendado para um adulto, enquanto o cromo VI é bastante tóxico. Entretanto, o corpo humano pode transformar alguma quantidade de cromo VI em cromo (III) (ATSDR).

Estudos epidemiológicos de trabalhadores têm estabelecido claramente que o cromo inalado é cancerígeno ao ser humano, resultando num aumento do risco do câncer pulmonar (ATSDR; EPA).

A EPA, depois de alguns estudos, classificou o cromo VI no Grupo A - Cancerígeno ao Ser Humano estimando como unidade de risco ao câncer por cromo VI uma inalação (EPA,).

Entretanto, a referida agência de proteção ambiental (EPA) classificou o cromo III no Grupo D - Não Cancerígeno ao Ser Humano.

A exposição crônica ao cromo VI resulta ao ser humano efeitos na área respiratória, com perfurações e úlceras, bronquites, decréscimo nas funções pulmonares, pneumonia, asma, além de problemas hepáticos, renais, gastrointestinais e no sistema imunológico (ASTDR).

3.7.9- Cobre (Cu)

O cobre preferencialmente se concentra na fase de ferrita seguido pela fase de aluminato e belita.

Sob condições oxidantes, as pequenas quantidades de cobre presentes na forma de CuO estabilizam halóides, sob condições redutoras por sua vez, o cobre na forma de Cu₂O afeta negativamente a formação de ambas as fases de halóide e de belita. Adição de

1% de CuO reduz efetivamente a cal livre em temperaturas de fusão muito mais baixas. O cobre na forma de CuO acelera a formação de C_3S , favorecendo a redução do consumo de combustível. Entretanto, na forma do composto Cu_2O inibe sua formação.

Sais de cobre são retardadores e dão baixo calor de hidratação. Óxidos de cobre são voláteis nas temperaturas atingidas pelos fornos de cimento (temperatura de fusão $CuO=1326^{\circ}C$ e $Cu_2O=1235^{\circ}C$).

Por este ser um agente facilitador da clinquerização, o cobre é permitido ao processo. Porém sua quantidade não deve ultrapassar a quantidade de 500mg/kg de clínquer.

3.7.10 Sódio (Na) e Potássio (K)

Uma vez que ambos, sódio (Na) e potássio (K) ocorrem juntos na matéria-prima e pelas suas similaridades de comportamento na fabricação de cimento, são em geral discutidos e analisados em conjunto.

Sódio e potássio são predominantemente derivados das matérias-primas, suas principais fontes no processo são as rochas argilosas. Rochas sedimentares, incluindo minérios de carbonato, às vezes contém sais alcalinos solúveis.

Na_2O e K_2O são voláteis por natureza, dando origem a um ciclo dentro do forno. Por volta de metade de todos os álcalis em peso na alimentação são volatilizados entre 800 e 1000°C com a mistura chegando perto da zona de queima, mas condensa em partes mais frias do sistema, como a suspensão nos dutos ascendentes do pré-aquecedor ou em sistemas em cadeia em fornos secos.

Normalmente compostos de potássio são mais voláteis que compostos de sódio. De acordo com Bucchi (1981) *apud* Bhatta (1995), a intensidade do ciclo alcalino depende da natureza da presença na matéria-prima, do modo de operação e do tipo de forno. A retenção de alcalinos no clínquer é geralmente maior para sistemas de fornos com alta eficiência. Com gás e óleos como combustíveis, os alcalinos tendem a volatilizar mais se

comparado com fornos que utilizam carvão como combustível. Isso se dá devido a menor intensidade da chama com óleo e gás se comparado ao carvão.

Na presença de cloretos e sulfatos a volatilidade do sódio e do potássio é alterada. A pressão de vapor dos carbonatos alcalinos assemelha-se às de sulfatos e eles apresentam efeitos similares. Se suas quantidades dão mais que as requeridas estequiometricamente, o excesso será dissolvido nos silicatos, aluminatos e ferritas. As fases comuns de sulfatos álcalis formadas são K_2SO_4 também conhecido como arcanite (Manias, 2004).

3.7.11 Sulfatos de Sódio e Potássio (K_2SO_4) e (Na_2SO_4)

As condições de queima têm influência significativa na formação de sulfatos. Condições oxidantes produzirão sulfatos de cálcio-potássio e condições redutoras produzirão sulfatos de sódio-potássio. Potássio é duas vezes mais propenso a formar sulfatos solúveis que o sódio.

Adição de SO_3 junto ao K_2O e Na_2O no clínquer na fase líquida leva a uma separação de fases. Uma vez que álcalis reduzem a temperatura de reação, e a taxa de C_3S é proporcional a quantidade de fase líquida, um efeito positivo na formação de C_3S pode ser esperado.

A eficiência dos metais alcalinos como mineralizadores (em termos de diminuir a viscosidade da fase líquida e o conteúdo de cal livre) também parece ser uma função do tamanho dos cátions, eletronegatividade ou potencial iônico.

Se presentes em excesso, os alcalinos levam a um pH alto e a uma melhor resistência inicial, mas a uma menor resistência posterior. Eles não são desejáveis por causa da reação danosa de alcalino-silica com agregados reativos que pode causar sérias trincas no concreto.

3.7.12 Lítio (Li)

O Lítio é encontrado em alguns resíduos assim como lubrificantes usados, mas aparecem apenas em traços na matéria-prima introduzida no forno e em combustíveis comuns.

O Lítio pode se comportar um pouco diferente do sódio ou do potássio, tendendo a formar óxidos não voláteis a temperaturas elevadas no forno. Gouda (1980) *apud* Bhatta (1995) relatou que Li_2O é mais efetivo que os compostos de Na e K em abaixar a temperatura inicial da fase líquida; podendo considerar da seguinte forma a efetividade dos compostos $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$. A presença de Li_2O também irá afetar o curso do processo de queima durante o qual a cal se dissolve na fase líquida e resulta numa maior reatividade. Como efeito negativo, Li_2O também inibe a conversão de C_2S em C_3S . Rangarao (1977) *apud* Bhatta (1995), apontou que 1% de Li_2O na mistura crua causa um efeito mineralizador, mas a fixação do cal é prejudicada posteriormente. Com uma adição menor de Li_2O (0,1 a 0,3% em peso), a energia de ativação da dissociação do calcário é reduzida e a formação mineral se torna mais intensa.

O Lítio se adicionado em quantidades corretas pode ter efeitos benéficos nas propriedades do cimento, uma vez que reduz consideravelmente a reação álcali-silica no concreto. Estudos mostram que sais de lítio como o LiOH e carbonatos de lítio (se adicionados em proporções apropriadas) reduzem a reação álcali-silica (RAS) consideravelmente.

3.7.13 Magnésio (Mg)

O Magnésio no cimento Portland é predominantemente derivado de carbonatos de magnésio presentes no calcário na forma de dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, enquanto menores quantidades são provenientes da argila e xisto.

Se presente em pequenas quantidades o magnésio melhora a capacidade de queima do clínquer. De acordo com Long (1983) *apud* Bhatta (1995) o comportamento do MgO na formação do clínquer depende primeiramente da taxa de resfriamento. Quando o clínquer é queimado em altas temperaturas ($>1500^\circ\text{C}$) e rapidamente resfriado, isso retém

o MgO predominantemente nas fases de aluminatos e ferrita, com uma quantidade menor de halóides. Sob condições de resfriamento lento, apenas 1,5% do MgO é retido na solução sólida e o resto é cristalizado como grandes periclase. MgO em cimento é normalmente limitado abaixo de 5%, porque MgO em excesso de 2% pode ocorrer na forma de periclase. A presença de cristais maiores de periclase no cimento reage devagar com a água para formar $Mg(OH)_2$ e pode causar expansão destrutiva no concreto.

Soluções de sais de magnésio (sulfato e cloreto) são agressivas para o concreto e reagem com a fase de hidróxido de cálcio para formar sais básicos. As reações são expansivas e podem levar a deterioração do concreto.

Na modelagem do processo de fabricação, o magnésio é um elemento controlado já na escolha do tipo de calcário. Sendo assim, sua concentração já foi considerada no processo.

3.7.14 Manganês (Mn)

O Manganês no clínquer é proveniente de ambas matérias-primas primárias e secundárias. Calcário pode conter até 1,91% Mn_2O_3 , enquanto o xisto e a bauxita terão até 0,59% e 0,37% em peso respectivamente. Em escória de alto forno, Mn_2O_3 pode aparecer em até 1,2% e nas cinzas volantes de carvão de até 1,44% em peso.

O cimento produzido com escória contém mais de 1% de Mn_2O_3 e normalmente transmite uma cor marrom para o cimento. O polimorfismo do silicato no clínquer é afetado pela presença de óxidos de Mg na matéria-prima.

O Manganês pode aparecer em inúmeros estados de oxidação dependendo das condições de queima no forno e podem transmitir diferentes cores ao clínquer, indo desde o marrom avermelhado ao azul. Puertas et al. (1988) estudaram a influência da atmosfera do forno nas soluções sólidas de Mn em C_3S e C_2S .

3.7.15 Molibdênio (Mo)

O Molibdênio é um elemento traço potencialmente importante em óleos lubrificantes. Nas cinzas volantes de carvão, MoO_3 pode ser encontrado em até 1,5% em peso. Este elemento é um efetivo redutor da viscosidade do clínquer na fase líquida.

3.7.16 Níquel (Ni)

Sprung (1985) *apud* Bhatti (1995), relatou traços de níquel no calcário (1,5-7,5 ppm), na argila ou xisto (61-71ppm), no carvão (20-80ppm), óleos usados (3-30 ppm) e no coque de petróleo (208 ppm). Nas cinzas volantes de carvão NiO está presente em até 1,9% Bucchi, (1981) *apud* Bhatti (1995).

O níquel se concentra preferencialmente na fase de ferrita, seguida pela alita e belita. Essa modificação na alita aparentemente melhora a resistência a compressão de um dia a 5 anos. Miller (1976) *apud* Bhatti (1995) relatou que compostos de níquel solúveis em água agem como aceleradores e tendem a dar melhores resistências iniciais. Kantro *et al.* (1959) e Zamorani *et al.* (1989) *apud* Bhatti (1995) também verificaram NiCl_2 como acelerador para pastas de C_3S quando usados na mistura.

A maior parte dos compostos de níquel são não voláteis ainda que devido a natureza volátil de alguns compostos como o NiCO_3 , o níquel possa terminar na poeira do forno, apesar de recentes estudos da Associação americana de cimento Portland – (Portland Cement Association – PCA) terem apontado um Maximo de apenas 60mg/kg de níquel nos fornos e clínquer. A quantidade média de Ni no cimento é de 31mg/kg.

3.7.17 Fósforo (P)

O fósforo na forma de fosfatos esta presente no calcário ou no xisto. Esses fosfatos estão presentes também em determinadas areias e argilas.

Aparece também na escória de alto forno e cinzas volantes, que normalmente são usados como matéria-prima alternativa na produção de cimento. Fosfatos são encontrados na lama de esgoto que é usada como combustível para os fornos.

Clínqueres de cimento contêm normalmente 0,2% P_2O_5 , uma concentração alta de P_2O_5 decompõe C_3S em C_2S e cal livre em excesso. Se o P_2O_5 está presente em excesso de 2,5% em peso a formação de cal livre ocorre (Nurse, (1952) apud *Bhatty* (1995)). Entretanto, em proporções certas e queima correta pode produzir o clínquer, todavia o tempo de endurecimento deste cimento se torna maior.

Halicz *et al.*; (1984) demonstrou que uma fase de C_3S satisfatória foi formada através da adição de P_2O_5 na matéria prima mantendo LSF e a proporção de sílica em 1,0 e 2,75 respectivamente.

É muito provável que a termodinâmica do sistema favoreça a solução sólida fluoreto-alumínio- C_3S ao invés da solução sólida de P- C_2S .

3.7.18 Chumbo (Pb)

O chumbo é encontrado em geral nas matérias-primas argila e xisto e em combustíveis como o carvão, óleos usados, óleos lubrificantes e pneus.

Estando em suspensão no ar, pode ser assimilado pelo homem, provocando graves intoxicações manifestadas por danos cerebrais, convulsões, coma e morte prematura.

A concentração de chumbo no cimento Portland é muito investigada e tem se mostrado não prejudicial ao processo. Porém, devido à lei ambiental, este é controlado. O chumbo é encontrado nas indústrias de cimento em até 12 ppm sem afetar a qualidade do produto.

3.7.18.1 Efeitos do Chumbo na Saúde Humana e no Meio Ambiente

O Chumbo é um metal azulado, encontrado naturalmente em pequenas quantidades na crosta da terra, apresenta-se em uma variedade de componentes tais como acetato de chumbo, cloreto de chumbo, cromato de chumbo, nitrato de chumbo, e óxido de chumbo (ATSDR).

A EPA classifica o chumbo no Grupo B2 - Provável Cancerígeno ao Ser Humano. O primeiro efeito ao ser humano por exposição crônica ao chumbo ocorre no sistema nervoso. Sintomas neurológicos têm sido observados em pessoas com níveis de chumbo no sangue de 40 a 60 $\mu\text{g}/\text{dL}$, como, também, condições de retardamento dos nervos em adultos ocorrem a níveis de chumbo no sangue de 30 a 40 $\mu\text{g}/\text{dL}$. As crianças são particularmente sensíveis ao chumbo. Existem evidências de que níveis de chumbo no sangue de 10 a 30 $\mu\text{g}/\text{dL}$ ou até menores podem afetar a audição e o crescimento das crianças. Exposição crônica ao chumbo pode também causar ao ser humano efeitos no sangue, anemia em adultos com níveis de 50 a 80 $\mu\text{g}/\text{dL}$ e em crianças com níveis de 40 a 70 $\mu\text{g}/\text{dL}$. Também são observados efeitos na pressão arterial e função renal (ATSDR).

3.7.19 Rubídio (Rb)

O Rubídio Rb ocorre apenas em traços tanto na matéria-prima do cimento como nos combustíveis, sua concentração no cimento é normalmente de 0,02% ou menos (Blaine *et. al.*, (1965) *apud* Bhatta (1995). Rubídio é esperado na forma estável de sulfatos e cloretos voláteis durante a operação no forno. As concentrações em que aparece são muito pequenas para influenciar a formação do clínquer ou as propriedades do cimento.

3.7.20 Vanádio (V)

O vanádio pode ocorrer em concentração variada nas matérias-primas. Moir *et. al.*, (1992) *apud* Bhatta (1995) afirma que o uso de coque como substituto de 50% de combustível representa uma quantidade de óxido de vanádio inferior a 0,08%.

Como efeito indesejável, o excesso de V_2O_5 no cimento Portland representa aumento da energia requerida na moagem. O vanádio pode também aumentar a expansão dos sulfatos sobre determinadas circunstâncias Blaine *et. al.*, (1966) *apud* Bhatta (1995).

O uso de resíduos implica no aumento de elementos traços como o Vanádio. Porém, o limite máximo deste elemento na composição do clínquer é desconhecido, para que a introdução de resíduos não interfira na qualidade do cimento e na emissões atmosféricas, seu limite foi determinado em até 3mg/kg de clínquer.

3.7.21 Zinco (Zn)

O Zinco é encontrado tanto nas matérias-primas quanto nos combustíveis. Sua concentração é variável e nos pneus sua concentração é a maior, restringindo a porcentagem de introdução de pneus como substituto de combustível primário.

Embora o óxido de zinco possa ser considerado um mineralizador, o limite deste elemento não deve ultrapassar 150 ppm Mantus (1992) *apud* Bhatta (1995).

Diante das restrições operacionais ocasionadas pelos inúmeros elementos conhecidos como traço no processo de fabricação de cimento Portland, as restrições consideradas no modelo de otimização são:

$$40,93 \cdot x_7 + 29440 \cdot x_8 + 20355 \cdot x_{10} \leq 19 \quad (3.33)$$

$$902 \cdot x_7 + 1914 \cdot x_{10} \leq 280 \quad (3.34)$$

$$14,68 \cdot x_7 + 2,29 \cdot x_8 + 4,9 \cdot x_{10} \leq 3 \quad (3.35)$$

$$2,01 \cdot x_8 \leq 0,34 \quad (3.36)$$

$$0,34 \cdot x_8 \leq 23 \quad (3.37)$$

$$49,02 \cdot x_7 + 27,56 \cdot x_8 + 24,03 \cdot x_{10} \leq 20 \quad (3.38)$$

$$10,27 \cdot x_7 + 68,39 \cdot x_8 + 26,2 \cdot x_{10} \leq 500 \quad (3.39)$$

$$20,73 \cdot x_7 + 9,01 \cdot x_8 + 16,8 \cdot x_{10} \leq 70 \quad (3.40)$$

$$22 \cdot x_7 + 23,47 \cdot x_8 + 86,3 \cdot x_{10} \leq 0,01\% \quad (3.41)$$

$$3,92 \cdot x_7 + 1,92 \cdot x_8 + 0,38 \cdot x_{10} \leq 4,0 \quad (3.42)$$

$$118,61 \cdot x_7 + 47,34 \cdot x_8 + 23,95 \cdot x_{10} \leq 1,5 \quad (3.43)$$

$$384,98 \cdot x_7 + 104,37 \cdot x_8 + 1275,71 \cdot x_{10} \leq 150 \quad (3.44)$$

$$29,48 \cdot x_7 + 79,05 \cdot x_8 + 13,87 \cdot x_{10} \leq 31 \quad (3.45)$$

3.8 CALOR DE FORMAÇÃO NA PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

3.8.1 Entalpia de Formação

A entalpia de um composto no estado padrão é a sua entalpia de formação. Essa entalpia é a energia liberada ou absorvida quando o composto é formado. A entalpia de formação é normalmente determinada pela aplicação de procedimentos da termodinâmica estatística usando dados observáveis de espectroscopia.

Para exemplificar o conceito da entalpia de formação veja a reação descrita na Eq. (3.46).



É uma reação exotérmica, ou seja para a formação do dióxido de carbono a mesma temperatura dos seus elementos formadores haverá a liberação de calor. Desta forma a taxa de transferência de calor e as entalpias de entrada e saída se relacionam da seguinte forma.

$$0 = \dot{Q}_{vc} + \dot{m}_C h_C + \dot{m}_{O_2} h_{O_2} - \dot{m}_{CO_2} h_{CO_2} \quad (3.47)$$

onde \dot{m} e h significam respectivamente a vazão mássica e a entalpia. Pela estequiometria da Eq. 3.46, verifica-se que todas as vazões molares são iguais e já que o carbono e o oxigênio são elementos estáveis no estado padrão suas entalpias por mol são nulas. Desta forma temos:

$$h_{CO_2} = \frac{\dot{Q}_{vc}}{\dot{m}_{CO_2}} \quad (3.48)$$

Calor de formação de um composto é a variação de entalpia dos elementos que compõem o composto, ou seja, para conhecer o calor de formação de um dado composto, basta conhecer a variação da entalpia dos elementos que formam o composto e a temperatura em que ele ocorre.

A entalpia de formação dos compostos têm por parâmetros padrões a temperatura em 298 K (que correspondem a 25 °C) e pressão de 1 atm. Nestas condições, variação de entalpia ou cálculo do calor de formação é a energia liberada ou absorvida na síntese, isto é, na formação de um mol do composto químico em estudo adquiridas à partir do cálculo de entalpia das substâncias simples que irão formar o composto.

A variação de entalpia das substâncias compostas é calculada à partir da substância elementar em sua forma estável e na temperatura que se deseja conhecer o calor de formação. O estudo do calor de formação na produção de cimento Portland visa conhecer a quantidade de calor gerado nas faixas de temperaturas em que ocorrem as principais reações que irão dar origem ao clínquer.

De acordo com o tipo de planta de cimenteira, as temperaturas iniciais podem oscilar, isto é, de acordo com o processo de moagem da farinha, estas podem entrar no processo à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) ou à temperatura de 60°C.

As principais reações que devem ocorrer para se ter ao término do processo cimento são a formação de Aluminato tricálcico (C₃A), Ferroaluminato tetracálcico (C₄AF) e os Silicatos Dicálcico (C₂S) e tricálcico (C₃S). Para que os compostos descritos possam formar, as temperaturas do processo devem atingir aproximadamente (1450°C), considerando um sistema operando em condições normais. Quando o sistema recebe substâncias mineralizadoras como parte de matérias-primas, estas reações ocorrem numa temperatura inferior, variando de acordo com a cinética de cada substância envolvida. Estudo como o de Raina e Janakiraman (1998), mostram que a temperatura de formação pode reduzir em até 100°C com o uso de mineralizadores.



Na tabela **19** é apresentada a faixa de temperaturas utilizadas para a realização do cálculo de calor de formação na produção de cimento.

Tabela 19: Temperaturas em que ocorrem as reações dos principais constituintes do Cimento Portland

Temperatura com Fosfogesso (°C)	Temperatura sem Fosfogesso (°C)
60 a 660	60 a 660
660 a 800	660 a 800
800 a 1200	800 a 1200
1200 a 1300	1200 a 1450

Sendo o cálculo realizado com o resíduo fosfogesso, que segundo Kacimi *et. al.*, (2006) é um resíduo com propriedades mineralizadoras, o cálculo foi realizado considerando o uso deste resíduo com temperatura final de 1350°C, uma vez que este por ser mineralizador, consegue aumentar a velocidade de reação das substâncias que entram no forno.

O alto custo de energia, bem como, o elevado consumo de combustível requerido no processo de clínquerização, representa um problema para a indústria cimenteira. Na intenção de diminuir o custo final de produção, o desenvolvimento de novas tecnologias vem sendo realizado pela indústria de cimento. Atualmente, existem várias alternativas de técnicas para se produzir cimento. Dentre as inovações estão os processos de fornos rotativos com pré-calcinadores. Nestes sistemas, as matérias-primas passam em torres de ciclones, que funcionam como separadores e trocadores de calor, já que o pré-calcinador está queimando combustível secundário, favorecendo assim o processo de descarbonatação da matéria-prima, isto é, a reação ocorre na faixa de temperatura entre 800 e 900°C, menor que a máxima temperatura de chama do forno, em torno de 2000°C. Neste processo, o consumo de energia é bem menor do que em outros processos (Szabó et al, 2006). Além de diminuir o consumo de energia, o uso de pré-calcinadores apresenta as seguintes vantagens:

- A combustão que ocorre é em temperatura menor e portanto permite o uso de combustíveis secundários, isto é, com baixo poder calorífico;

- Diminui a emissão de NOx térmico, já que este se forma em temperaturas elevadas.

Neste trabalho não foi considerado um sistema de pré-calcinador, mas sim uma pré-queima na torre de ascensão de um preaquecedor de 4 estágios, pois junto com a introdução de matérias-primas foram introduzidos dois resíduos industriais e o resíduo fosfogesso. Estes resíduos, embora não tenham poder calorífico elevado, liberam calor que contribui para um aumento das reações de descarbonatação do CaCO₃.

Considerando a temperatura em que ocorrem as reações, um estudo da variação de entalpia foi realizado. A entalpia ou calor contido (denominado como H ou ΔH) é a descrição do potencial termodinâmico do sistema. A entalpia pode ser calculada pela seguinte fórmula:

$$\Delta H = AT + B \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + C \cdot 10^5 \cdot T^{-1} + D \quad (3.55)$$

Onde: ΔH é a variação de entalpia; A, B, C e D são os coeficientes tabelados para cada elemento ou composto químico na temperatura que se deseja conhecer a entalpia (Carvalho *et. al.*, 1977); T é a temperatura do processo.

Para a realização dos cálculos de calor de reação de cada substância, cálculos como porcentagem de entrada de matéria-prima, resíduos, combustíveis foram realizados no intuito de se obter a quantidade de cada composto ou elemento químico na unidade de kmol/s. Para se obter estes dados foram adotadas as seguintes condições de produção:

- Forno rotativo de cimento com entrada em via seca;
- Produção de clínquer de 26,62 kg/s;
- Temperatura Inicial de 60°C;
- MS variando entre 2,7 e 3,10
- MA variando entre 1,85 a 3,50
- FSC variando entre 95,7 a 107,8.

Estudos recentes mostram que os cálculos realizados por pesquisadores indicam que na produção de cimento Portland toda a pirita que é introduzida ao sistema proveniente da matéria-prima se transforma em gás e portanto pode ser lançada na atmosfera devido ao excesso nos filtros. Sendo assim, é importante conhecer a quantidade de SO_3 oriunda da matéria-prima e qual a porcentagem deste composto nos resíduos que serão utilizados em conjunto como matéria-prima secundária. Já o enxofre oriundo dos combustíveis, este somente 0,5% é lançado para os filtros. Isto é, 95% é retido na matriz de clínquer.

Capítulo 4

OTIMIZAÇÃO NA PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

4.1 INTRODUÇÃO

Processos de otimização são conhecidos da sociedade há mais de um século. Com o passar dos anos, os avanços tecnológicos permitiram uma evolução nos equipamentos computacionais e então novas técnicas de otimização foram sendo desenvolvidas para melhor atender aos problemas que se desejam serem otimizados.

De um modo geral, a otimização consiste na busca por uma ou várias soluções viáveis que condizem com pontos extremos que se deseja obter, isto é, pontos extremos de um ou mais objetivos. Pesquisadores como Brandt e Marks (1996) definem otimização de forma simples, porém não menos correta, como sendo a melhoria do que já existe de uma forma objetiva, buscando sempre a maior eficiência.

A busca por pontos extremos, como por exemplo, a busca pelo menor custo de produção de cimento, faz com que se busque uma solução ótima do problema e não apenas uma solução dentre as inúmeras existentes. Sendo assim, a busca por soluções ótimas faz com que técnicas de

otimização sejam ferramentas relevantes para soluções de problemas nas diversas áreas do conhecimento científico. Atualmente, técnicas de otimização são imprescindíveis para o desenvolvimento de novos produtos ou melhoramento de técnicas já instaladas na área de engenharia (Vanderplaats, 2005; Castro, 2001; Nash e Sofer, 1996).

Na Engenharia Mecânica, a otimização se apresenta nas mais diversas sub-áreas existentes. Tais técnicas vêm sendo aplicadas em: otimização de poluentes em veículos, otimização do tempo de produção, otimização da linha de transporte, otimização em estruturas mecânicas para verificação de danos, dosagens de materiais em processo de fabricação, modelamento de uma planta de produção analisando suas variáveis e parâmetros envolvidos, sendo que é neste caso que se inclui o presente trabalho (Mandal e Roy, 2006); (Ottoboni *et al.*, 1998); (Carrasco *et al.*, 2005); (Brandt e Marks, 1996). Diante dos avanços nas técnicas de otimização, atualmente a engenharia não sobrevive sem tais técnicas, pois o engenheiro é quem desenvolve a melhor solução para um determinado problema.

Um problema de otimização surge quando se deseja maximizar ou minimizar uma função objetivo ou várias funções objetivos de várias variáveis. Em casos reais, comumente são otimizados sistemas cujo processo impõe restrições. Porém, na teoria, os primeiros problemas de otimização foram solucionados como sendo irrestritos (Vanderplaats, 2005).

Para que a otimização possa otimizar um processo real de modo satisfatório, é necessário conhecer os dados do processo, suas características, suas limitações seja de ordem operacional, econômica ou ambiental. Enfim, para se otimizar algo é necessário conhecer as variáveis que interferem no que se deseja otimizar.

Em determinados processos, as variáveis ou parâmetros envolvidos não podem ser considerados determinísticos devido ao fato de suas próprias origens serem de natureza variável. Neste caso, um estudo estatístico pode ser realizado, com o objetivo de conhecer o impacto da variabilidade que cada variável ou coeficiente oferece na resposta, conhecendo assim sua característica como determinística ou estocástica dentro do problema de otimização.

Como vantagens, a otimização apresenta um menor tempo despendido ao projeto, uma vez que as técnicas permitem simular casos reais. Além de proporcionar o tratamento simultâneo de

uma grande quantidade de variáveis e restrições de naturezas diferentes e conseqüentemente de difícil visualização gráfica.

Assim como todo método conhecido, a otimização apresenta limitações, que podem ser consideradas como sendo suas desvantagens. Dentre as limitações está o grande esforço computacional em situações de numerosas variáveis, que podem gerar funções que convergem lentamente ou até mesmo funções que apresentam muitos mínimos locais, dificultando a obtenção do mínimo global.

Em um processo de modelagem de um problema de otimização cuja função apresenta um único objetivo, obtém-se como resultado uma solução ótima para o problema em questão. Esta técnica é conhecida como “otimização de um único objetivo”. Da mesma forma, existem problemas de otimização nos quais o objetivo é múltiplo, isto é, várias funções-objetivos compõem o objetivo de otimização do problema. Para estes casos, a técnica é conhecida como otimização multi-objetivos, também chamada de multi-critério, multi-performance ou otimização de um vetor de funções (Oliveira, 2005).

Segundo Deb (2002), uma otimização multi-objetivo pode ser transformada em uma otimização de um único objetivo visando-se diminuir a complexidade do problema. Uma função multi-objetivo é transformada em uma de único objetivo através da utilização de parâmetros pré-definidos, formando assim uma função escalar com apenas um objetivo. Exemplo disso são os problemas de otimização multi-objetivos com ponderação de pesos das funções que se deseja otimizar.

As técnicas empregadas na otimização de um simples objetivo também podem ser usadas para otimizar funções multi-objetivo.

Técnicas clássicas de otimização como Programação Linear, Programação não linear e seus diversos métodos são conhecidas pela sociedade científica e ditas confiáveis ainda nos dias de hoje. Entretanto, podem apresentar problemas de robustez relacionada à falta de continuidade das funções a serem otimizadas, funções não convexas, entre outros (Nash e Sofer, 1996).

Problemas de otimização não necessariamente apresentam restrições. Por este motivo, os problemas de otimização podem ser classificados em duas grandes classes: (1): Problemas de Otimização “*com restrições ou restringidos*” e (2): Problemas “*sem restrições*”.

As técnicas de otimização clássicas podem ser classificadas de acordo com as características da função objetivo e das restrições. A otimização clássica, conhecida também por programação Matemática, apresenta as seguintes sub-áreas nas quais os problemas de otimização podem ser classificados:

Programação Linear: Nesta categoria, a função-objetivo e as restrições são funções lineares das variáveis e parâmetros do projeto. Como representante desta modalidade está o método simplex, que consiste em resolver repetidas vezes um sistema de equações lineares, buscando soluções melhores a cada resolução (Nash e Sofer, 1996).

Programação Não-Linear: Para considerar a resolução do problema como sendo não linear, a função objetivo ou pelo menos uma das restrições é uma função não-linear das variáveis de projeto. Dentre as técnicas conhecidas como programação não linear irrestrita, os métodos de Fibonacci, da Seção e Áurea (*Golden Section*) são conhecidos como métodos diretos de otimização de uma variável. Já os métodos Powell, Secante, Newton e Bisseção são conhecidos como métodos por aproximação de polinômios. (Nash e Sofer, 1996).

As técnicas de otimização não linear e irrestrita para problemas multidimensionais, isto é, com mais de uma variável, se dividem em dois grandes grupos: o grupo dos métodos que utilizam derivadas e os que não as utilizam para resolver os problemas de otimização. Os métodos conhecidos por não usarem as derivadas são: Hooke e Jeeves, Powell (direções conjugadas), Nelder-Mead e Rosenbrock. Já os métodos Quase Newton, derivadas de Primeira Ordem, Derivadas de segunda Ordem e o Método de Direções Conjugadas são exemplos de uso das derivadas em métodos de otimização.

Os métodos de otimização não linear e restrita se dividem em três grupos que são: os métodos das Barreiras, das Penalidades e das Direções Viáveis.

Com o passar dos anos, uma nova modalidade surgiu com o intuito de melhor especializar nos problemas a serem resolvidos. A nova modalidade é então conhecida como programação quadrática.

Programação Quadrática: Nesta categoria, a função objetivo pode ser descrita em termos lineares e quadráticos e as restrições são funções lineares das variáveis de projeto.

Na literatura existem muitos métodos de otimização e vários pesquisadores as classificam de modo à melhor agrupá-las para melhor aplicá-las. A Figura 23 apresenta as diversas técnicas clássicas de otimização linear e não linear.

Devido às desvantagens dos métodos convencionais de otimização, métodos heurísticos com busca aleatória controlada por técnicas probabilísticas voltam a ter seu destaque na escolha de um método para otimizar um determinado problema. Tais métodos, conhecidos como computação evolutiva (CE) ou Algoritmos Evolutivos (AEs), são técnicas estocásticas de busca, baseados nos mecanismos da evolução natural da espécie. O conceito básico do algoritmo da Computação Evolucionária pode ser descrito conforme mostra a Figura 24 (Deb, 2002; Coello *et. al.*, 2007).

Diante da fragilidade de métodos convencionais de otimização, métodos evolucionários foram desenvolvidos e permanecem em constante evolução. Dentre as vantagens de se utilizar técnicas evolucionárias podem-se citar:

- No aspecto filosófico, segundo alguns autores, o método de otimização baseado no comportamento da natureza se apresenta como a busca pela perfeição, já que o sistema natural é tido como perfeito.
- Do ponto de vista prático e talvez o mais importante para a busca de soluções para os diversos problemas reais, a vantagem de se utilizar tais métodos é a possibilidade de resolver problemas de modelamentos matemáticos complexos, de uma forma simples e a facilidade de misturas técnicas num único problema. Autores como Waagen *et. al.*, (1992) *apud* Deb (2002) utilizam método clássico com algoritmo evolucionário. Esta técnica é conhecida como Método híbrido (Deb, 2002).

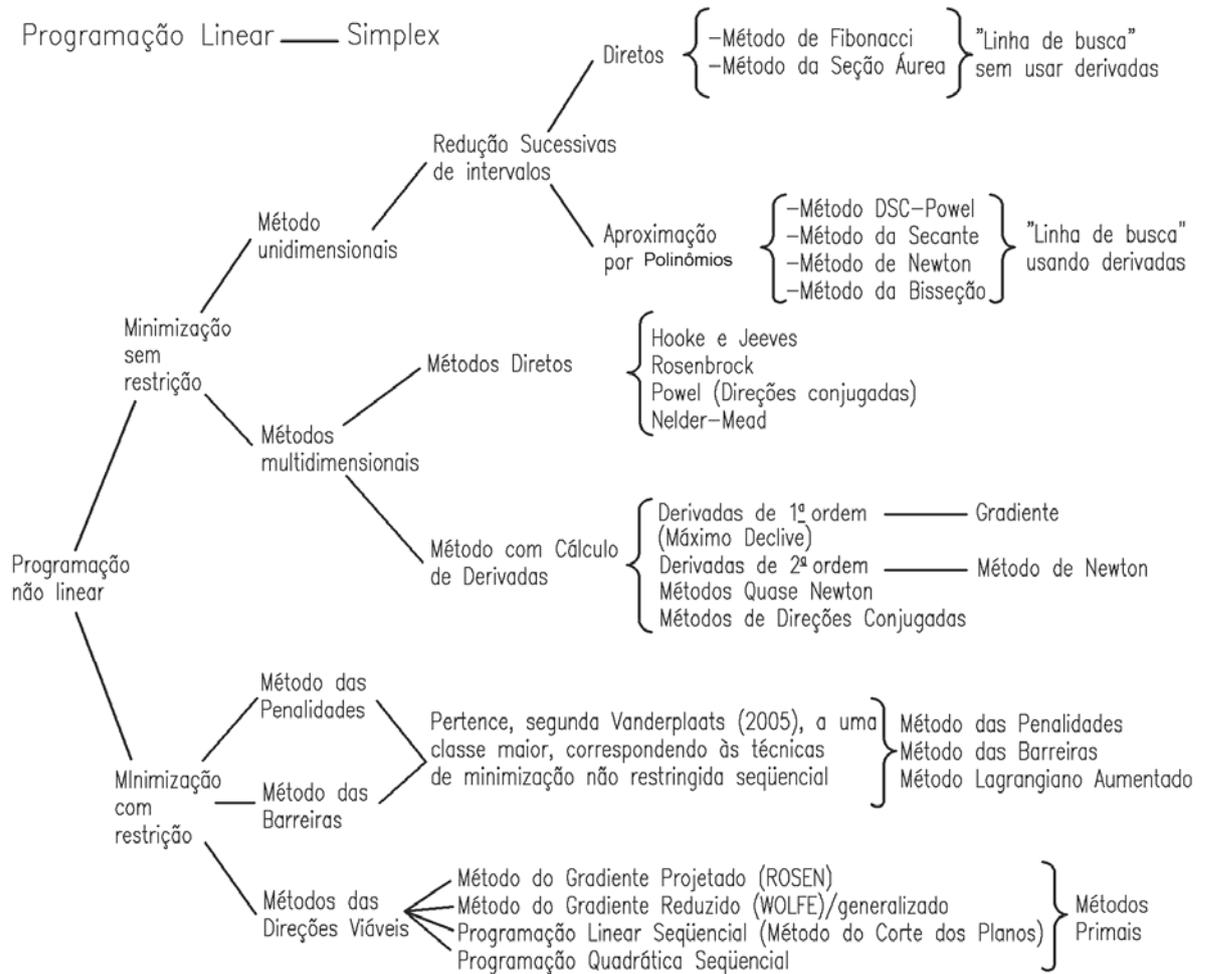


Figura 23: Classificação Geral dos Métodos Clássicos de otimização Adaptado de Castro (2001)

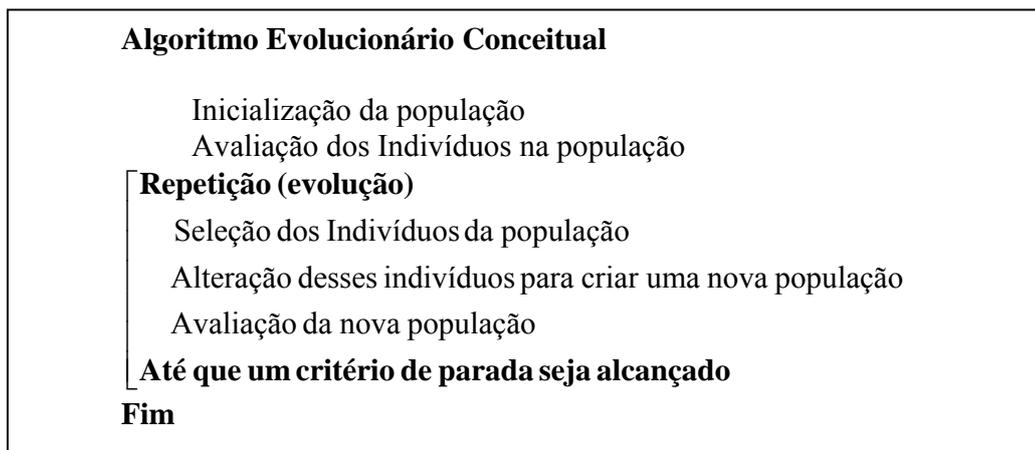


Figura 24: Modelo clássico de Algoritmo Evolutivo

Com as evoluções das técnicas de Computação Evolucionária, vários métodos ou sub-áreas foram criados. Os métodos mais conhecidos de Computação Evolucionária são:

- ❖ Algoritmos Genéticos;
- ❖ Estratégias Evolucionárias;
- ❖ Programação Evolucionária;
- ❖ Evolução Diferencial;
- ❖ Programação Genética;
- ❖ Programação baseada na Teoria de Enxames ou Coletivos.

Entre os métodos evolucionários descritos anteriormente, o mais conhecido é o Algoritmos Genéticos (AGs). Segundo os autores Chen e Hsu (2006), este algoritmo surgiu em 1960, desenvolvido por Holland, porém, foi reconhecido pela sociedade a partir de 1980. Os algoritmos genéticos funcionam com populações de indivíduos representados por cromossomos, os quais, durante o processo de evolução da população, sofrem o processo de seleção e reprodução. Ainda na evolução são aplicados operadores de recombinação e mutação que permitem imitar o processo natural da genética na espécie.

Maiores detalhes sobre o método algoritmo genético serão descritos posteriormente no subtítulo deste capítulo.

Estratégia Evolucionária (do inglês *Evolution Strategies* - ES) é resultado das pesquisa de Biernert, Rechenberg e Schwefel. Sua principal diferença dos algoritmos genéticos é que ele não usa o operador de cruzamento, no entanto é parecido com o Algoritmo Genético inicial contendo apenas os operadores de seleção e reprodução.

Programação Evolucionária (PE) é um algoritmo evolucionário baseado na mutação ou reprodução. Segundo Vanderplaats (2005), este método foi desenvolvido por Larry Fogel em 1962 e aplicado em otimização de parâmetros reais por seu filho David Fogel em 1988. A metodologia é similar ao algoritmo de estratégia de evolução, pois ambos utilizam a mutação ou variância ou distribuição normal em cada variável de decisão.

O método Evolução Diferencial (ED) segundo Price e Storn (1996), difere na busca de resultados tanto da técnica de algoritmo genético quanto da técnica de programação evolucionária. Segundo os autores, sua maior vantagem é a rapidez na convergência de resultados e facilidade de implementação.

Programação Genética é a geração de algoritmo para desenvolver programas de computador análogo com muitos dos mecanismos utilizados pela evolução biológica natural, com a finalidade de resolver problemas diversos. A apresentação deste método foi apresentada por Koza (1992) e (1994) *Apud* Deb, (2002), porém, estudos anteriores à Koza já demonstravam a intenção de implementar a geração automática de programas computacionais.

Na natureza, inúmeras espécies de insetos se beneficiam da sociabilidade. Dentre as vantagens de se viver em sociedade pode-se descrever a facilidade de obter alimentos, inibir a ação de predadores, facilidade no acasalamento e divisão das tarefas entre o grupo (Bonabeau et al., 1999). Baseado no comportamento dos insetos que vivem em grupos, ferramentas computacionais foram desenvolvidas. O conceito de enxame ou (coletivo) foi desenvolvido na década de 80. Embora seja um conceito que induz o pensamento em enxame de abelhas, o conceito de enxame é mais abrangente, pois representa o comportamento de qualquer conjunto de seres capazes de interagir, mantendo uma forma estruturada na convivência social. Dentre os insetos capazes de viver nestas condições estão os pássaros em revoada, uma colônia de formigas, uma colônia de cupins, as abelhas e as vespas. Assim como os algoritmos genéticos, os métodos de enxames são simples e de fácil implementação (Vanderplaats, 2005).

Além dos métodos evolucionários de otimização descritos, existem na literatura muitos outros, porém, sua utilização não é tão expressiva quanto aos demais. Estes métodos são: Otimização de enxame de partículas (*particle swarm optimization*), *Tabu Search*, *Scatter Search* e outros (Coello Coello et al., 2007).

Os métodos evolucionários surgiram como opção para solucionar problemas de otimização de um simples objetivo que os métodos clássicos se mostravam deficientes. Porém, atualmente são utilizados para solucionar problemas de otimização multi-objetivos. Segundo Coello Coello et al., (2007), o uso de algoritmos evolucionários para a solução de multi-objetivos foi

implementado por Rosenberg em sua tese, no ano de 1967, porém, o primeiro algoritmo de Multi-objetivos utilizando algoritmos evolucionários foi creditado a David Schaffer em 1984.

4.2 PROBLEMA GERAL DE OTIMIZAÇÃO

Em geral, um problema de otimização consiste em minimizar ou maximizar uma ou mais funções-objetivo, que em quase sua totalidade são sujeitas a restrições do tipo igualdade, desigualdade e restrições laterais.

Tanto as funções-objetivo quanto as funções de restrição podem ser lineares ou não-lineares em relação às variáveis do projeto, implícitas ou explícitas, e calculadas por técnicas analíticas ou numéricas (Nash e Sofer, 1996).

Num problema de otimização, muitos conceitos são empregados. Para melhor compreender, algumas definições, um exemplo clássico de otimização é apresentado.

Seja o problema abaixo um problema clássico de otimização:

$$\text{Max. ou Min. } f(x_1, x_2, \dots, x_n) \text{ (função objetivo)}$$

sujeito a funções de restrição:

$$\begin{aligned} g_j(\mathbf{x}) &\geq 0 \quad j = 1, 2, \dots, J && \left\{ \begin{array}{l} \text{restrições de} \\ \text{comportamento} \end{array} \right\} \\ h_k(\mathbf{x}) &= 0 \quad k = 1, 2, \dots, K && \\ x_i^{(L)} &\leq x_i \leq x_i^{(U)} \quad i = 1, 2, \dots, N && \left\{ \begin{array}{l} \text{restrições laterais} \\ \text{nas variáveis} \\ \text{de projeto } x_i \end{array} \right\} \end{aligned}$$

Para melhor compreender os termos empregados em um problema de otimização, à seguir são descritos os termos mais comuns:

Variável de Projeto: São aquelas que se alteram durante o processo de otimização. Elas podem ser contínuas (reais), inteiras ou discretas (valores compreendidos dentro de um certo conjunto fixo). Do ponto de vista físico, as variáveis de projeto podem representar as informações inerentes ao problema a ser otimizado. Para o caso do cimento, as variáveis podem ser:

- Custo das matérias-primas convencionais e alternativas;
- Custo de combustíveis convencionais e alternativos;
- Custo de mineralizadores;
- Custo de energia elétrica;
- Limites de operação na indústria de cimento Portland;
- Máxima mistura de resíduos- “*blending*”.

Restrições: As restrições de um problema de otimização são funções de igualdade ou desigualdade que limitam situações indesejáveis ao problema que se deseja ser otimizado.

As restrições podem ser do tipo:

Restrições Laterais: São restrições que atuam diretamente sobre as variáveis de projeto, limitando seus valores;

Restrições de Comportamento: Condições desejáveis no problema de otimização.

Espaço de Busca ou Região Viável: É o conjunto, espaço ou região que compreende as soluções possíveis ou viáveis do problema a ser otimizado.

Função Objetivo ou de Avaliação: É a função que se quer otimizar. Ela pode ser de uma ou mais variáveis, sendo estas duas opções classificadas como otimização *unidimensional* e *multidimensional* respectivamente.

Ponto Ótimo: É o ponto caracterizado pelo vetor: $x^* = (x_1, x_2, \dots, x_n)$, formado pelas variáveis de projeto que extremizam a função objetivo e satisfazem as restrições.

Valor Ótimo: É o valor da função objetivo $f(x^*)$ no ponto ótimo.

Solução Ótima: É o par formado pelo ponto ótimo e valor ótimo $[x^*, f(x^*)]$. A solução ótima pode ser:

- local : quando o valor ótimo é localizado (vizinhança);
- global: quando o valor ótimo é global na região viável, isto é, quando o ótimo é o melhor dos ótimos locais;
- restringida: quando atende todas as restrições;
- não-restringida: quando não atende a alguma das restrições.

Dentre as técnicas de otimização desenvolvidas ao longo dos anos, a otimização linear não pode ser considerada como uma técnica válida para otimizar a produção de cimento Portland, pois a função objetivo custo de produção não pode ser representada por uma função linear, devido ao custo de energia elétrica (Tokyay, 1999).

Técnicas de otimização irrestrita poderiam até mesmo ser testadas, porém á critério de produção de cimento, esta não seria uma técnica adequada, uma vez que a produção de cimento Portland produz clínquer desde que preservadas as restrições de composição de matéria-prima, quantidade e qualidade de combustíveis bem como controle dos módulos de Sílica e Alumina.

Sendo assim, técnicas de otimização restrita de busca local e global, podem ser testadas na produção de cimento Portland.

Dentre as técnicas de otimização global, um dos métodos para um único objetivo conhecido, porém pouco explorado pela comunidade científica é a Otimização Global de busca Controlada (CRS). A técnica desenvolvida por Price (1977) derivou as versões posteriores do algoritmo CRS.

4.3 OTIMIZAÇÃO ESTOCÁSTICA

Praticamente todos os problemas reais que se pretende otimizar nos dias atuais possuem incertezas, ou melhor, possuem variações em suas variáveis e parâmetros. Sistemas que envolvem a ação do homem com a integração da informática e aliado a condições naturais são modificados rapidamente, o que aumenta a incerteza de um resultado final satisfatório de otimização. Até sistemas cujas condições são determinísticas podem ser complexos e difíceis de se obter resultados confiáveis. Neste contexto, a otimização estocástica, também conhecida por otimização sob incertezas, busca modelar um problema incluindo as mesmas, contidas no mesmo através de distribuição de probabilidade conhecida (Pagnoncelli, 2006).

Sendo assim, segundo Pagnoncelli (2006), a otimização estocástica é uma junção de conceitos de otimização determinística com teorias de probabilidade e estatística. Em resumo, programação estocástica pode ser entendida como a extensão de modelos de programação linear ou não linear para modelos nos quais não se conhecem os coeficientes, e que para tanto são utilizadas representações probabilísticas (Nemhauser *et. al.*, 1991).

A programação matemática teve seu início por volta de 1950 e foi desenvolvida por Dantzig, Beale e Tinter e é considerada uma programação estocástica simples (Nemhauser *et al.*, 1991).

A otimização estocástica permite obter uma solução que seja satisfatória para todas as variações das variáveis aleatórias pertinentes ao problema.

A otimização estocástica vem gradualmente ganhando espaço no meio científico e diversificando as áreas de suas aplicações devido à flexibilidade de modelar um problema real, incluindo o risco ou a incerteza que o problema possui, e resolvê-lo de forma rápida. Os processos estocásticos, por trabalharem com regras de probabilidade têm menores chances de convergirem para mínimos locais quando comparados com os métodos determinísticos (Ávila *et. al.*, 2003).

Um processo estocástico pode ser resolvido por métodos de otimização mono ou multi-objetivos. A noção de processo estocástico é útil para descrever o comportamento de um sistema na sua evolução com o tempo. A busca pelo ótimo é realizada através de regras de probabilidade, trabalhando de forma “aleatória-orientada”.

A inclusão de variáveis aleatórias inerentes ao problema numa modelagem implica em uma série de dificuldades ao problema de otimização. A incerteza leva a ter prudência na modelagem do problema mas, por outro lado, permite analisar o sistema de forma real. Estes fatores são significantes numa modelagem estocástica e, portanto, dependendo das condições do problema, as incertezas podem ser introduzidas de forma variada na modelagem.

Quando as incertezas são consideradas uma segurança do problema, então são introduzidas como restrições ou penalidades, de acordo com o tipo de algoritmo que se aplica para otimizar o sistema.

Dentre os programas de otimização estocástica com recurso destaca-se o modelo de recurso de dois estágios. Este modelo, de modo geral, permite que se faça uma escolha inicial (primeiro estágio) antes de se conhecer o valor dos parâmetros incertos. Com o conhecimento dos valores iniciais ou de primeiro estágio, o agente de decisão faz novas escolhas (segundo estágio) para corrigir possíveis efeitos negativos devido à escolha do primeiro estágio.

Evoluindo o método de recurso de dois estágios, Harrison (2007) desenvolveu uma programação Bayesiana para controlar a qualidade da água. Segundo o autor, o método usa programação estocástica com recurso de dois estágios com consideração simultânea de estocasticidade, isto é, considerando parâmetros e incertezas do modelo e considerações dinâmicas como irreversibilidade.

Entretanto, segundo Bortolossi e Pagnoncelli (2006), um problema de otimização estocástica pode se tornar um problema de otimização determinística de grande porte, incapaz de ser resolvido nos dias de hoje mesmo com toda tecnologia computacional disponível. Para resolver casos desta espécie, atualmente vem sendo desenvolvidos algoritmos que se aproximem da solução para estes tipos de problemas. Estes algoritmos diferem dos demais por suporem que

existe a possibilidade de sortear no computador números de forma aleatória de uma dada distribuição. Os algoritmos mais investigados são:

- A aproximação pela média amostral, que é considerado um método de amostragem exterior, ou seja, ele possui uma amostra e em seguida resolve o problema.
- A decomposição estocástica, na qual a amostragem é interior, isto é, a amostragem surge durante a execução do algoritmo.

A fabricação de cimento envolve muitas variáveis e a maioria delas não pode ser considerada, a priori, como determinísticas devido à sua própria natureza. Matérias-primas como calcário, argila, areia e minério de ferro podem constituir composição química diferente de acordo com o local onde se encontram, sua formação geológica bem como as condições climáticas da região. Sendo assim, de acordo com cada região e de acordo com o tempo de exploração das jazidas, as matérias-primas podem apresentar diferentes composições e portanto, devem ser consideradas estocásticas, pois podem representar significância na resposta do problema de otimização. Para modelar o problema de modo a representar a realidade de uma indústria de cimento, a aplicação da otimização estocástica será realizada.

4.4 OTIMIZAÇÃO MULTI-OBJETIVOS

A maioria dos problemas reais é composta por inúmeros objetivos. Muitos deles são conflitantes entre si, isto é, para atender a um objetivo, é necessário sacrificar ou deteriorar outros. A otimização multi-objetivos, como o próprio nome sugere, é uma técnica de otimização que busca soluções ótimas respeitando cada função-objetivo do problema em questão. A busca por pontos ótimos em um determinado conjunto de variáveis aleatórias $[x_t]$ representa um sistema estocástico. O índice t indica que tais variáveis pertencem a um conjunto T (Konak *et. al.*, 2006).

Segundo Chen e Hsu (2006), a principal diferença entre otimização de um único objetivo e a otimização multi-objetivos é que na otimização multi-objetivos a solução ótima não é única. Existem finitas ou infinitas soluções ótimas num problema deste tipo.

Segundo Iranzo *et al.*(2009), as técnicas de otimização multi-objetivos oferecem vantagens sobre as técnicas de otimização mono-objetivos porque elas podem prover inúmeras soluções diferentes para os objetivos, facilitando ao projetista escolher a melhor solução de acordo com os interesses de projeto.

Um exemplo típico de otimização multi-objetivo é o problema que se pretende estudar neste trabalho. Dentre as inúmeras condições de restrições impostas na produção de cimento Portland está a necessidade de introduzir a maior quantidade de resíduos no forno, visando diminuir custos de produção através da redução no consumo de combustíveis primários. Entretanto, a introdução de resíduos pode gerar grande quantidade de compostos inorgânicos que são indesejáveis ao sistema, devido ao problema de volatilização destes compostos na atmosfera ou problemas de alteração das propriedades do produto devido à introdução de determinados compostos. Além do processo de introdução de resíduos, devido às variáveis de projeto serem consideradas de natureza estocástica, sua variação interfere de forma considerável na resposta do processo otimizado. Sendo assim, outro objetivo a ser investigado é a minimização da variabilidade das variáveis de custo.

Portanto, para este trabalho, uma solução ótima será obter uma quantidade de resíduo na qual a quantidade de compostos inorgânicos esteja dentro das possibilidades do sistema de assimilar estes novos constituintes, reduzindo o custo de produção já que a introdução de resíduo permite a redução do consumo de combustíveis primários e também a minimização da variabilidade da resposta quando se altera uma variável de custo da produção de cimento Portland.

Problemas de otimização multi-objetivos são, em geral, associados ao conceito de Fronteira ou Frente de Pareto (Deb, 2002). Segundo Iranzo *et al.*(2009), cada par de soluções que se apresenta sobre uma curva de soluções são conhecidas como soluções ótimas de Pareto e a curva gerada por tais pontos é conhecida como Frente de Pareto.

Nenhum ponto é melhor que outro numa Frente de Pareto, porém entre as soluções ótimas podem-se obter soluções dominadas e soluções dominantes.

A solução ótima encontrada não prejudicará nenhum dos demais objetivos. Segundo autores como Chen e Hsu (2006), Ávila *et al.*, (2003); Deb (2002) e Leung e Wang (2000), este é então o conceito de “Ótimo de Pareto”. Farina e Amato (2004) afirmam mais do que isto: segundo eles, nos 20 anos de história da otimização clássica multi-objetivos, pode-se concluir que todos os algoritmos buscam a convergência numa solução ótima de Pareto. Tal fato é devido à maioria das aplicações serem na área de engenharia, em que o número de objetivos não é tão grande, porém, podem ser complexos e consumir tempo computacional considerável.

Dominância em Pareto é quando uma solução é melhor que a outra quando comparada em todos os objetivos, isto é, a solução prevalece sobre a outra porque oferece melhor resultado quando analisada em cada objetivo e em conjunto. Assim, da mesma forma que existe uma solução que domina, a solução que apresenta o pior resultado de objetivos é dita dominada pela função cujo resultado é melhor.

Quando se tem soluções ótimas que oferecem resultados melhores em objetivos diferentes (Para o objetivo A, a solução P1 ofereceu melhor resultado e a solução P2 ofereceu melhor resultado para o objetivo B). Diante destas condições não se pode afirmar que uma solução é melhor que a outra, isto é, uma solução não é dominante sobre a outra. Quando isto ocorre, as soluções são ditas não dominadas. Um exemplo de soluções ótimas e não ótimas bem como a frente de Pareto é demonstrada na Figura 25.

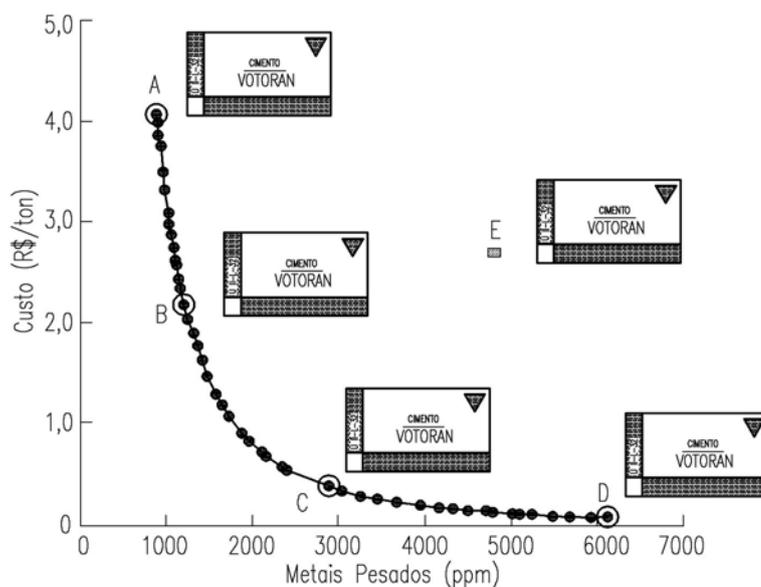


Figura 25: Soluções dominadas e não dominadas e Frente de Pareto

Segundo Coello Coello *et al.* (2007), o conceito de ótimo foi primeiramente proposto por Francis Ysidro Edgeworth posteriormente generalizado por Vilfredo Pareto e ainda hoje é um conceito muito difundido pelos métodos de otimização multi-objetivos. Ainda segundo o autor, o termo Ótimo de Edgeworth – Pareto foi utilizado por alguns autores, porém, nos dias atuais, é aceitável o termo “Ótimo de Pareto”. Matematicamente, a forma de representar sua definição é:

Um ponto $x_{qualquer}$ a x é ótimo de Pareto para todo $x \in x$.

$$f_i(x) \geq f_i(x_{qualquer}) \text{ para todo } i \in 1 = [1,2,3\dots k] \quad (4.1)$$

ou existe pelo menos um $i \in l$, tal que:

$$f_i(x) > f_i(x_{qualquer}) \text{ para no mínimo um } i \in 1. \quad (4.2)$$

Na otimização com multi-objetivos existem duas vertentes para o tratamento do problema a ser otimizado, que são através dos métodos clássicos ou dos métodos Evolucionários.

Durante as últimas décadas, muitos métodos tem sido sugeridos por pesquisadores, e de acordo com o algoritmo desenvolvidos têm-se buscado classificá-los (Deb, 2002).

Segundo Deb (2002) *apud* Cohon (1985), os métodos clássicos podem ser divididos em:

- Métodos generalizados;
- Métodos de tomadas de decisão.

Os mais conhecidos dos métodos clássicos são:

- Ponderação de Pesos
- Método do Critério Global
- Método por Metas
- Método Lexigráfico
- Método Hierárquico

- Quando são conhecidas as prioridades ou pesos dos objetivos, então a otimização multi-objetivo encontra a solução ótima mediante tais informações concedidas. Os Métodos Programação objetiva, Recozimento Simulado e alguns métodos evolucionários que combinam diversas funções dentro de uma única função são exemplos de métodos que podem ser utilizados para este tipo de tratamento do problema. Tais problemas esbarram na dificuldade de se conhecer as prioridades ou pesos dos objetivos.
- Outra vertente para o tratamento de um problema multi-objetivo é solucionar o problema sem nenhuma informação adicional, encontrando um conjunto de soluções ótimas de Pareto para, posteriormente, escolher uma solução que satisfaça os objetivos pessoais. Como exemplo de método que aborda o problema desta forma são os métodos evolucionários.

Técnicas clássicas de otimização multi-objetivos, como o método dos objetivos ponderados, método do critério global, método hierárquico, método da negociação, método da programação de metas e método baseado em ótimo min-max, podem ser utilizados e atualmente são aplicados em vários ramos científicos (Rao, 1996).

No método da ponderação dos objetivos, o problema de otimização multi-critério é substituído por uma otimização escalar de objetivos através de uma única função.

O método hierárquico, criado por Walz em 1967, considera que os critérios podem ser ordenados em termos de importância. Conservando a ordem de importância dos critérios, cada função objetivo é minimizada separadamente, adicionando em cada minimização uma nova restrição que é descrita por uma nova função objetivo limitada por acréscimo (ξ_{hi}) ou decréscimo previamente adotado.

Um método pode ser considerado de negociação quando a troca do valor de uma função por outro valor da função é realizada para obter o próximo passo na busca da solução.

Para o método do critério global, a solução ótima é um vetor de variáveis de decisão que minimiza um objetivo global.

No método da programação de metas, a exigência é a de que o pesquisador especifique metas para cada objetivo que se deseja atingir. O conceito principal do método é encontrar uma solução que atinja as metas pré-definidas para cada uma das funções-objetivo.

Por fim, dentro das técnicas clássicas de otimização multi-objetivos citadas, a técnica “ótimo *min-max*” compara os desvios relativos obtidos de cada função objetivo com o vetor dado pela solução ideal.

Como contribuição, Oliveira (2005) faz uma comparação entre estes métodos em diversos problemas de engenharia mecânica.

Como na maioria dos problemas reais, não se tem informações sobre os multi-objetivos. Geralmente, os problemas são solucionados através das soluções ótimas de Pareto (Dias, 2000).

Uma das técnicas que se aplica são as várias modificações do algoritmo genético, que foi gerado baseado no conceito de Charles Darwin sobre a seleção natural das espécies.

As modificações dos algoritmos genéticos são: *Vector Evaluated Genetic Algorithm* – VEGA, *Multiple Objective Genetic Algorithm* – MOGA, *Niched Pareto Genetic Algorithm* – NPGA, *Non Sorting Genetic Algorithm* – NSGA, *Strenght Pareto Evolutionary Algorithm* – SPEA e outros.

No site do pesquisador Coello Coello, são listadas mais de 2000 referências sobre os diversos algoritmos para otimizar multi-objetivos.

Um problema de otimização multi-objetivo pode ser descrito da seguinte forma:

$$y = f(x) = (f_1(x), f_2(x), \dots, f_n(x)) \quad (4.3)$$

Sujeito a:

$$x = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \in X \quad (4.4)$$

$$y = (y_1, y_2, y_3, \dots, y_n) \in Y \quad (4.5)$$

Em que:

y = vetor objetivo;

f_i = Funções objetivo

x = Vetor de decisão;

x_i = Variáveis de decisão.

As soluções geradas pelo modelo das Eq. (4.3), (4.4) e (4.5) são conhecidas como Ótimo de Pareto (Deb, 2002).

Com a evolução computacional, processos estocásticos otimizados com multi-objetivos foram privilegiados com os métodos de otimização que utilizam algoritmos evolucionários. Os métodos evolucionários mais conhecidos são:

Algoritmo Genético (*Genetic Algorithm* - GA): Dentre as técnicas evolucionárias conhecidas e utilizadas, o algoritmo genético é o mais popular. O conceito foi desenvolvido por John Holland em 1962, porém ficou conhecido na década de 1980. Na última década, os algoritmos genéticos - AG têm sido extensivamente utilizados como ferramentas de otimização em vários problemas nas áreas de ciências, comércio e engenharia (Deb, 2002). Ao contrário de muitas técnicas de otimização clássica, o AG é motivado pelo princípio da genética e da seleção natural.

Estratégias Evolucionárias (*Evolutionary Strategies*): Segundo Chen e Hsu, (2006) esta técnica foi introduzida por Rechenberg e é similar à técnica Algoritmo genético. Esta técnica opera com cromossomos na forma de vetores de números reais e originam da proporção (1+1), isto é, cada progenitor gera um único herdeiro em cada geração. Se o herdeiro gerado for melhor que o seu progenitor, então ele assume o seu lugar. Atualmente, estas estratégias foram extendidas para as proporções (m+1) e (m+n), além de terem tido estratégias de recombinações introduzidas no seu processo evolutivo. Por apresentar boa performance em otimização simples, raramente é empregada em otimização de multi-objetivos. O uso desta técnica é muito comum em aplicações na área de engenharia civil (Castro, 2001).

Recozimento Simulado (*Simulated Annealing*): Para alguns pesquisadores, a técnica recozimento simulado não representa uma técnica de inteligência computacional como a computação evolucionária, redes neurais ou lógica fuzzy, mas sim, uma técnica intermediária. Seu conceito se baseia na analogia da termodinâmica, mais precisamente no comportamento dos líquidos que se esfriam e posteriormente se cristalizam ou no processo de recozimento de metais.

4.5 TÉCNICAS DE OTIMIZAÇÃO APLICADAS NO TRABALHO

4.5.1- Programação Seqüencial Quadrática

O método de programação seqüencial quadrática pode ser utilizado com êxito quando se tem por objetivo otimizar problemas com restrições não lineares. O método tem como foco principal obter uma direção de busca para a solução de um problema quadrático. Isto implica em um problema de função-objetivo quadrático com restrições lineares. Este método se assemelha ao método de Newton para minimização irrestrita (Nash e Sofer, 1996). A busca pela direção de busca tem por finalidade obter a convergência com maior rapidez. A adaptação do método pode ser visualizada graficamente nas Figuras 26 e 27.

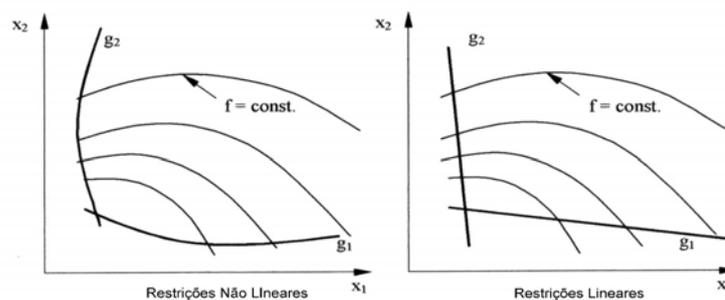


Figura 26: Problemas de otimização com restrições (g_1 e g_2) não lineares e lineares

Fonte: Carpio, 2005, *apud* .Nash e Sofer (1996).

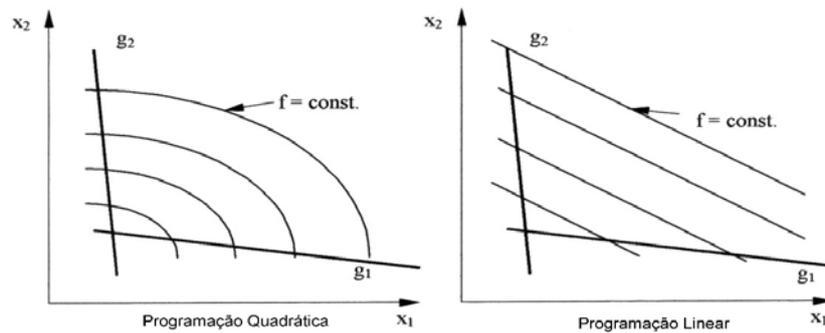


Figura 27: Problemas de otimização com função-objetivo quadrática e restrições lineares e problemas de otimização com função-objetivo linear e restrições lineares.

Fonte: Carpio, (2005) *apud* .Nash e Sofer (1996).

Embora o método tenha se apresentado satisfatório para resolver a otimização mono-objetivo na produção de cimento Portland, com a introdução de resíduos ao processo e até mesmo o aumento do número de variáveis a serem consideradas no processo de otimização, o método não apresentou resultados satisfatórios.

Para verificar, foi utilizado no mesmo método o resultado obtido em outro método de otimização como ponto inicial ao processo, mas ainda assim, o método não apresentou o resultado esperado.

Desta forma, o método foi abandonado neste trabalho e para testar a aplicabilidade do método na produção de cimento Portland, o método de busca aleatória controlada foi utilizado. A escolha pelo método foi devido a este não ter sido aplicado numa modelagem de produção de cimento Portland.

4.5.2 Algoritmo de Busca Global Controlada

Algoritmos de busca aleatória controlada são ideais para pesquisar minimizadores globais de uma função real, conhecidas como função objetivo, $f: R^n \rightarrow R$ definida por um espaço $S = \{x \in R^n : x_j^L \leq x_j \leq x_j^U, j = 1, \dots, n\}$ onde x_j^L e x_j^U são os limites inferiores superiores para as coordenadas de x .

Um ponto é dito ótimo global de f se $f(x^*) \leq f(x)$. Além das restrições laterais usadas na definição de S , outros tipos de restrição poderiam, em princípio, ser impostos por meio de esquemas de penalidade sobre a função objetivo ou qualquer outra técnica de tratamento de restrições.

Em sua primeira versão, Price (1977) propõe um algoritmo que é o aprimoramento de métodos simples de busca aleatória em que o ponto de menor valor da função custo fica retido em cada iteração.

Semelhante às técnicas do Algoritmo Genético e Evolução Diferencial, o algoritmo CRS utiliza uma população inicial P de N pontos distribuídos aleatoriamente sobre S . No CRS o tamanho da população é mantido Ali *et al.*, (1997) *apud* Moino (2006) e somente um único ponto da população é substituído por um ponto melhor, diferenciando dos métodos AG e ED.

Segundo Ali *et al.*, (1997) *apud* Moino (2006), o algoritmo de busca aleatória global pode ser descrito pelos seguintes passos:

1º passo: Gerar aleatoriamente uma população inicial P de N pontos em S : $P = \{\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N\}$. Calcular os valores da função nesses pontos de um modo indexado. Determinar o pior ponto, \mathbf{h} , e o melhor ponto, \mathbf{l} , i.e., aqueles pontos em P com o maior e o menor valor da função, $f_{\mathbf{h}}$ e $f_{\mathbf{l}}$, respectivamente. Se um critério de parada já for atendido, parar (por exemplo, parar se $f_{\mathbf{h}} - f_{\mathbf{l}} < \varepsilon$, onde ε é uma tolerância especificada). Se não, continuar.

2º Passo: Gerar um ponto tentativa \mathbf{p} para substituir o pior ponto, \mathbf{h} .

3º Passo: Se \mathbf{p} for inviável ($\mathbf{p} \notin S$), ir ao passo 2 (ou, tornar \mathbf{p} viável e continuar).

4º Passo: Avaliar $f_{\mathbf{p}} = f(\mathbf{p})$. Se \mathbf{p} for insatisfatório ($f_{\mathbf{p}} \geq f_{\mathbf{h}}$), ir ao passo 2.

5º Passo: Atualizar o conjunto P substituindo o pior ponto atual pelo ponto tentativa: ($P \leftarrow P \cup \{\mathbf{p}\} / \{\mathbf{h}\}$). Encontrar \mathbf{h} e $f_{\mathbf{h}}$ na nova população P . Se $f_{\mathbf{p}} < f_{\mathbf{l}}$, estabelecer $\mathbf{p}, f_{\mathbf{p}}$ como os novos $\mathbf{l}, f_{\mathbf{l}}$, respectivamente.

6º Passo: Se um critério de parada for atendido, parar; se não, ir ao passo 2.

A diferença entre as versões existentes do CRS está no modo de geração do ponto tentativa (2º Passo) e no acesso opcional a uma fase de busca local sempre que o melhor ponto for o mais novo na população (quando $f_p < f_l$ no 5º Passo).

Para a população, Ali *et al.* (1997) sugerem que seja $N = 10(n + 1)$.

O algoritmo CRS foi sendo modificado no intuito de suprir determinadas deficiências para convergir.

Dentre as modificações, Ali *et al.*, (1997), relatam em seu artigo as alterações do algoritmo bem como a ordem cronológica.

O primeiro é o CRSI, que foi desenvolvido por Price (1977), no qual está descrito anteriormente. O CRS2 e o CRS3, ambos modificados por Price (1983 e 1987), realizam alterações na geração do ponto tentativa e a introdução de uma busca local respectivamente. O CRS4 é a modificação de CRS2 pela inclusão de busca local aleatória. O CRS5 faz uma busca local baseada em gradientes e por último, o CRS6, que na busca local baseada na distribuição β é mantida e a fase global passa a utilizar uma interpolação quadrática.

Pela interpolação quadrática, três pontos da população são tomados sendo um deles o melhor (r_1), de forma aleatoria (r_2) (r_3). Os valores respectivos da função objetivo são $f_1 = f(\mathbf{r}_1)$, $f_2 = f(\mathbf{r}_2)$ e $f_3 = f(\mathbf{r}_3)$. Variando j de 1 a n , constroem-se interpolações quadráticas usando as correspondentes coordenadas j daqueles três pontos, $r_{1j} = l_j$, r_{2j} e r_{3j} . A coordenada p_j do ponto tentativa é igualada ao ponto *extremo* da interpolação quadrática.

No método CRS6 não se pode garantir que o extremo da interpolação quadrática é sempre um mínimo, situações de máximo podem ocorrer. Também no método CRS6 as regiões de busca cobertas pelas interpolações quadráticas em torno do melhor ponto não possuem necessariamente a mesma potencialidade de fornecer pontos melhores. Devido às considerações descritas anteriormente, no intuito de melhorar os resultados apresentados pelo algoritmo, Manzanares *et al.*, (2008) desenvolveram uma versão dominada do CRS, denominada CRS-VBR. Esta versão faz o uso seletivo das interpolações quadráticas do CRS6, leva em conta a variabilidade da

função em torno do melhor ponto da população atual e elimina as buscas locais baseadas na distribuição β de probabilidade.

Segundo Moino (2006), as particularidades do CRS-VBR referem-se apenas à geração do ponto tentativa no passo 2 do CRS básico. Um valor médio da função, f_g , e uma medida de variabilidade local, α , são calculados da seguinte maneira:

$$f_g = \frac{1}{2}(f_2 + f_3) \quad (4.6)$$

$$\alpha = \frac{f_g - f_l}{f_h - f_l} \quad (4.7)$$

onde f_h representa o valor da função no pior ponto da população atual.

O algoritmo proposto para determinar cada coordenada p_i do ponto tentativa pode ser descrito da seguinte maneira:

1. Fazer um teste de mal-condicionamento da interpolação quadrática entre r_{1i} , r_{2i} e r_{3i} . Se ela for considerada mal-condicionada, *então*, avaliar o valor de p_i aleatoriamente no intervalo viável correspondente, $x_i^L \leq x \leq x_i^U$.
2. Se *não*, se a coordenada do melhor ponto estiver entre as coordenadas dos outros dois pontos, — i.e., se $(r_{2i} - r_{1i})(r_{3i} - r_{1i}) < 0$ —, *então*, calcular p_i como o mínimo da interpolação quadrática entre r_{1i} , r_{2i} e r_{3i} , assim como é feito no CRS6.
3. Se *não*, calcular uma coordenada centroidal ponderada g_i do seguinte modo:

$$g_i = \frac{(f_2 - f_1)r_{2i} + (f_3 - f_1)r_{3i}}{(f_2 - f_1) + (f_3 - f_1)} \quad (4.8)$$

e, em seguida, calcular a coordenada p_i do ponto tentativo por meio de uma reflexão baseada em variabilidade da coordenada centroidal g_i em relação à coordenada r_{1i} do melhor ponto:

$$p_i = (2 - \alpha)r_{1i} - (1 - \alpha)g_i \quad (4.9)$$

Neste trabalho, foi empregado o algoritmo CRSI (CRS6) modificada na otimização do custo de produção de cimento Portland para analisar a variabilidade das variáveis de projeto na resposta do problema.

4.5.3 Algoritmo Genético

Há muito tempo o homem tem buscado adaptar o comportamento da natureza em máquinas, métodos e técnicas que beneficie sua vivência no planeta.

Na criação de máquinas e equipamentos, tendo por objetivo assemelhar à natureza, alguns exemplos notórios foram inventados no decorrer dos anos:

- Aviões baseados nas características dos pássaros;
- Submarinos com sistema de imersão semelhante ao dos peixes;
- Sonares baseados nos golfinhos
- Radares baseados nos morcegos e outros.

Em anos mais recentes, técnicas e métodos têm-se inspirado na área de biologia ou na natureza genética. Como exemplo, pode-se citar a criação do método de Redes Neurais que se baseiam no funcionamento do cérebro para gerar em computadores uma “inteligência artificial”.

Estudos de Charles Darwin sobre a teoria da evolução em 1838, nas quais se afirmava que na natureza o ser mais adaptável e com melhores características sobrevive aos demais, foram o ponto de partida para o desenvolvimento de técnicas evolucionárias. Tal teoria foi revelada somente a amigos, pois o autor temia ser ridicularizado como os seus antecedentes que propuseram algo similar. Somente em 1858, após saber que Alfred Russel Wallace partilhava da mesma idéia, foi que publicaram em conjunto a teoria.

Sendo o homem um ser evolutivo, vindo de uma espécie em comum, que sofreu evoluções de acordo com o ambiente para melhor se adaptar, no decorrer dos anos procurou-se conhecer a genética humana, isto é, o mapeamento da estrutura genética humana. Tais informações permitem

conhecer cada gene de cada cromossomo bem como as características que eles oferecem ao indivíduo, tais como: hereditárias, físicas e funcionais. Na busca por resultados baseados neste contexto, em 1990 começa o projeto Genoma Humano que engloba vários países e tem por objetivo realizar o mapeamento de 80 mil genes (estima-se que as células do DNA do ser humano possuam essa quantidade de genes) e determinar a seqüência de mais de 3 bilhões de bases químicas. Como resultado final deste estudo, pretende-se obter ferramentas que possibilitem o tratamento, a prevenção ou até mesmo extinção de doenças genéticas.

Diante de tantas discussões sobre o assunto, em 1975, John Holland apresenta mais uma técnica de inteligência artificial: Os Algoritmos Genéticos.

Segundo Leung e Wang (2000), os algoritmos genéticos são excelentes para problemas de solução de ótimo de Pareto, já que eles utilizam, isto é, trabalham com populações que são alteradas através de operadores baseados ou inspirados na biologia onde a população sofre seleção, cruzamento e mutação.

A vantagem principal do algoritmo genético em relação aos algoritmos de busca determinística é que ele não apresenta dificuldades que são comuns, como não linearidade da função, múltiplos picos e descontinuidades (Castro, 2001; Dias, 2000).

A utilização de algoritmo genético é viável quando se deseja obter um ou mais indivíduos que melhor atendam as especificações do problema. Para melhor compreender os Algoritmos Genéticos, descrevem-se os termos mais comumente empregados:

- Cromossomo: Seqüência de caracteres que representam informação relativa à variável do problema. Sendo assim, cada cromossomo representa uma solução do problema;
- Conjunto de cromossomos ou soluções;
- Geração: Número de iterações que o algoritmo Genético executa;
- Operações Genéticas: operação que o AG executa sobre cada um dos cromossomos;
- Espaço de Busca ou Região Viável: É a região que compreende todas as soluções viáveis do problema;

- Função Objetivo: É a função que se deseja otimizar. Nela estão as informações numéricas de cada cromossomo, de uma determinada população.

$$j = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (4.1)$$

De um modo geral, os algoritmos genéticos transformam uma população de indivíduos, cada um com sua bagagem de informação, numa nova geração de indivíduos, utilizando para isto, operações genéticas como recombinação e mutação.

Cada indivíduo inserido na população representa uma possível solução do problema. Sendo assim, o Algoritmo Genético busca o indivíduo que seja bom ou muito bom para ser a solução do problema.

Os AG possuem inúmeras variações quanto a sua estrutura, sendo que o Algoritmo Genético Genérico, Algoritmo Genético Geracional e Algoritmo Genético em Regime são os mais comuns.

A representação da população, ou melhor, das variáveis do problema a ser otimizado deve ser realizada na forma mais simples, mas sem perder as propriedades representativas do problema. De acordo com o tipo de variável, o número representante pode ser binário, inteiro ou real.

A geração da população inicial é em geral realizada de forma aleatória. Porém, em alguns casos, pode-se aplicar um seleção heurística, incluindo indivíduos importantes na população.

Dependendo do objetivo proposto à função objetivo, a avaliação da população é feita através da modificação da função objetivo, conhecida como função de aptidão.

Baseado no processo de evolução natural, onde os mais aptos sobrevivem, a seleção da população ocorre da mesma forma, isto é, de acordo com o interesse do projetista, a seleção pode ser feita como Seleção Proporcional à Aptidão via Método da Roleta, Seleção Elitista, Seleção não-Elitista dentre outros.

A etapa de reprodução é caracterizada pela criação de novos e melhores indivíduos. As operações genéticas são realizadas para transformar a população, através de inúmeras iterações, numa solução melhor ao final do processo.

Para que os resultados obtidos pelos algoritmos genéticos sejam satisfatórios, os parâmetros de controle tais como tamanho da população, taxa de probabilidade de cruzamento e taxa de probabilidade de mutação são de extrema importância.

Segundo a literatura, os algoritmos apresentam resultados satisfatórios em problemas sem restrições. No entanto, a maioria dos problemas reais são compostos por inúmeras restrições, o que inicialmente gerou a inutilidade de tal técnica. Para solucionar o problema, técnicas de penalização são utilizadas para introduzir as restrições do problema na própria função objetivo.

Além das restrições, muitos problemas reais são constituídos por inúmeros objetivos. Para resolver problemas deste tipo, os métodos evolucionários se apresentam como uma solução viável, principalmente quando se busca uma solução ótima de Pareto.

Desde que Goldberg (1994) publicou seu livro sobre algoritmos evolucionários, vários pesquisadores vêm alterando seus conceitos para aplicá-los em problemas multi-objetivos (Deb, 2002; Castro 2001).

Os diversos objetivos de um problema multi-objetivos podem ser conflitantes, de naturezas diferentes e possuem importâncias diferentes dentro da função multi-objetivos.

4.5.4 *Non-dominated Search Genetic Algorithm*

É um algoritmo baseado nas sugestões de Goldberg. A ideia por trás do algoritmo é a utilização de um procedimento de seleção por ordenamento ou ordenamento para enfatizar as soluções não dominadas correntes. Para manter a diversidade da população, o método é voltado para a criação de nichos.

Como principal diferença entre o algoritmo genético comum está o modo como o operador de seleção é empregado. Em ambas as técnicas, os operadores de recombinação e de mutação são os usuais.

Antes que o procedimento de seleção seja aplicado, todas as soluções não dominadas correntes da população recebem valores altos de aptidão. A aptidão é a mesma para todos os indivíduos não dominados, garantindo o mesmo potencial reprodutivo.

As soluções não dominadas compartilham seus valores de aptidão através de suas distâncias euclidianas, garantindo a diversidade na população.

O valor da aptidão é dividido pelo contador de nichos que é proporcional ao número de vizinhos ao seu redor.

Esta atividade proporciona a co-existência de pontos ótimos múltiplos na população.

Depois que o compartilhamento é executado e que as aptidões são modificadas os indivíduos não dominados são ignorados temporariamente para processar o resto dos membros da população.

Um novo procedimento para determinar novas soluções não dominadas (segundo nível) é novamente executado, porém, o valor de aptidão é um pouco menor que o pior valor de aptidão compartilhada anteriormente.

O procedimento de compartilhamento é executado entre as soluções não dominadas do segundo nível e as novas aptidões são calculadas como antes.

Este processo é continuado até que todos os membros da população tenham um valor de aptidão compartilhada.

A reprodução da população é efetuada utilizando-se a aptidão compartilhada, ou seja, como o primeiro nível de soluções não dominadas possui as mais altas aptidões, um maior número de cópias dos seus indivíduos será realizado e levará a busca para a fronteira ótima de Pareto.

Como vantagem deste trabalho é que o número de funções a serem otimizadas não são limitadas e em geral, o método consegue obter resultados satisfatórios para problemas diversos.

O algoritmo NSGA-II foi desenvolvido para se ter uma escolha melhor, que incorpore elitismo e nenhuma necessidade de parâmetro de compartilhamento para que seja escolhido. Este algoritmo é melhor que o NSGA original desde que utilize o informação sobre o ponto que um indivíduo domina (S_p) e número de indivíduos que domina o indivíduo (n_p).

Neste trabalho, foi realizada a modelagem do custo de produção, bem como a função de média e variância da mesma. Com o intuito de otimizar as funções para se obter uma otimização robusta da produção de cimento Portland, considerando o uso de resíduos como substituto de matérias-primas ou combustível, investigando seu comportamento como resíduo mineralizador. Os resultados obtidos são apresentados no Capítulo 05.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 RESULTADOS DA MODELAGEM DE OTIMIZAÇÃO NA PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

Estudos preliminares foram realizados empregando o meta-modelo gerado neste trabalho no algoritmo de Programação Sequencial Quadrática – SQP. Entretanto, este algoritmo não conseguiu resolver, gerando dados muito diferentes a cada iteração, fazendo nos concluir que o algoritmo não é uma solução viável para este problema. Na indústria de cimento Portland, o resultado é uma mistura que depende de várias restrições, principalmente química. Embora seja uma modelagem com várias variáveis, contém uma parcela que é linear e outra que é exponencial, mas não corresponde a funções complexas, como em determinadas áreas do conhecimento.

Com o algoritmo CRSI foi possível encontrar uma solução para o meta-modelo gerado para analisar o custo de produção de cimento Portland. Pode-se inferir que o algoritmo funciona para o problema em questão.

De acordo com o algoritmo, o custo de produção bem como as porcentagens de cada elemento principal está demonstrado na Tabela 20.

Tabela 20: Resultados Obtidos da Otimização usando o algoritmo CRSI na Produção de Cimento Portland (em porcentagem)

Variáveis	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Total	62,00	19,00	4,90	2,0	1,30	1,00	1,00

Com estes dados, o custo foi de R\$ 144, 97 por tonelada de clínquer produzido.

A mistura de resíduos na matéria-prima permite a redução no consumo de matéria-prima tradicional como calcário, argila, areia e óxido de ferro. Neste caso, o uso de matérias-primas secundárias permitiu que a matéria-prima óxido de ferro fosse substituída pelos resíduos em sua totalidade. Principalmente devido à introdução do resíduo de Torre, que por ser derivado de terras, contém uma concentração de óxido de ferro (Fe₂O₃) elevada quando comparado aos demais constituintes, exceto o próprio óxido de ferro.

Embora a quantidade de entrada de matérias-primas secundárias seja pequena, esta representa uma redução no consumo de matérias-primas para a indústria, conforme mostra a Tabela 21.

Tabela 21: Quantidade de resíduo introduzido na produção como substitutos de matérias-primas tradicionais.

Variáveis	Mix de Torre	Resíduo de Alumínio	Fosfogesso
Entrada por tonelada de clínquer Produzido (kg/ton)	26,75	31,53	33,16
Entrada por dia (Tonelada)	61,52	72,51	76,27
Entrada por mês (Tonelada)	1845,75	2175,23	2288,04

De acordo com a Tabela 21, a introdução de resíduos no decorrer de anos reflete numa economia significativa de matérias-primas como o calcário, argila, areia e óxido de ferro, aumentando os anos de vida útil de uma mina. Isto implica numa redução de mais de 6000 toneladas de matérias-primas por mês para a indústria de cimento. Embora não seja uma quantidade expressiva comparada ao consumo diário, a redução é viável, pois permite que

resíduos que seriam descartados em aterros possam ser utilizados de forma ambientalmente correta.

Além da preservação de minas, outro fator relevante é a possibilidade de destruir grandes quantidades de resíduos, que impactam o meio ambiente, gerando grandes acúmulos nas empresas geradoras, muitos a céu aberto, possibilitando a contaminação do ar e de lençóis d'água devido ao processo de lixiviação.

Considerando a introdução de resíduos como combustível secundário, o uso de mix de combustível e moinha de carvão possibilitam a redução do consumo de combustível como carvão mineral e coque de petróleo conforme dados apresentados na Tabela 22.

Tabela 22: Resultados de Consumo de Combustíveis

Variáveis	Coque de Petróleo	Carvão Mineral	Mix Combustível	Moinha de Carvão
Entrada por tonelada de clínquer Produzido (%/ton)	68	25	5	2

O controle mais rigoroso de processo em indústrias geradoras de resíduos nos permitirá conhecer melhor a composição dos mesmos e assim, será possível analisar de forma mais precisa as restrições para cada resíduo a ser introduzido. Consequentemente, a introdução destes resíduos no processo pode ser maior mantendo a qualidade do produto.

Conhecendo a importância da aplicação de técnicas de otimização na produção de Cimento Portland no intuito de reduzir o consumo de matérias-primas e combustíveis tradicionais, com o avanço no conhecimento do processo, o estudo da análise de sensibilidade de cada variável no custo final de produção foi investigado. Através da técnica de Superfície de Resposta foi possível conhecer dentre as variáveis do processo quais devem ser consideradas no processo como estocásticas e as demais determinísticas. Com a redução das variáveis que impactam o custo final, isto é, as estocásticas, foi possível determinar a função de média e de variância da função custo. Os resultados obtidos com a técnica de Superfície de Resposta serão apresentados a seguir.

5.2 RESULTADOS DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

A função custo de cimento Portland previamente modelada é composta de variáveis determinísticas. No entanto, nos dias atuais, a maioria dos problemas reais não é determinístico. Isto implica na necessidade de estudar a variabilidade das variáveis e o que representa a mesma na resposta do processo de otimização.

Diante desta realidade, neste trabalho foi aplicada a técnica de Superfície de Resposta no intuito de realizar simulações para analisar a variabilidade da otimização quando os coeficientes são considerados estocásticos.

Devido ao número de variáveis envolvidas no processo, um delineamento de seleção de fatores ou variáveis (*Screening Design*), foi realizado com a técnica de Plackett & Burman. A técnica recomenda algumas etapas para que o delineamento seja representativo no processo. Sendo assim, a técnica recomenda que o delineamento seja realizado com no mínimo 04 ensaios a mais do que o número de variáveis. Além do número de ensaios, autores como Rodrigues e Iemma (2005), recomendam que independente do delineamento de PB, que se façam no mínimo 3 repetições no ponto central.

Para compor os valores (ou níveis das variáveis) no delineamento, devido a falta de dados reais da variação de custo, neste trabalho foi considerado um desvio padrão de 10% sobre o valor médio de cada variável.

Os valores utilizados como níveis máximos e mínimos das variáveis são apresentados na Tabela 23.

Como o delineamento foi realizado com o objetivo de analisar a variabilidade da otimização de uma função determinística, para obter os resultados (resposta) destas simulações, foram aplicados os ensaios na função apresentada na Eq. (5.1).

As simulações foram realizadas na função custo Eq. (5.1) em conjunto com as restrições descritas no Capítulo 03. A técnica de otimização utilizada foi CRSI descrita no Capítulo 04.

Tabela 23: Variação dos custos dos coeficientes das variáveis envolvidas na produção de Cimento Portland

Variáveis	Nível Baixo	Nível Médio	Nível Alto
x ₁ - Calcário	30,60	34,00	37,40
x ₂ - Argila	17,10	19,00	20,90
x ₃ - Areia	27,00	30,00	33,00
x ₄ - Óxido de Ferro	90,00	100,00	110,00
x ₅ - Carvão Mineral	180,00	200,00	220,00
x ₆ - Coque de Petróleo	144,00	160,00	176,00
x ₇ - Mix de Torre	18,00	20,00	22,00
x ₈ - Resíduo de Alumínio	18,00	20,00	22,00
x ₉ - Fosfogesso	0,90	1,00	1,10
x ₁₀ - Mix Combustível	27,90	31,00	34,10
x ₁₁ - Moinha de Carvão	126,00	140,00	154,00

$$\begin{aligned} \text{Min } f(x) = & 34,00x_1 + 19,00x_2 + 30,00x_3 + 100,00x_4 + 200,00x_5 + 160,00x_6 - \\ & 20,00x_7 - 20,00x_8 + 1,00x_9 - 31,00x_{10} + 140,00x_{11} + 0.094\{ (5,76(MS) - 5,82)e^{(-0,2(MS)+0,98)*4} \} \end{aligned} \quad (5.1)$$

O delineamento bem como a análise dos resultados foram realizados no software MINITAB 14 e o delineamento de PB realizado neste trabalho seguiu as recomendações descritas anteriormente, conforme mostra a Tabela 24.

Ainda na Tabela 24, o custo (y) é o resultado obtido através da função determinística descrita na Eq. (5.1) do capítulo de modelagem.

Tabela 24: Delineamento PB para as variáveis envolvidas no processo de fabricação de cimento Portland

Blocks	CALCÁRIO	ARGILA	AREIA	ÓXIDO DE FERRO	CARVÃO MINERAL	COQUE DE PETRÓLEO	MIX TORRE	SPL	FOSFOGESSO	MIX MAROMBA	MOINHA DE CARVÃO	CUSTO y
1	37,4	17,1	33	110	180	144	18	18	1,1	27,9	154	149,75
1	37,4	20,9	27	110	220	144	18	18	0,9	34,1	126	149,81
1	30,6	20,9	33	90	220	176	18	18	0,9	27,9	154	141,32
1	30,6	17,1	33	110	180	176	22	18	0,9	27,9	126	139,71
1	37,4	17,1	27	110	220	144	22	22	0,9	27,9	126	149,59
1	37,4	20,9	27	90	220	176	18	22	1,1	27,9	126	148,33
1	37,4	20,9	33	90	180	176	22	18	1,1	34,1	126	148,05
1	37,4	20,9	33	110	180	144	22	22	0,9	34,1	154	148,77
1	30,6	20,9	33	110	220	144	18	22	1,1	27,9	154	141,14
1	37,4	17,1	33	110	220	176	18	18	1,1	34,1	126	150,11
1	30,6	20,9	27	110	220	176	22	18	0,9	34,1	154	141,03
1	37,4	17,1	33	90	220	176	22	22	0,9	27,9	154	150,58
1	30,6	20,9	27	110	180	176	22	22	1,1	27,9	126	139,88
1	30,6	17,1	33	90	220	144	22	22	1,1	34,1	126	139,76
1	30,6	17,1	27	110	180	176	18	22	1,1	34,1	154	142,09
1	30,6	17,1	27	90	220	144	22	18	1,1	34,1	154	140,12
1	37,4	17,1	27	90	180	176	18	22	0,9	34,1	154	146,99
1	37,4	20,9	27	90	180	144	22	18	1,1	27,9	154	149,70
1	30,6	20,9	33	90	180	144	18	22	0,9	34,1	126	141,37
1	30,6	17,1	27	90	180	144	18	18	0,9	27,9	126	140,47
1	34	19	30	100	200	160	20	20	1	31	140	145,02
1	34	19	30	100	200	160	20	20	1	31	140	146,04
1	34	19	30	100	200	160	20	20	1	31	140	145,17
2	37,4	17,1	33	110	180	144	18	18	1,1	27,9	154	150,45
2	37,4	20,9	27	110	220	144	18	18	0,9	34,1	126	148,54
2	30,6	20,9	33	90	220	176	18	18	0,9	27,9	154	142,95
2	30,6	17,1	33	110	180	176	22	18	0,9	27,9	126	140,10
2	37,4	17,1	27	110	220	144	22	22	0,9	27,9	126	147,28
2	37,4	20,9	27	90	220	176	18	22	1,1	27,9	126	148,47
2	37,4	20,9	33	90	180	176	22	18	1,1	34,1	126	149,41

2	37,4	20,9	33	110	180	144	22	22	0,9	34,1	154	148,97
2	30,6	20,9	33	110	220	144	18	22	1,1	27,9	154	139,01
2	37,4	17,1	33	110	220	176	18	18	1,1	34,1	126	148,34
2	30,6	20,9	27	110	220	176	22	18	0,9	34,1	154	139,95
2	37,4	17,1	33	90	220	176	22	22	0,9	27,9	154	152,24
2	30,6	20,9	27	110	180	176	22	22	1,1	27,9	126	141,04
2	30,6	17,1	33	90	220	144	22	22	1,1	34,1	126	140,39
2	30,6	17,1	27	110	180	176	18	22	1,1	34,1	154	140,33
2	30,6	17,1	27	90	220	144	22	18	1,1	34,1	154	140,13
2	37,4	17,1	27	90	180	176	18	22	0,9	34,1	154	149,35
2	37,4	20,9	27	90	180	144	22	18	1,1	27,9	154	148,66
2	30,6	20,9	33	90	180	144	18	22	0,9	34,1	126	140,38
2	30,6	17,1	27	90	180	144	18	18	0,9	27,9	126	140,29
2	34	19	30	100	200	160	20	20	1	31	140	143,66
2	34	19	30	100	200	160	20	20	1	31	140	144,06
2	34	19	30	100	200	160	20	20	1	31	140	145,46
3	37,4	17,1	33	110	180	144	18	18	1,1	27,9	154	150,12
3	37,4	20,9	27	110	220	144	18	18	0,9	34,1	126	149,59
3	30,6	20,9	33	90	220	176	18	18	0,9	27,9	154	141,50
3	30,6	17,1	33	110	180	176	22	18	0,9	27,9	126	141,09
3	37,4	17,1	27	110	220	144	22	22	0,9	27,9	126	150,35
3	37,4	20,9	27	90	220	176	18	22	1,1	27,9	126	150,54
3	37,4	20,9	33	90	180	176	22	18	1,1	34,1	126	148,37
3	37,4	20,9	33	110	180	144	22	22	0,9	34,1	154	149,96
3	30,6	20,9	33	110	220	144	18	22	1,1	27,9	154	139,83
3	37,4	17,1	33	110	220	176	18	18	1,1	34,1	126	149,10
3	30,6	20,9	27	110	220	176	22	18	0,9	34,1	154	141,97
3	37,4	17,1	33	90	220	176	22	22	0,9	27,9	154	149,39
3	30,6	20,9	27	110	180	176	22	22	1,1	27,9	126	141,71
3	30,6	17,1	33	90	220	144	22	22	1,1	34,1	126	140,72
3	30,6	17,1	27	110	180	176	18	22	1,1	34,1	154	138,75
3	30,6	17,1	27	90	220	144	22	18	1,1	34,1	154	140,66
3	37,4	17,1	27	90	180	176	18	22	0,9	34,1	154	148,98
3	37,4	20,9	27	90	180	144	22	18	1,1	27,9	154	149,42
3	30,6	20,9	33	90	180	144	18	22	0,9	34,1	126	139,97

3	30,6	17,1	27	90	180	144	18	18	0,9	27,9	126	140,16
3	34	19	30	100	200	160	20	20	1	31	140	143,02
3	34	19	30	100	200	160	20	20	1	31	140	143,37
3	34	19	30	100	200	160	20	20	1	31	140	146,73
4	37,4	17,1	33	110	180	144	18	18	1,1	27,9	154	148,21
4	37,4	20,9	27	110	220	144	18	18	0,9	34,1	126	147,86
4	30,6	20,9	33	90	220	176	18	18	0,9	27,9	154	142,34
4	30,6	17,1	33	110	180	176	22	18	0,9	27,9	126	140,30
4	37,4	17,1	27	110	220	144	22	22	0,9	27,9	126	150,36
4	37,4	20,9	27	90	220	176	18	22	1,1	27,9	126	149,42
4	37,4	20,9	33	90	180	176	22	18	1,1	34,1	126	148,78
4	37,4	20,9	33	110	180	144	22	22	0,9	34,1	154	149,63
4	30,6	20,9	33	110	220	144	18	22	1,1	27,9	154	141,97
4	37,4	17,1	33	110	220	176	18	18	1,1	34,1	126	148,96
4	30,6	20,9	27	110	220	176	22	18	0,9	34,1	154	140,61
4	37,4	17,1	33	90	220	176	22	22	0,9	27,9	154	151,32
4	30,6	20,9	27	110	180	176	22	22	1,1	27,9	126	140,08
4	30,6	17,1	33	90	220	144	22	22	1,1	34,1	126	140,54
4	30,6	17,1	27	110	180	176	18	22	1,1	34,1	154	138,79
4	30,6	17,1	27	90	220	144	22	18	1,1	34,1	154	140,96
4	37,4	17,1	27	90	180	176	18	22	0,9	34,1	154	148,24
4	37,4	20,9	27	90	180	144	22	18	1,1	27,9	154	147,42
4	30,6	20,9	33	90	180	144	18	22	0,9	34,1	126	140,78
4	30,6	17,1	27	90	180	144	18	18	0,9	27,9	126	139,80
4	34	19	30	100	200	160	20	20	1	31	140	146,73
4	34	19	30	100	200	160	20	20	1	31	140	144,80
4	34	19	30	100	200	160	20	20	1	31	140	144,40
5	37,4	17,1	33	110	180	144	18	18	1,1	27,9	154	150,79
5	37,4	20,9	27	110	220	144	18	18	0,9	34,1	126	150,41
5	30,6	20,9	33	90	220	176	18	18	0,9	27,9	154	140,62
5	30,6	17,1	33	110	180	176	22	18	0,9	27,9	126	140,07
5	37,4	17,1	27	110	220	144	22	22	0,9	27,9	126	147,29
5	37,4	20,9	27	90	220	176	18	22	1,1	27,9	126	148,13
5	37,4	20,9	33	90	180	176	22	18	1,1	34,1	126	150,25
5	37,4	20,9	33	110	180	144	22	22	0,9	34,1	154	149,25

5	30,6	20,9	33	110	220	144	18	22	1,1	27,9	154	140,06
5	37,4	17,1	33	110	220	176	18	18	1,1	34,1	126	149,30
5	30,6	20,9	27	110	220	176	22	18	0,9	34,1	154	139,91
5	37,4	17,1	33	90	220	176	22	22	0,9	27,9	154	149,93
5	30,6	20,9	27	110	180	176	22	22	1,1	27,9	126	139,50
5	30,6	17,1	33	90	220	144	22	22	1,1	34,1	126	139,97
5	30,6	17,1	27	110	180	176	18	22	1,1	34,1	154	142,24
5	30,6	17,1	27	90	220	144	22	18	1,1	34,1	154	139,72
5	37,4	17,1	27	90	180	176	18	22	0,9	34,1	154	150,14
5	37,4	20,9	27	90	180	144	22	18	1,1	27,9	154	149,99
5	30,6	20,9	33	90	180	144	18	22	0,9	34,1	126	140,17
5	30,6	17,1	27	90	180	144	18	18	0,9	27,9	126	140,60
5	34	19	30	100	200	160	20	20	1	31	140	143,10
5	34	19	30	100	200	160	20	20	1	31	140	144,29
5	34	19	30	100	200	160	20	20	1	31	140	145,39

Analisando os resultados obtidos do delineamento, obtém os dados apresentados na Figura 28.

Factorial Fit:						
CUSTO versus Calcário, Argila, Areia, Óxido de Ferro, Carvão Mineral, Coque de Petróleo, Mix de Torre, Resíduo de Alumínio, Fosfogesso, Mix Combustível e Moinha de Carvão						
Estimated Effects and Coefficients for CUSTO (coded units)						
Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P	
Constant		144,911	0,1006	1440,08	0,000	
Calcário	8,773	4,386	0,1006	43,59	0,000	
Argila	0,050	0,025	0,1006	0,25	0,804	
Areia	0,421	0,210	0,1006	2,09	0,039	
Óxido de Ferro	-0,065	-0,032	0,1006	-0,32	0,748	
Carvão Mineral	0,274	0,137	0,1006	1,36	0,176	
Coque de Petróleo	0,201	0,101	0,1006	1,00	0,320	
Mix de Torre	-0,028	-0,014	0,1006	-0,14	0,891	
Resíduo de Alumínio	-0,064	-0,032	0,1006	-0,32	0,751	
Fosfogesso	-0,244	-0,122	0,1006	-1,21	0,227	
Mix Combustível	-0,284	-0,142	0,1006	-1,41	0,161	
Moinha de Carvão	0,427	0,214	0,1006	2,12	0,036	
Ct Pt		-0,162	0,2786	-0,58	0,562	
S = 1,00628 PRESS = 128,277						
R-Sq = 94,95% R-Sq(pred) = 93,72% R-Sq(adj) = 94,35%						
Analysis of Variance for CUSTO (coded units)						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	11	1939,73	1939,73	176,339	174,15	0,000
Curvature	1	0,34	0,34	0,343	0,34	0,562
Residual Error	102	103,28	103,28	1,013		
Lack of Fit	8	8,57	8,57	1,072	1,06	0,395
Pure Error	94	94,71	94,71	1,008		
Total	114	2043,35				
Estimated Coefficients for CUSTO using data in uncoded units						
Variáveis	Coeficientes					
Constant	97,6054					
Calcário	1,29012					
Argila	0,0131579					
Areia	0,0701333					
Óxido de Ferro	-0,0032400					
Carvão Mineral	0,00685000					
Coque de Petróleo	0,00628750					
Mix de Torre	-0,0069000					
Resíduo de Alumínio	-0,0160000					
Fosfogesso	-1,22200					
Mix Combustível	-0,0458065					
Moinha de carvão	0,0152571					
Ct Pt	-0,162067					

Figura 28: Dados obtidos após delineamento

Fixando o nível de significância em $\alpha = 0,05$ ou $\alpha = 5\%$, isto é, a variável que apresenta o valor de p menor ou igual a 0,05, esta representa significância na resposta. O valor de p indica que uma pequena variação no valor destas variáveis, representa uma variabilidade

considerável na resposta, isto é, a pouca variabilidade destas variáveis impacta no custo final da produção de cimento Portland.

Sendo assim, é possível afirmar que na variabilidade de 10% no custo das variáveis, as variáveis como o calcário, a areia e a moinha de carvão mostram grande variabilidade na resposta quando estas sofrem as variações descritas no delineamento, conforme mostra a Figura 29.

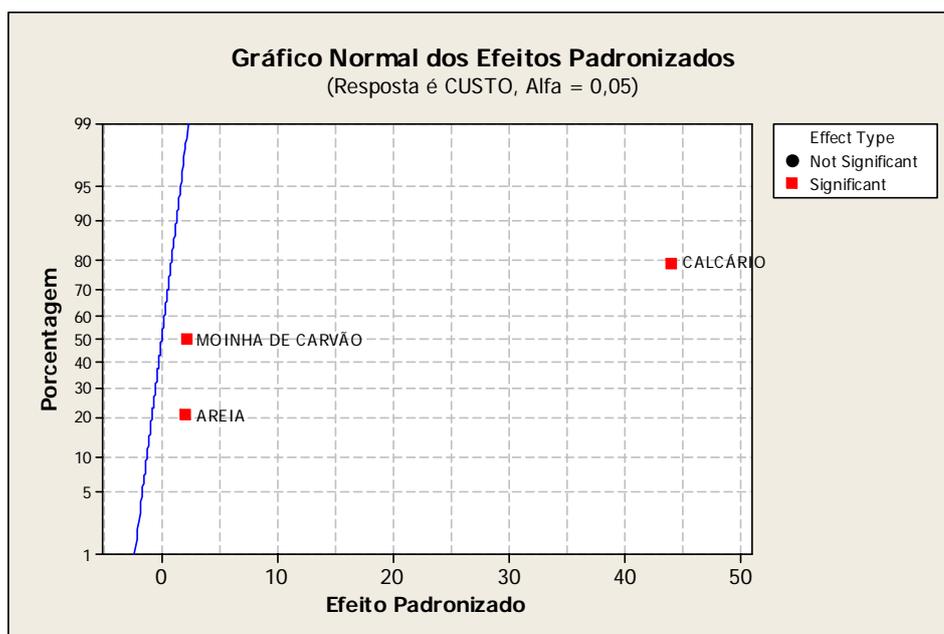


Figura 29: Gráfico das variáveis de significância no delineamento PB

O erro residual que é mostrado na análise de variância pode ser composto de três partes:

- Curvatura, se houver pontos de centro nos dados;
- Falta de ajuste, se um modelo reduzido fosse ajustado;
- Erro puro, se há qualquer réplica.

O gráfico normal de Pareto delinea os efeitos importantes de forma visual e permite comparar a magnitude relativa dos vários efeitos nas variáveis, conforme mostra a Figura 30.

Após estudo do comportamento das variáveis (matérias-primas, combustíveis e resíduos com ou sem poder calorífico) num delineamento de seleção de fatores (*Screening Designs*), verificou-se que o calcário, a areia e a moinha de carvão são sensíveis na modelagem do custo, isto é, quando estas variáveis sofrem pequena alteração, elas de fato impactam no custo final de produção.

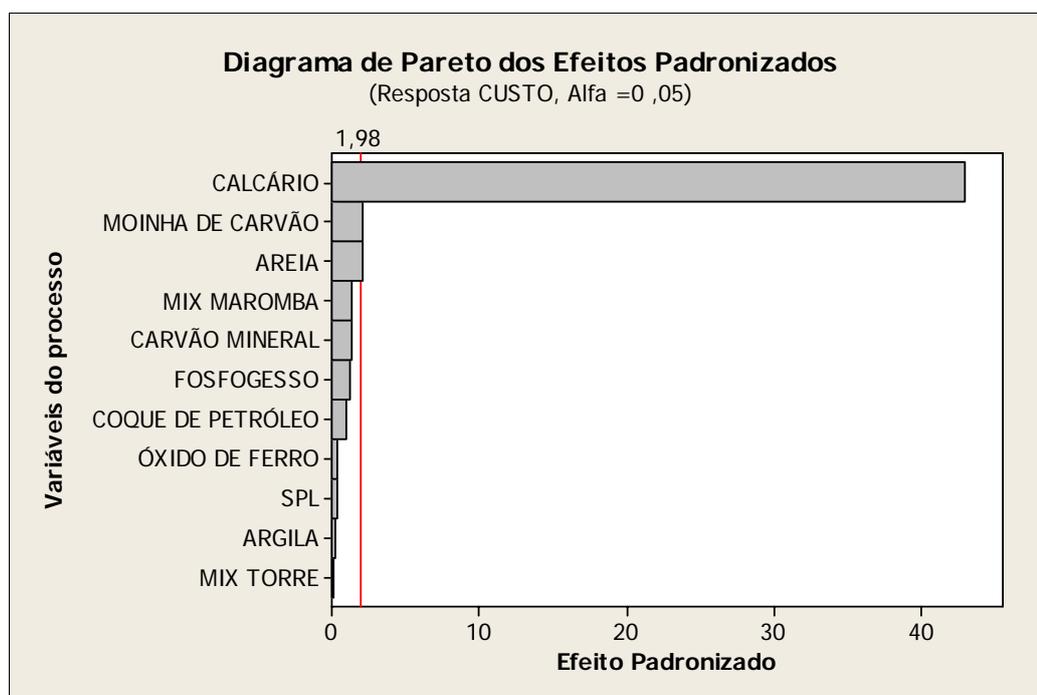


Figura 30: Gráfico de Pareto para visualizar os efeitos das variáveis de processo.

Sendo assim, pode-se afirmar estatisticamente que as demais variáveis como argila, óxido de ferro, resíduo de alumínio, mix de torre, mix combustível e os combustíveis, coque de petróleo e carvão podem entrar na modelagem com o seu valor mínimo, pois sua variação pouco interfere no custo final de produção.

Embora o carvão e o coque de petróleo sejam variáveis que sofrem variações de custo ao longo do tempo, devido a vários fatores tais como: crise mundial de petróleo e crise econômica. O fato de estas variáveis sofrerem variações de custo e seu consumo ser elevado era plausível que estas fossem significativas ao processo. No entanto, pelos resultados, verifica-se que não foram. Tal resultado pode ser explicado pelo fato do modelo estar considerando os valores de coque de petróleo e carvão como variáveis fixas, isto é, devido ao consumo ser elevado e às restrições de operação, o modelo ao ser otimizado, considera os limites de entrada máximos destas variáveis e complementa com os combustíveis secundários.

O fato das variáveis calcário, areia e moinha serem consideradas significativas, não significa que as demais não sejam importantes ao processo, pois para se obter clínquer, o uso de outras matérias-primas e combustíveis é imprescindível. Os resultados confirmam apenas que as demais devem permanecer na modelagem, porém, considerando seu valor como sendo determinístico, isto é, qualquer valor que esteja dentro do intervalo fornecido pelos níveis mínimo e máximo estudados no delineamento.

Pelos dados da análise de variância, verifica-se que o modelo não apresenta curvatura e portanto, uma superfície de resposta que represente esta modelagem é uma equação de primeira ordem, representada graficamente como um plano, conforme mostra a Figura 31.

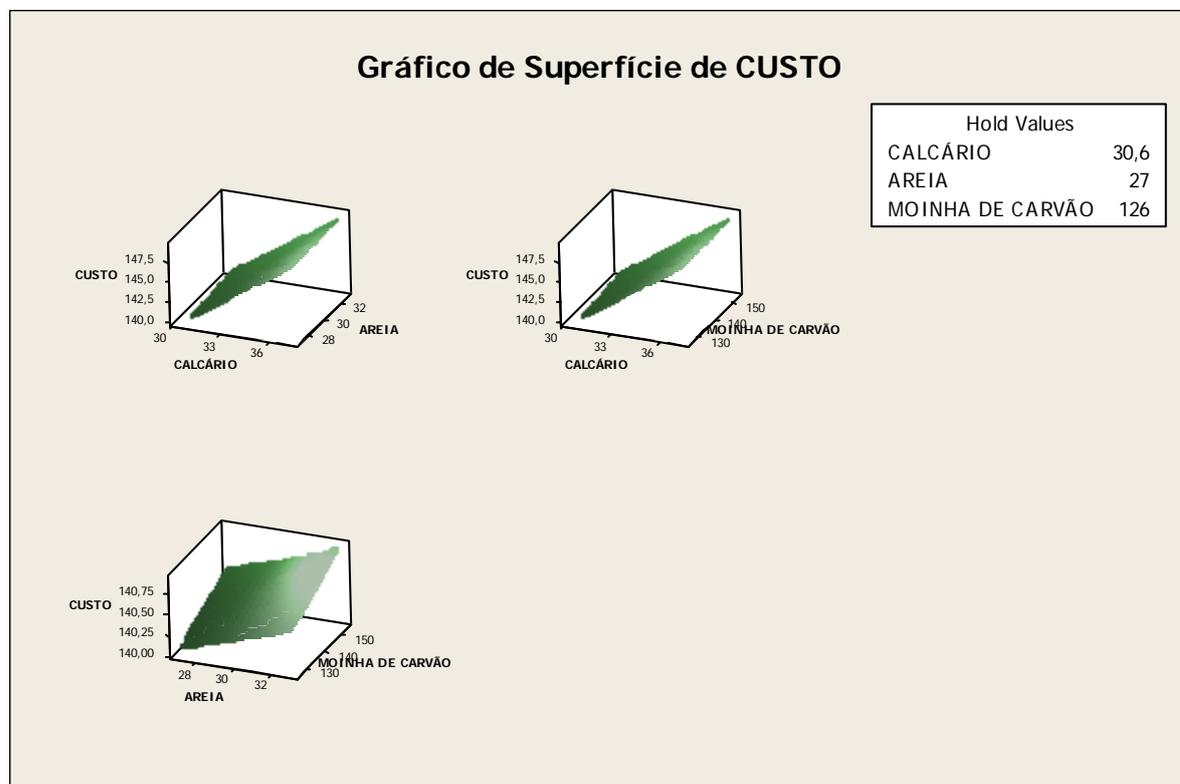


Figura 31: Superfície de Resposta das variáveis significativas com o Custo (resposta)

Cabe ressaltar que uma variável pode ser estocástica sem ser significativa no processo, isto é, pode variar, porém pode não representar significância ao processo analisado e vice-versa.

Quanto ao estudo de curvatura, a introdução de “*center points*” no delineamento permite analisar a existência de curvatura na superfície de Resposta. A presença de curvatura indica em geral que o ponto das variáveis está próximo do ponto ótimo da resposta.

Para afirmar que tal resultado está de fato próximo do ótimo verdadeiro na produção de cimento Portland, um refino no estudo das variáveis conhecidas no processo pela sensibilidade foi realizado. O estudo foi realizado com o método conhecido como *Steepest Descent*. Na literatura sobre otimização irrestrita é um dos métodos mais antigos. No método

Steepest Descent, a direção s a ser seguida é obtida resolvendo-se o problema de otimização. Isto é, procura-se encontrar a direção paralela ao gradiente com sinal oposto. Essa é a direção que determina a maior minimização de f .

Este método se baseia no princípio de realizar sucessivamente passos que mantenham o ponto ótimo, porém que desloquem as variáveis sensíveis. Este método em geral é conhecido por convergir sempre.

Das variáveis analisadas, a função que representa o modelo é apresentada na Eq. (5.2). A função aproximada obtida da análise foi:

$$y = 145 + 4,4.Calcário + 0,21.Areia + 0,21.Moinha \quad (5.2)$$

Segundo Montgomery e Runger (2003), a Eq. (5.2) indica que ao se afastar do centro do planejamento, ao longo do caminho descendente, de maior inclinação, são movidas 4,4 unidades na direção de calcário para cada 0,21 unidades de areia e de moinha.

Inicialmente, adota-se que para a unidade codificada de calcário, sua variação seja $\Delta x=1$. Sendo assim, para este experimento, em cada passo, foi considerado um passo de uma unidade codificada.

Desta forma, o caminho descendente de maior inclinação tem uma inclinação descrita pela Eq. (5.3).

$$\beta_1 = \frac{4,4}{4,4} = -1 \quad (5.3)$$

Onde o valor -1 é uma variável codificada para a variável calcário. Diante do valor da Eq. (5.3), é possível calcular as demais variáveis. Como é descendente, tende a encontrar um custo menor, conforme mostra a Figura 32, portanto seu número vem acrescentado do sinal negativo.

Neste caso os coeficientes de areia e moinha são iguais. Desta forma, as variáveis foram calculadas conforme a Eq. (5.4).

$$\beta_2 = \frac{0,21}{4,4} = \beta_3 = -0,048 \quad (5.4)$$

Os demais passos são obtidos pelas seguintes equações:

$$\beta_2 x_2 = \frac{x_1 - CP}{\frac{x_h - x_l}{2}} \quad (5.5)$$

Onde x_1 é o valor que se deseja obter, CP é o valor do ponto central da variável e x_h e x_l é o nível alto e baixo da variável considerado no planejamento, conforme apresentado na Tabela 25.

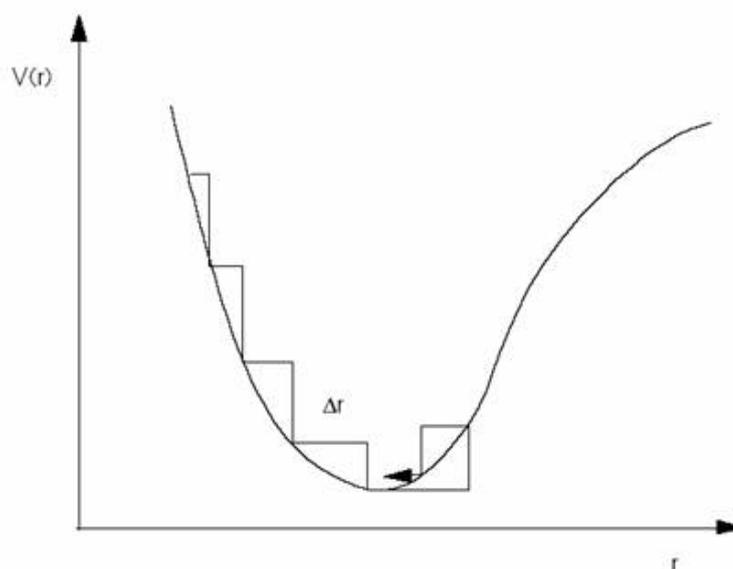


Figura 32: Exemplo do método Steepest Descent

Este passo é então repetido acrescentando número que multiplica $\beta_1 x_1$ sucessivamente até atingir um critério de parada ou a convergência em si. Neste caso, o resultado seria a identificação do ponto onde variando as variáveis de acordo com as Eqs. (5.4) e (5.5), o custo tende a diminuir até o momento em que reduzindo as variáveis o custo comece a subir. Neste local, pode-se dizer que o ponto ótimo foi encontrado.

O desempenho do método nesse caso vai depender do número de condicionamento dado para o primeiro passo. Quanto mais curto for o passo, maior o número de passos para obter a convergência.

A aplicação do método foi realizada nas variáveis conhecidas do processo como estocásticas e os resultados estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25: Aplicação do método Steepest Descent nas variáveis conhecidas como sensíveis na produção de Cimento Portland.

PASSOS	CUSTO	PONTOS (Calcário, Areia, Moinha de Carvão)	RESPOSTA
1°	C(zero)	[34 30 140]	144,36
2°	C1	[33 29,86 139,33]	143,86
3°	C2	[32 29,71 138,66]	143,48
4°	C3	[31 29,57 137,98]	142,11
5°	C4	[30 29,42 137,31]	138,66
6°	C5	[29 29,28 136,64]	139,52
7°	C6	[28 29,14 135,97]	137,96
8°	C7	[27 28,99 135,30]	136,33
9°	C8	[26 28,85 134,62]	135,74
10°	C9	[25 28,70 133,95]	133,59
11°	C10	[24 28,56 133,28]	133,88
12°	C11	[23 28,42 132,61]	132,51
13°	C12	[22 28,23 131,94]	128,50
14°	C13	[21 28,13 131,26]	129,77
15°	C14	[20 27,98 130,59]	128,08
16°	C15	[19 27,84 129,92]	127,53
17°	C16	[18 27,70 129,25]	123,98
18°	C17	[17 27,55 128,58]	124,21
19°	C18	[16 27,41 127,91]	123,71
20°	C19	[15 27,26 127,23]	121,49

Embora o método seja conhecido por convergir sempre, após vinte passos, percebe-se que o problema não obtém convergência, o que pode ser explicado pelo fato da função ser linear.

Do ponto de vista operacional, não faz sentido continuar os passos, já que na realidade, o calcário não pode ter um custo 50% menor do que o custo adotado como custo médio (ponto central). Porém, para verificar a linearidade desta função, uma forma de se conhecer é fixando o primeiro termo no ponto central e continuar os passos para verificar a convergência da equação. Os resultados são apresentados na Tabela 26.

Mesmo mantendo a variável calcário como constante em seu ponto ótimo, a convergência não ocorre, o que reforça que a convergência não ocorrerá porque a função estudada é linear.

Através destes resultados, pode-se afirmar que não há convergência. Para dar continuidade aos estudos, um novo planejamento de experimentos foi realizado com as variáveis analisadas previamente e declaradas como estocásticas ao processo de fabricação de cimento Portland.

Tabela 26: Resultado do Método Steepest Descent considerando constante a variável Calcário e alterando as variáveis Areia e Moinha de Carvão.

PASSOS	CUSTO	PONTOS (Calcário x1, Areia x3 Moinha de Carvão x11)	RESPOSTA
1°	C(zero)	[34 30 140]	146,012
2°	C1	[34 29,86 139,33]	145,08
3°	C2	[34 29,71 138,66]	144,67
4°	C3	[34 29,57 137,98]	144,27
5°	C4	[34 29,42 137,31]	143,97
6°	C5	[34 29,28 136,64]	145,04
7°	C6	[34 29,14 135,97]	144,83
8°	C7	[34 28,99 135,30]	145,36
9°	C8	[34 28,85 134,62]	144,45
10°	C9	[34 28,70 133,95]	144,13
11°	C10	[34 28,56 133,28]	142,94
12°	C11	[34 28,42 132,61]	144,56
13°	C12	[34 28,23 131,94]	144,83
14°	C13	[34 28,13 131,26]	144,90
15°	C14	[34 27,98 130,59]	144,88
16°	C15	[34 27,84 129,92]	142,98
17°	C16	[34 27,70 129,25]	144,97
19°	C18	[34 27,55 128,58]	143,59
20°	C19	[34 27,41 127,91]	146,01

Além das variáveis calcário, areia e argila, a energia elétrica foi analisada neste novo planejamento.

Com o número de quatro variáveis, estudiosos da área de estatística recomendam o uso do fatorial completo para a realização do planejamento. Sendo assim, neste experimento foi empregada a técnica conforme recomendada considerando cinco pontos centrais com os níveis descritos na Tabela 27.

Do experimento realizado, obteve-se os seguintes resultados do programa MINITAB.

Tabela 27: Fatorial completo considerando as variáveis que são sensíveis no custo da Produção de Cimento Portland

NºExp	Blocks	CALCÁRIO	AREIA	MOINHA DE CARVÃO	ENERGIA ELÉTRICA	Resposta
1	1	30,6	27	126	0,085	138,75
2	1	37,4	27	126	0,085	148,26
3	1	30,6	33	126	0,085	140,24
4	1	37,4	33	126	0,085	149,72
5	1	30,6	27	154	0,085	140,97
6	1	37,4	27	154	0,085	150,07
7	1	30,6	33	154	0,085	141,06
8	1	37,4	33	154	0,085	148,63
9	1	30,6	27	126	0,1034	141,36
10	1	37,4	27	126	0,1034	149,99
11	1	30,6	33	126	0,1034	143,64
12	1	37,4	33	126	0,1034	148,87
13	1	30,6	27	154	0,1034	143,30
14	1	37,4	27	154	0,1034	150,51
15	1	30,6	33	154	0,1034	141,14
16	1	37,4	33	154	0,1034	150,40
17	1	34	30	140	0,0942	145,75
18	1	34	30	140	0,0942	145,81
19	1	34	30	140	0,0942	144,77
20	1	34	30	140	0,0942	145,22
21	1	34	30	140	0,0942	146,01

Factorial Fit: CUSTO versus Calcário; Areia; Moinha de Carvão e Energia Elétrica

Estimated Effects and Coefficients for CUSTO (coded units)

Variáveis	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		145,451	0,1376	1056,94	0,000
Calcário	8,249	4,124	0,1577	26,16	0,000
Areia	0,061	0,031	0,1577	0,19	0,849
Moinha de Carvão	0,656	0,328	0,1577	2,08	0,058
Energia Elétrica	1,439	0,719	0,1577	4,56	0,001
Areia*Moinha de Carvão	-0,966	-0,483	0,1577	-3,06	0,009
Calcário*Moinha de Carvão*Energia Elétrica	0,616	0,308	0,1577	1,95	0,073
Calcário*Areia*Moinha de Carvão*Energia Elétrica	0,869	0,434	0,1577	2,76	0,016

S = 0,630634 PRESS = 16,7047

R-Sq = 98,25% R-Sq(pred) = 94,35% R-Sq(adj) = 97,31%

Analysis of Variance for CUSTO (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	4	282,185	282,185	70,5463	177,39	0,000
2-Way Interactions	1	3,735	3,735	3,7346	9,39	0,009
3-Way Interactions	1	1,519	1,519	1,5191	3,82	0,073
4-Way Interactions	1	3,019	3,019	3,0189	7,59	0,016
Residual Error	13	5,170	5,170	0,3977		
Curvature	1	0,024	0,024	0,0245	0,06	0,815
Lack of Fit	8	4,116	4,116	0,5145	2,00	0,263
Pure Error	4	1,029	1,029	0,2573		
Total	20	295,628				

Figura 33: Resultados obtidos após delineamento

Dentre as variáveis analisadas, o calcário e a energia elétrica foram significativos ao processo, isto é, uma pequena variação em seus custos onera o processo no custo final.

Novamente foi aplicado o método Steepest Descent para verificar o ponto de convergência da equação analisada. A Eq. (5.6) representa uma função entre as variáveis calcário e energia elétrica.

$$y = 145,43 + 4,12\text{calcário} + 0,72\text{energiaelétrica} \quad (5.6)$$

Novamente, devido a equação ser linear, a convergência não ocorre, conforme mostra a Tabela 28. Foi realizado outro teste, considerando o calcário como constante variando a energia elétrica. Os resultados são apresentados na Tabela 29.

Os valores obtidos do delineamento contendo as variáveis: calcário, areia, moinha de carvão e energia elétrica são apresentados na Figura 34. Foram testadas duas formas de entrada das variáveis de processo para analisar a curvatura. Desta forma é possível afirmar que não há curvatura para este estudo. Analisando os resíduos, verifica-se que a superfície de resposta para este estudo é um plano, conforme mostra a Figura 35.

Tabela 28: Resultado do Método Steepest Descent nas variáveis calcário e energia elétrica

PASSOS	CUSTO	PONTOS (Calcário x1, Energia Elétrica x12)	RESPOSTA
1°	C(zero)	[34 0,0942]	144,97
2°	C1	[33 0,0926]	145,59
3°	C2	[32 0,0910]	143,92
4°	C3	[31 0,0894]	143,05
5°	C4	[30 0,0878]	139,45
6°	C5	[29 0,0862]	139,12
7°	C6	[28 0,0845]	137,65
8°	C7	[27 0,0829]	135,22
9°	C8	[26 0,0813]	134,95
10°	C9	[25 0,0797]	131,56
11°	C10	[24 0,0781]	131,98
12°	C11	[23 0,0765]	129,56
13°	C12	[22 0,0749]	128,86

Tabela 29: Resultado do método Steepest Descent considerando constante o valor da variável calcário, alterando a variável energia elétrica

PASSOS	CUSTO	PONTOS (Calcário e Energia Elétrica)	RESPOSTA
1°	C(zero)	[34 0,0942]	144,08
2°	C1	[34 0,0926]	145,35
3°	C2	[34 0,0910]	145,88
4°	C3	[34 0,0894]	145,56
5°	C4	[34 0,0878]	143,63
6°	C5	[34 0,0862]	145,31
7°	C6	[34 0,0845]	143,74
8°	C7	[34 0,0829]	144,01
9°	C8	[34 0,0813]	143,05
10°	C9	[34 0,0797]	143,14
11°	C10	[34 0,0781]	144,02
12°	C11	[34 0,0765]	146,20
13°	C12	[34 0,0749]	144,10
14	C13	[34 0,0733]	145,28
15	C14	[34 0,0717]	143,13
16	C15	[34 0,0701]	146,17
17	C16	[34 0,0685]	143,56
18	C17	[34 0,0669]	143,98

Factorial Fit: ABS(Ei) versus Areia - x2; Moinha de Carvão - x3 e Energia Elétrica - x4

Estimated Effects and Coefficients for ABS(Ei) (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		0,4832	0,03076	15,71	0,000
x2	0,5137	0,2569	0,03524	7,29	0,000
x3	-0,0734	-0,0367	0,03524	-1,04	0,314
x4	0,4204	0,2102	0,03524	5,96	0,000
x2*x3	-0,2575	-0,1288	0,03524	-3,65	0,002
x2*x4	0,4261	0,2130	0,03524	6,05	0,000

S = 0,140958 PRESS = 0,516480
R-Sq = 90,30% R-Sq(pred) = 83,20% R-Sq(adj) = 87,07%

Analysis of Variance for ABS(Ei) (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	1,78399	1,78399	0,59466	29,93	0,000
2-Way Interactions	2	0,99140	0,99140	0,49570	24,95	0,000
Residual Error	15	0,29804	0,29804	0,01987		
Curvature	1	0,02160	0,02160	0,02160	1,09	0,313
Lack of Fit	2	0,05627	0,05627	0,02814	1,53	0,255
Pure Error	12	0,22017	0,22017	0,01835		
Total	20	3,07343				

Figura 34: Resultados obtidos do delineamento

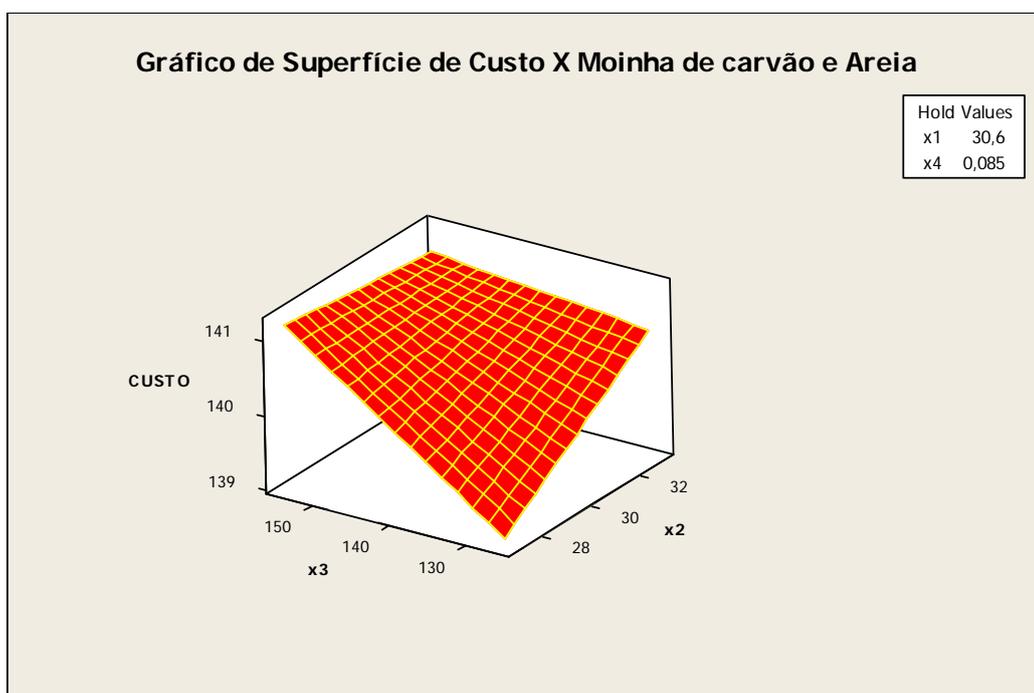


Figura 35: Superfície de Resposta da produção de cimento Portland

Com a análise de variância foi possível determinar a equação de média e variância da função que representa a produção de cimento Portland.

As Eqs. (5.7) e (5.8) representam respectivamente as funções de média e variância da função custo obtidas através da superfície de resposta. As funções de média e variância da função custo de produção foram obtidas pelo método de propagação de erros.

$$\begin{aligned}
 \mu = & 145,5 + 4,12 \cdot x_1 + 0,031 \cdot x_3 + 0,328 \cdot x_{11} - 0,48 \cdot x_3 \cdot x_{11} + (0,72 + \\
 & + 0,308 \cdot x_1 \cdot x_{11}) \cdot (0,0942 \cdot (5,76 \cdot ((5,83 \cdot x(1) + 53,67 \cdot x(2) + 92,22 \cdot x(3) + 3,53 \cdot x(4) + \\
 & + 4,21 \cdot x(5) + 0,84 \cdot x(6) + 42,03 \cdot x(7) + 18,23 \cdot x(8) + 0,84 \cdot x(9) + 7,69 \cdot x(10) + \\
 & + 16,39 \cdot x(11)) / ((1,39 + 0,62) \cdot x(1) + (22,00 + 6,48) \cdot x(2) + (3,61 + 3,36) \cdot x(3) + \\
 & + (1,89 + 90,18) \cdot x(4) + (1,5 + 0,99) \cdot x(5) + (0,47 + 0,42) \cdot x(6) + (16,35 + 12,25) \cdot x(7) + \\
 & + (44,03 + 2,69) \cdot x(8) + (0,04 + 0,39) \cdot x(9) + (7,17 + 12,10) \cdot x(10) + (2,39 + \\
 & + 2,81) \cdot x(11))) - 5,82) \cdot \exp((-0,2 \cdot ((5,83 \cdot x(1) + 53,67 \cdot x(2) + 92,22 \cdot x(3) + 3,53 \cdot x(4) + \\
 & + 4,21 \cdot x(5) + 0,84 \cdot x(6) + 42,03 \cdot x(7) + 18,23 \cdot x(8) + 0,84 \cdot x(9) + 7,69 \cdot x(10) + \\
 & + 16,39 \cdot x(11)) / ((1,39 + 0,62) \cdot x(1) + (22,00 + 6,48) \cdot x(2) + (3,61 + 3,36) \cdot x(3) + \\
 & + (1,89 + 90,18) \cdot x(4) + (1,50 + 0,99) \cdot x(5) + (0,47 + 0,42) \cdot x(6) + (16,35 + 12,25) \cdot x(7) + \\
 & + (44,03 + 2,69) \cdot x(8) + (0,04 + 0,39) \cdot x(9) + (7,17 + 12,10) \cdot x(10) + \\
 & + (2,39 + 2,81) \cdot x(11))) + 0,98) \cdot 4))
 \end{aligned} \tag{5.7}$$

$$\begin{aligned}
\sigma^2 = & 0,2721 + 0,1046 \cdot x_3 - 0,0375 \cdot x_{11} + (0,0827 + 0,084 \cdot x_3) \cdot (0,0942 \cdot (5,76 \cdot ((5,83 \cdot x(1) + 53,67 \cdot x(2) + \\
& 92,22 \cdot x(3) + 3,53 \cdot x(4) + 4,21 \cdot x(5) + 0,84 \cdot x(6) + 42,03 \cdot x(7) + 18,23 \cdot x(8) + 0,84 \cdot x(9) + 7,69 \cdot x(10) + \\
& + 16,39 \cdot x(11)) / ((1,39 + 0,62) \cdot x(1) + (22,00 + 6,48) \cdot x(2) + (3,61 + 3,36) \cdot x(3) + \\
& + (1,89 + 90,18) \cdot x(4) + (1,5 + 0,99) \cdot x(5) + (0,47 + 0,42) \cdot x(6) + (16,35 + 12,25) \cdot x(7) + \\
& + (44,03 + 2,69) \cdot x(8) + (0,04 + 0,39) \cdot x(9) + (7,17 + 12,10) \cdot x(10) + (2,39 + \\
& + 2,81) \cdot x(11))) - 5,82 \cdot \exp((-0,2 \cdot ((5,83 \cdot x(1) + 53,67 \cdot x(2) + 92,22 \cdot x(3) + 3,53 \cdot x(4) + \\
& + 4,21 \cdot x(5) + 0,84 \cdot x(6) + 42,03 \cdot x(7) + 18,23 \cdot x(8) + 0,84 \cdot x(9) + 7,69 \cdot x(10) + \\
& + 16,39 \cdot x(11)) / ((1,39 + 0,62) \cdot x(1) + (22,00 + 6,48) \cdot x(2) + (3,61 + 3,36) \cdot x(3) + \\
& + (1,89 + 90,18) \cdot x(4) + (1,50 + 0,99) \cdot x(5) + (0,47 + 0,42) \cdot x(6) + (16,35 + 12,25) \cdot x(7) + \\
& + (44,03 + 2,69) \cdot x(8) + (0,04 + 0,39) \cdot x(9) + (7,17 + 12,10) \cdot x(10) + \\
& + (2,39 + 2,81) \cdot x(11))) + 0,98 \cdot 4)))
\end{aligned} \tag{5.8}$$

As funções de média e variância serão empregadas como funções para compor o modelo de otimização multi-objetivos na produção de cimento Portland. A otimização em conjunto da função custo, função média e variância implica numa otimização estocástica e robusta do processo. Os resultados serão apresentados no próximo tópico deste capítulo.

5.3 RESULTADOS DE OTIMIZAÇÃO MULTI-OBJETIVOS NA PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

A modelagem da função de produção foi determinada e utilizada para ser otimizada considerando os delineamentos para conhecer a variabilidade da sensibilidade de cada variável na resposta.

Diante do conhecimento do comportamento das variáveis, através de técnicas de superfície de resposta foi possível obter uma função de média e variância da função custo de produção.

A otimização do custo de produção juntamente com a otimização da média e variância permite a obtenção de uma otimização robusta da produção de cimento Portland. Sendo assim, as funções custo, média e variância foram otimizadas no intuito de minimizá-las.

Nesta etapa foi utilizado o algoritmo NSGAI, disponível no MATLAB. A otimização foi realizada mantendo os parâmetros normais, isto é, a configuração padrão no programa.

O algoritmo foi satisfatório para resolver o problema de multi-objetivos proposto neste trabalho. Num problema de otimização multi-objetivos, não se tem uma única resposta e sim várias, que dependendo do interesse do usuário, ele pode escolher entre elas a mais viável.

Os resultados obtidos de misturas possíveis para obter cimento considerando as restrições de ordem operacional e ambiental são apresentados na Tabela 30. Com essas misturas, o custo de produção bem como a variância e a média de variância da função custo são apresentados na Tabela 31.

Os resultados mostram que é possível obter um cimento de qualidade através das misturas que se obteve da otimização. Os limites estabelecidos nas variáveis CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 são respeitados, o que permite obter clínquer que posteriormente será misturado com outras substâncias, tais como: escória, filler ou pozolana e gesso para formar os diversos tipos de cimento Portland composto, isto é, o cimento mais comercializado para as construções civis de pequeno e médio porte.

Devido à composição e a quantidade de entrada de cada variável, os tipos de cimento alítico (rico em C_3S), ou belíticos (rico em C_3A) podem ser gerados. Isto é possível devido a cada variável ser aceitável numa faixa de concentração.

No Brasil, é muito comum o cimento alítico, pois este é facilmente fabricado nas condições de operação das indústrias instaladas no país. O cimento belítico não é comum, porém é possível e mais fácil de ser obtido, pois a temperatura em geral é inferior a temperatura de formação do cimento alítico. Este tipo de cimento é muito investigado em países cujos fornos são do tipo verticais. A temperatura que estes fornos atingem não são suficientes para gerar o cimento alítico.

As características do cimento belítico diferem do alítico, como no tempo inicial de pega por exemplo. No Brasil, não existe uma legislação que nos obrigue a fabricar o cimento do tipo alítico, porém, a fabricação do cimento belítico implica numa informação ao usuário das propriedades de endurecimento do produto, para que este não interprete de forma errada as características do mesmo.

Tabela 30: Resultados de misturas possíveis para obter cimento Portland

Calcário	Argila	Areia	Óxido de Ferro	Carvão Mineral	Coque de Petróleo	Mix de Torre	Resíduo Alumínio	Fosfogesso	Mix Combustível	Moinha de Carvão
1,2315	0,0561	0,0869	0,0044	0,0000	0,0964	0,0100	0,0100	0,0494	0,0100	0,0000
1,2314	0,0560	0,0869	0,0044	0,0000	0,0972	0,0100	0,0100	0,0500	0,0100	0,0000
1,2318	0,0566	0,0870	0,0045	0,0000	0,0783	0,0100	0,0100	0,0499	0,0100	0,0000
1,2317	0,0561	0,0868	0,0044	0,0000	0,0975	0,0100	0,0100	0,0493	0,0100	0,0000
1,2313	0,0564	0,0869	0,0044	0,0000	0,0855	0,0100	0,0100	0,0501	0,0100	0,0000
1,2319	0,0565	0,0868	0,0044	0,0000	0,0893	0,0100	0,0100	0,0501	0,0100	0,0001
1,2318	0,0566	0,0869	0,0044	0,0000	0,0794	0,0100	0,0100	0,0499	0,0100	0,0000
1,2316	0,0566	0,0869	0,0044	0,0000	0,0800	0,0100	0,0100	0,0500	0,0100	0,0000
1,2318	0,0565	0,0868	0,0044	0,0000	0,0841	0,0100	0,0100	0,0500	0,0100	0,0000
1,2310	0,0561	0,0869	0,0044	0,0000	0,0931	0,0100	0,0100	0,0499	0,0100	0,0000
1,2314	0,0561	0,0869	0,0044	0,0000	0,0955	0,0100	0,0100	0,0496	0,0100	0,0000
1,2317	0,0566	0,0869	0,0044	0,0000	0,0797	0,0100	0,0100	0,0500	0,0100	0,0000
1,2342	0,0565	0,0869	0,0044	0,0000	0,0806	0,0100	0,0100	0,0500	0,0100	0,0007
1,2318	0,0566	0,0869	0,0044	0,0000	0,0790	0,0100	0,0100	0,0499	0,0100	0,0001
1,2314	0,0561	0,0869	0,0044	0,0000	0,0942	0,0100	0,0100	0,0497	0,0100	0,0000
1,2318	0,0565	0,0869	0,0044	0,0000	0,0836	0,0100	0,0100	0,0500	0,0100	0,0002
1,2316	0,0565	0,0869	0,0044	0,0000	0,0811	0,0100	0,0100	0,0499	0,0100	0,0000
1,2318	0,0565	0,0868	0,0044	0,0000	0,0859	0,0100	0,0100	0,0500	0,0100	0,0001
1,2313	0,0561	0,0869	0,0044	0,0000	0,0939	0,0100	0,0100	0,0498	0,0100	0,0000
1,2315	0,0561	0,0869	0,0044	0,0000	0,0921	0,0100	0,0100	0,0497	0,0100	0,0000
1,2315	0,0560	0,0869	0,0044	0,0000	0,0970	0,0100	0,0100	0,0495	0,0100	0,0000

Tabela 31: Valores obtidos para as funções objetivos.

f1	f2	f3
187,1030	4,8530	111,5417
187,1024	4,8530	111,6768
187,1041	4,8534	108,6854
187,1038	4,8529	111,7376
187,1027	4,8534	109,8203
187,1070	4,8528	110,4499
187,1042	4,8534	108,8526
187,1040	4,8535	108,9439
187,1042	4,8529	109,6039
187,1010	4,8533	111,0052
187,1026	4,8531	111,3996
187,1041	4,8532	108,9091
187,1279	4,8531	109,2194
187,1053	4,8534	108,8051
187,1025	4,8531	111,1885
187,1071	4,8530	109,5385
187,1038	4,8532	109,1215
187,1052	4,8529	109,8880
187,1022	4,8532	111,1400
187,1026	4,8531	110,8692
187,1030	4,8530	111,6450

Com as misturas apresentadas na Tabela 30, obtém-se a mistura de matérias-primas apresentada na Tabela 32.

Tabela 32: Resultado da Mistura obtida para a produção de cimento Portland com adição de resíduos como matéria-prima secundária, mineralizador e combustível alternativo.

Variáveis	CaO	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MgO
Quantidade (%)	62,0	19,0	4,0	2,16	1,20

Diante dos resultados obtidos, a otimização da produção de cimento Portland considerando o uso de mineralizadores como o fosfogesso bem como resíduos como substitutos parciais de matérias-primas e combustíveis é viável tanto na parte econômica, operacional quanto ambiental.

A introdução dos resíduos Mix de Torre, Resíduo de Alumínio e fosfogesso, contribui com a redução de matérias-primas na produção de cimento Portland sem interferir de forma negativa no processo. A quantidade de cada resíduo introduzido no processo de acordo com os dados de otimização são apresentados na Tabela 33.

Tabela 33: Introdução de Resíduos na Produção de cimento Otimizada

Variáveis	Mix de Torre	Resíduo de Alumínio	Fosfogesso
Entrada por tonelada de clínquer Produzido (%/ton)	7,0	7,0	3,411
Entrada por dia (Tonelada)	15,80	15,80	78,45
Entrada por mês (Tonelada)	474,00	474,00	2354

Para uma produção diária de 2300 toneladas de cimento Portland, a introdução de resíduos como substitutos parciais de matérias-primas representa uma economia de aproximadamente 5% na introdução de matérias-primas tradicionais. Além da preservação de minas, a introdução de resíduos permite um descarte ambientalmente correto de 110 toneladas diárias destes resíduos, permitindo a utilização de sua composição para compor o produto cimento e evitando que estes resíduos sejam armazenados em grandes áreas impactando o meio ambiente atmosférico, terrestre e ou aquático.

O resíduo fosfogesso é conhecido da comunidade por ser mineralizador. Porém, seu uso não é conhecido nas indústrias cimenteiras devido a este não ser classificado como resíduo perigoso, e portanto não desperta interesse por parte de geradores descartá-lo de forma ambientalmente correta.

Entretanto, autores como Kacimi *et.al.*, (2006) alertam que este resíduo contém inúmeros metais conhecidos da comunidade por serem tóxicos, como o caso do Cr, Cd, Pb e outros. Sendo assim, sua introdução no processo deve ser limitada para que elementos traços não possam ultrapassar os limites de segurança estipulados pelos órgãos ambientais.

A introdução deste resíduo foi limitada e de acordo com os resultados este não afeta as limitações dos elementos traços determinados nas restrições do processo de otimização.

Embora se fale da composição, muitos estudos e dados de fabricantes não declaram na composição do resíduo fosfogesso tais elementos traços que são prejudiciais ao processo de produção e do meio ambiente.

Sendo assim, considerando que tais composições não são de fato existentes, o limite do resíduo fosfogesso pode ser alterada. A Tabela 34 apresenta as misturas possíveis quando o resíduo fosfogesso é introduzido sem restrição de quantidade ao processo.

Tabela 34: Resultados obtidos considerando a introdução de fosfogesso sem restrição

Calcário	Argila	Areia	Óxido de Ferro	Carvão Mineral	Coque de Petróleo	Mix de Torre	Resíduo Alumínio	Fosfogesso	Mix Combustível	Moinha de Carvão
1,0371	0,0745	0,0789	0,0003	0,0006	0,0027	0,0107	0,0100	0,4382	0,0100	0,0506
1,0445	0,0715	0,0760	0,0000	0,0003	0,0017	0,0104	0,0100	0,4299	0,0100	0,0824
1,0447	0,0715	0,0758	0,0000	0,0003	0,0015	0,0104	0,0100	0,4292	0,0100	0,1177
1,0446	0,0715	0,0760	0,0000	0,0003	0,0017	0,0104	0,0100	0,4294	0,0100	0,0877
1,0444	0,0715	0,0762	0,0001	0,0004	0,0023	0,0104	0,0100	0,4316	0,0100	0,0671
1,0429	0,0726	0,0772	0,0002	0,0004	0,0025	0,0105	0,0100	0,4375	0,0100	0,0599
1,0447	0,0715	0,0759	0,0000	0,0004	0,0015	0,0104	0,0100	0,4293	0,0100	0,1080
1,0438	0,0716	0,0766	0,0001	0,0004	0,0024	0,0104	0,0100	0,4314	0,0100	0,0637
1,0417	0,0735	0,0781	0,0002	0,0005	0,0026	0,0105	0,0100	0,4441	0,0100	0,0534
1,0447	0,0715	0,0758	0,0000	0,0003	0,0015	0,0104	0,0100	0,4292	0,0100	0,1132
1,0446	0,0715	0,0759	0,0000	0,0003	0,0017	0,0104	0,0100	0,4294	0,0100	0,0959
1,0416	0,0732	0,0779	0,0002	0,0004	0,0026	0,0105	0,0100	0,4447	0,0100	0,0548
1,0446	0,0715	0,0760	0,0000	0,0003	0,0018	0,0104	0,0100	0,4301	0,0100	0,0805
1,0444	0,0715	0,0760	0,0000	0,0004	0,0017	0,0104	0,0100	0,4306	0,0100	0,0738
1,0433	0,0727	0,0776	0,0002	0,0004	0,0027	0,0105	0,0100	0,4473	0,0100	0,0564
1,0445	0,0715	0,0760	0,0000	0,0003	0,0017	0,0104	0,0100	0,4296	0,0100	0,0831
1,0444	0,0715	0,0761	0,0000	0,0003	0,0016	0,0104	0,0100	0,4316	0,0100	0,0695
1,0425	0,0732	0,0774	0,0001	0,0004	0,0028	0,0104	0,0100	0,4385	0,0100	0,0582
1,0446	0,0715	0,0760	0,0000	0,0003	0,0016	0,0104	0,0100	0,4294	0,0100	0,0862

Comparando os resultados das Tabelas 31 e 35, o custo de produção tende a ser menor quando se usa o resíduo fosfogesso sem restrição, pois devido a este possuir em sua composição quantidades de CaO, o programa de otimização busca introduzi-lo numa

quantidade maior para que o uso de calcário seja reduzido, já que este é uma variável que representa impacto na variação de custo quando esta sofre uma pequena variação de preço. Assim como com o calcário, as variáveis, areia, moinha e energia elétrica são variáveis que o programa tende a restringir para que o custo seja reduzido mas mantendo as restrições impostas no problema.

Tabela 35: Resultados de média (f1), variância (f2) e custo de produção (f3) de cimento Portland com a introdução do resíduo fosfógeno sem restrição.

f1	f2	f3
187,1429	4,8167	97,2204
187,7080	4,8027	101,5411
188,2972	4,8006	106,4581
187,7959	4,8023	102,2793
187,4537	4,8045	99,5159
187,3266	4,8093	98,5584
188,1347	4,8012	105,1112
187,3923	4,8059	99,0458
187,2147	4,8135	97,7096
188,2224	4,8009	105,8318
187,9341	4,8019	103,4353
187,2428	4,8133	97,8816
187,6767	4,8029	101,2964
187,5657	4,8035	100,3509
187,2716	4,8110	98,1356
187,7197	4,8026	101,6385
187,4943	4,8038	99,7194
187,2967	4,8102	98,3858
187,7712	4,8024	102,0570

Diante dos resultados, a introdução do resíduo fosfógeno sem limite declarado em restrição, apresenta uma introdução maior em quantidade por kilograma de clínquer produzido, conforme mostra a Tabela 36.

Tabela 36: Resultado da introdução de resíduo fosfógeno sem restrição

Variáveis	Mix de Torre	Resíduo de Alumínio	Fosfógeno
Entrada por tonelada de clínquer Produzido (%/ton)	1,10	0,58	28,80
Entrada por dia (Tonelada)	25,58	7,63	8.639,4
Entrada por mês (Tonelada)	767,40	228,90	259.18

Ainda que não se tenha dados que indiquem a real composição do resíduo fosfógeno, a introdução na quantidade de 28,80% do mesmo, se torna inviável devido ao acúmulo de gases gerados provenientes da quantidade de matéria-prima e combustível introduzido.

Portanto, neste trabalho, em virtude das reais condições da indústria cimenteira, o uso de resíduo como substituto parcial de matéria-prima não deve ultrapassar o limite de 10%.

Os resultados obtidos na Tabela 31 indicam uma introdução de 5%, considerando os limites operacionais para os elementos traços no cimento oriundo da introdução dos resíduos.

Os valores de custo de produção se apresentam maiores quando o uso de resíduos é limitado. Para manter a mistura nas proporções desejadas, o modelo de otimização aumenta a quantidade de entrada das variáveis que são significativas ao processo, tais como calcário, areia, moinha e energia elétrica, ocasionando um custo maior de produção.

Quanto ao uso de resíduos como combustíveis secundários, a quantidade de cada combustível são descritas na Tabela 37.

Tabela 37: Resultado do consumo de combustível na Produção de cimento Portland com co-processamento

Variáveis	Carvão Mineral	Coque de Petróleo	Mix de Combustível	Moinha de Carvão
Entrada por tonelada de clínquer Produzido (%/ton)	0	95,68	4,32	0
Entrada por dia (Tonelada)	0	225.000	23.000	0

A redução do consumo de combustível na indústria cimenteira é valiosa, pois devido à grande quantidade de combustível consumida, a introdução de resíduos é economicamente vantajosa. Além de reduzir o gasto com combustível, a indústria ao co-processar promove o recebimento de proventos oriundos da destruição térmica conforme exigem as leis ambientais.

Com a introdução dos resíduos, a otimização da produção com restrições de ordem operacional, isto é, os limites de cada variável que irá compor as misturas e formar as composições químicas desejadas, as restrições quanto à redução de energia (os módulos de Alumina, de Sílica e o fator de Saturação da cal), os limites térmicos, ou seja, o consumo de combustível para garantir a temperatura necessária ao processo e os limites de elementos traços no cimento são mantidos, garantindo a qualidade esperada no processo.

O estudo da média e variância da função custo determinística deste trabalho, permitiu obter um resultado melhor do processo otimizado em conjunto, isto é, otimização multi-objetivos, quando comparado aos resultados da otimização mono-objetivo.

Além de melhorar, pois o programa busca melhores misturas e permite que embora se tenha misturas diferentes, o custo de produção não varia tanto, obtendo assim uma otimização robusta do custo de produção de cimento Portland com adição de resíduos como matérias-primas secundárias, como mineralizadores e como combustíveis alternativos ao processo.

Em geral, quando se otimizam várias funções objetivos, o resultado costuma ser prejudicado quando comparado com a otimização mono-objetivo. Este fato se deve ao algoritmo tentar atender a todos os objetivos ao mesmo tempo.

Tal efeito não ocorreu com a produção de cimento. A explicação está na variação da mistura que o algoritmo apresenta, buscando obter menores quantidades das variáveis que são significativas ao processo, ou seja, a otimização da produção de cimento Portland em conjunto com a minimização da média e variância da função custo inicial (determinística), permite obter resultados que minimizem e estabilizem o custo, fixando proporções para os componentes de maneira que o custo final seja menos sensível à variação de preços das variáveis significativas ao processo.

5.4 RESULTADOS DO CALOR DE FORMAÇÃO NA PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

A quantidade de combustível utilizado para fabricar o clínquer com mineralizador foi menor.

Estudos realizados com os mineralizadores fluorita e carbonato de cálcio indicam que os resultados são promissores. Porém, a adição dos mineralizadores considerando sua aquisição como mais um custo à indústria, se torna inviável, pois seu custo, principalmente da fluorita é elevado. Embora as indústrias conheçam a vantagem dos mineralizadores, ainda não é viável economicamente realizar a compra como mais um insumo. A grande vantagem de introduzir mineralizadores ao processo será quando estes provierem de resíduos, como no exemplo estudado do fosfogesso.

Embora os resíduos utilizados neste trabalho sejam obtidos de dados reais das indústrias cimenteiras, muitos dos constituintes não são fornecidos, como por exemplo, a quantidade de

mercúrio e prata. A falta de informação pode ser devido às técnicas de análises não serem eficientes para analisar quantidades muito pequenas. Por outro lado, a falta da informação pode ser devido ao resíduo não apresentar de fato a concentração destes elementos. No caso do mercúrio que é um elemento volátil e prejudicial à sociedade devido ao seu efeito acumulativo, a concentração mínima ou até mesmo a sua ausência nos resíduos é favorável para o processo.

Capítulo 6

CONCLUSÕES

6.1 CONCLUSÕES

A complexidade da produção de cimento Portland implica no uso de técnicas de otimização. Embora as variáveis envolvidas sejam matérias-primas comumente encontradas e conhecidas por todos, a mistura delas bem como a quantidade são condições específicas que obrigam a simular as respostas de forma a obter um produto de qualidade, em pouco tempo, com segurança do que se está emitindo do processo.

A modelagem da função custo determinística já existia e as variáveis envolvidas, pouco se tem dados reais de custo por parte das indústrias de cimento Portland. O uso das técnicas de Planejamento de Experimentos tanto para gerar um *Screening Designs*, quanto para gerar um planejamento completo foram de suma importância para se conhecer o comportamento das variáveis na resposta final, isto é, as técnicas aplicadas permitiram conhecer as variáveis significativas do processo e mediante estes dados poder gerar uma superfície de resposta que represente a produção de cimento Portland. Com as técnicas, foram obtidas as funções de média e variância da função custo conhecida anteriormente.

Mediante as três funções, isto é, a função custo determinística, a função de média e de variância do custo, para se otimizar de forma robusta a produção de cimento Portland, técnicas de otimização evolucionária multi-objetivos foram empregada.

Como o objetivo do trabalho era obter uma mistura de matérias-primas tradicionais e secundárias, combustíveis tradicionais e secundários que resultasse num custo menor e robusta, a técnica de otimização multi-objetivo NSGAI se mostrou eficiente como ferramenta para se obter um resultado satisfatório e de forma rápida.

Como foi relatado no capítulo anterior, o uso de resíduos como substitutos parciais de matéria-prima juntamente com o mineralizador fosfogesso, obteve uma mistura que reduz em aproximadamente 5% do consumo de matéria-prima tradicional.

Assim como nas matérias-primas, os resíduos com poder calorífico empregados no processo, conseguem reduzir o consumo de combustível tradicional, chegando até mesmo a substituí-los por completo (como no caso da moinha). O consumo exigido de calor é suprido pela introdução dos resíduos em conjunto com um dos combustíveis tradicionais.

Devido ao alto custo de mineralizadores, em especial a fluorita, (CaF_2) o custo final de produção se torna maior que o custo de produção convencional. Pesquisas mostram que é possível adquirir mineralizadores através de resíduos, o que favoreceria a diminuição do custo final de produção. Neste caso, o resíduo fosfogesso empregado juntamente com matéria-prima, favorece a aceleração das reações, permitindo que a temperatura de clínquerização seja menor. Tal fato implica num consumo menor de combustível e permite que outros resíduos ou maiores quantidades de resíduos com poder calorífico possam ser empregados no processo de fabricação de cimento Portland sem afetar a qualidade do produto final, garantindo que elementos traços encontrados no cimento não ultrapassem os limites aceitáveis tanto na parte operacional quanto na ambiental.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dando continuidade aos estudos, como sugestão para trabalhos futuros são propostos:

- Aplicar técnicas de otimização multi-objetivos com pertinência fuzzy para critério de prioridade entre as funções objetivo.

- Aplicar técnicas de otimização para obter uma única mistura de resíduos, isto é, otimizar o *blending*.
- Aplicar otimização considerando os limites ambientais de emissões.
- Aplicar técnica de otimização multi-objetivo considerando a função de poluentes como restrição.
- Investigar a introdução de outros resíduos no processo de fabricação de cimento Portland.
- Um software que analise a disponibilidade de resíduos, matérias-primas e combustíveis e dê como resposta, a quantidade de cada variável, fornecendo o custo final, a quantidade de poluentes emitidos para a atmosfera, limite de emissões de metais controlados por lei e o consumo de combustível é uma solução viável economicamente para a indústria cimenteira e viável ambientalmente devido ao descarte de grandes quantidades de resíduos.

Vale ressaltar que as atividades realizadas neste trabalho foram desenvolvidas em duas vertentes: Uma na área tecnológica do cimento, com o acréscimo de resíduos como substituto de matéria-prima e mineralizadores em quantidades máximas dentro do forno rotativo de cimento, de forma que restrições de ordem operacional e ambiental possam ser respeitadas.

A outra vertente deste trabalho foi a otimização. O processo de fabricação de cimento foi modelado considerando as variáveis como sendo determinísticas e estocásticas de acordo com o estudo desenvolvido pelas técnicas de planejamento e superfície de resposta.

A ferramenta otimização multi-objetivos permitiu obter uma otimização robusta e estocástica da produção de cimento Portland, cumprindo com o objetivo de minimizar o custo de produção, juntamente com a adição de resíduos tanto como matéria-prima secundária quanto combustível secundário, considerando os limites estudados para a concentração de elementos traços no produto.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ACHTERNBOSCH, M., BRAUTIGAM, K. R., HARTLIEB, N., KUSPSCH, C., RICHERS, U., STEMMERMANN, P.. “Heavy Metals in Cement and Concrete Resulting from the Co-incineration of Wastes in Cement Kilns with Regard to the Legitimacy of Waste Utilisation”. Umwelt Bundes Amt. 2003.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Antimony, Atlanta, Georgia, is a federal public health agency of the U.S. Department of Health and Human Services. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=58>. Acesso em 10 nov. 2009.

AHLUWALLA, S. C., PAGE, C. H. “Effect of low grade fuels, combustible wastes and non-traditional raw materials”. 9th International Congress on the Chemistry of Cement. 1992.

ALI, M. M.; TORN, A.; VIITANEN, S.. “A Numerical Comparison of some Modified Controlled Random Search Algorithms”. JOURNAL OF Global Optimization 11, p. 377 – 385, 1997.

ARIKAN, M.. “Feasibility analysis of manufacturing high performance – ecological cement in Turkey”. Building and Environment 39, p. 1125 – 1130, 2004.

ABETRE - Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de resíduos Industriais –. Disponível no site: www.abetre.com.br. Acesso em 02 de março de 2006.

ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland –. “Guia Básico de Utilização do Cimento Portland”. 7 edição. São Paulo. (BT – 106), p. 28, 2002.

ÁVILA, S. L.; SILVA, C. B. da; CARPES, Jr. W. P.; VASCONCELOS; J. A. “Otimização – Conceitos Básicos, Ferramentas e Aplicações”. Revista de Automação e Tecnologia da Informação. Florianópolis – Santa Catarina. Vol.2, n 1, p. 70 – 75, 2003.

BARROS, A. M.; TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D.C.R.. “Evaluation of the incorporation ratio of ZnO, PbO and CdO into cement clinker”. Journal of Hazardous Materials B112, p. 71-78, 2004.

BATTAGIN, A. F.. “Uma breve história do cimento Portland”. Matéria técnica apresentada no site www.comunidadeconstrucao.com.br, acessado em 13/03/07.

BAYKASOGLU, A.; Öztas, A.; ÖZBAY, E., “Prediction and multi-objective optimization of high-strength concrete parameters via soft computing approaches”. Expert Systems with Applications 36, p. 6145–6155, 2009.

BECH; C.; MISHULOVICH, A.. ”Preheaters and Precalciners”. In: BHATTY, Javed I.; MILLER, F. MacGregor e KOSMATKA, Steven H. Innovations in Portland Cement Manufacturing, CD400. Skokie, Illinois, U.S.A. Portland Cement Association, 2004. P. 269 - 285.

BENZER, H.; ERGUN, L.; LYNCH, A. J.; ONER, M.; GUNLU, A.; CELIK, I. B.; AYDOGAN, N.. “Modelling Cement Grinding Circuits”.Minerals Engineering. Vol. 14, p. 1469 – 1482, 2001.

BERNACHID, My. Y.; ROGEZ, J..”The effect of Cr₂O₃ and P₂O₅ additions on the phase transformations during the formation of calcium sulfoaluminate C₄A₃S”. Cement and Concrete Research 35, p. 2074-2080, 2005.

BHATTY, Javed I. “Role of Minor Elements in Cement Manufacture and Use”. Research and Development Bulletin RD109T. Portland Cement Association. Skokie, Illinois, U.S.A. 1995.

BILIM, C.; ATIS, C. D.; TANYILDIZI, H.; KARAHAN, O.. “Predicting the compressive strength of ground granulated blast furnace slag concrete using artificial neural network”. Advances in Engineering Software 40, p 334–340, 2009.

BLANCO-VARELA, M. T.; PUERTAS, F.; VÁSQUES, T.; PALOMO, A.. “Modelling of the Burnability of White Cement Raw Mixes Made with CaF_2 and CaSO_4 ”. *Cement and Concrete Research* 26, p. 457-464, 1996..

BONABEAU, E. THERAULAZ, G., DENUBOURG J. L.. “Dominance Orders in Animal Societies: The Self-organization Hypothesis Revisited”. *Bulletin of Mathematical Biology* 61, p 727–757, 1999.

BORTOLOSSI, H. J., PAGNONCELLI, B. K. . “Uma Introdução à Otimização sob Incerteza”. II Biental da Sociedade Brasileira de Matemática. Universidade Federal de Goiás. 6 a 10 de novembro de 2006. <http://www.mat.puc-rio.br/~hjbortol/disciplinas/2006.1/soe/arquivos/iii-biental-sbm-texto.pdf>, acessado em 16/04/07.

BOWER, J.; SAVAGE, K. S.; WEINMAN, B.; BARNETT, M. O.; HAMILTON, W. P.; HARPER, W.F.. “Immobilization of mercury by pyrite (FeS_2)”. *Environmental Pollution* 156, p. 504 e 514, 2008.

BRAGA, B., HESPANHOL, I., CONEJO, J. G. L., BARROS, M. T. L., SPENCER, M., PORTO, M., NUCCI, N., JULIANO, N., EIGER, S. “Introdução à Engenharia Ambiental”. São Paulo, Ed. Prentice Hall, 2002.

BRASIL, Resolução nº264 de 26 de agosto de 1999. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Estabelece procedimentos, critérios e aspectos técnicos específicos de licenciamento ambiental para o co-processamento de resíduos em fornos rotativos de clínquer, para a fabricação de cimento. Diário Oficial (da) República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 20 de março de 2000.

BREUGEL, K. van. “Modelling of cement-based systems – the alchemy of cement chemistry”. *Cement and Concrete Research* 24, p 1661 – 1668, 2004.

BRANDT, A. M. MARKS, M. “Optimization of the Material Structure and Composition of Cement Based Composites”. *Cement and Concrete Composites* 18, p. 211-279, 1996.

BRITISH GEOLOGICAL SURVEY. "Mineral Profile: Cement Raw Materials". Natural Environmental Research Council. Novembro, 2005.

CARPIO, R. C. "Otimização no Co-Processamento de Resíduos na Indústria do Cimento Envolvendo Custo, Qualidade e Impacto Ambiental". Tese de Doutorado – UNIFEI. Itajubá-MG, 2005.

CARVALHO, J. L. R.; ASSIS, P. S.; CAMILO, R. D.; FIGUEIRA, R. M.; CAMPOS, V. F. "Dados Termodinâmicos para Metalurgistas". Departamento de Engenharia Metalúrgica – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. 1977.

CARRASCO, M. F., MENÉNDEZ, G.; BONAVENTI, V.; IRASSAR, E. F. "Strength optimization of "Tailor-made Cement" with limestone filler and blast furnace slag". Cement and Concrete Research 35, p. 1324-1331, 2005.

CASTRO, R. E. "Otimização de Estruturas com Multi-objetivos Via Algoritmos Genéticos de Pareto" Tese de Doutorado - COPPE / UFRJ – Rio de Janeiro –RJ, 2001.

CEMBUREAU. "Climate Change, Cement and the EU." THE EUROPEAN CEMENT INDUSTRY CONTRIBUTION TO EMISSION REDUCTION CO₂". 1998.

CEMBUREAU. "Best Available Techniques for the Cement Industry". A Contribution from the European Cement Industry to the Exchange of Information and Preparation of the IPPC BAT REFERENCE Document for the Cement Industry. 1999.

CEMIG – Companhia Energética do Estado de Minas Gerais. "23º Balanço Energético do Estado de Minas Gerais". Belo Horizonte – MG. 2008. 177 p.

CEMIG – Companhia Energética do Estado de Minas Gerais. "21º Balanço Energético do Estado de Minas Gerais". Belo Horizonte – MG. 2006. 173 p.

CHATTERJEE, A. K. "An Indian Experience of Technology Acquisition in Cement". Advn Cem Bas Mat. 2, 1995. p 240-243.

CHATTERJEE, A. K.. “High Belite Cements Present Status and Future Technological Options: Part I”. Cement and Concrete Research, Vol. 26, 1996. p 1213 – 1225.

CHATTERJEE, A. K.. ”Raw Materials Selection”. In: BHATTY, Javed I.; MILLER, F. MacGregor e KOSMATKA, Steven H. Innovations in Portland Cement Manufacturing, CD400. Skokie, Illinois, U.S.A. Portland Cement Association, 2004. P. 37 - 64.

CHEN, T. Y.; HSU, Y. S.. “A multiobjective optimization solver using rank-niche evolution strategy”. Advances in Engineering Software 37, 2006. p 684–699.

COELLO COELLO, C. A.; LAMONT, G. B.; VAN VELDHUIZEN, D. A.. “Evolutionary Algorithms for Solving Multi-Objective Problems”. Illinois, Springer, 2007. 761 p.

COMMANDRÉ, J. –M.; SALVADOR, S.. “Lack of correlation between the properties of a petroleum coke and its behaviour during combustion”. Fuel Processing Technology 86 p.795–808, 2005.

COOK, A., KEMM, J. “Health impact assessment of proposal to burn tyres in a cement plant”. Environmental Impact Assessment Review 24, p. 207–216, 2004.

DEB, k. “Multi-Objective Optimization using Evolutionary Algorithms”. John Wiley & Sons, LTD. 2001.

DEJA, J.; “Immobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} in alkali-activated slag binders”. Cement and Concrete Research, 32, 2002. p 1971 – 1979.

DIAS, A. H. F. “Algoritmos Genético Aplicado a Problemas com Múltiplos Objetivos”. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte – 2000.

DIAS, A. H. F., VASCONCELOS, J. A. de. “Multiobjective Genetic Algorithms Applied to Solve Optimization Problems”. IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 38, n°2, p. 1133 – 1136. 2002.

DUDA, W. H.. “Manual Tecnológico del Cemento”.Editores Tecnicos Associados, S. A. Barcelona - Espanha. 1977.

EMANUELSON, A.; HANSEN, S.; VIGGH, E.. “A comparative study of ordinary and mineralised Portland cement clinker from two different production units Part I: Composition and hydration of the clinkers”. *Cement and Concrete Research* 33 2003. 1613-1621.

EHRGOTT, M.; GANDIBLEUX, X.. “Approximative Solution Methods for Multiobjective Combinatorial Optimization”. *Sociedad de Estadística e Investigación Operativa*. Vol. 12, N°1, 2004. p. 1-89.

FARINA, M.; AMATO, P.. “A fuzzy definition of “Optimality” for many-criteria optimization problems”. *IEEE Transactions on systems, Man, and Cybernetics, Part A: Systems and Humans*, Vol.34, n° 3, 2004. P. 315 – 326.

FONSECA, C. M.; FLEMING, P. J.. “An Overview of Evolutionary Algorithms in Multiobjective Optimization”. The University of Shefeld, Department of Automatic Control and Systems Engineering – 1995.

GABEL, K.; TILLMAN, A. M. “Simulating operational alternatives for future cement production”. *Journal of Cleaner Production* 13, 2005. 1246-1257.

GARCIA, R.. “Combustíveis e Combustão Industrial”. Editora Interciência, Rio de Janeiro – 2002.

GIUNTA, A. A. “Aircraft Multidisciplinary Design Optimization Using Design of Experiments Theory and Response Surface Modeling Methods”. Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, Virginia. 1997.

GOLDBERG, D. E.. “Algorithmes génétiques: exploration, optimisation et apprentissage automatique. Paris: Addison-Wesley; 1994.

GOUDA, G. R.. “Effect of clinker composition on grindability”. *Cement and Concrete Research*, Volume 9, Issue 2, March 1979. p 209-218.

HARRISON, K. W. “Two- stage decision making under uncertainty and stochasticity: Bayesian Programming”. *Advances in Water Resources* 30, 2007. p 641-664.

HALICZ, L.; NATHAN, Y.; BEN-DOR, L. “The Influence of P_2O_5 on clinker reactions”. *Cement and Concrete Research*, Volume 14, 1984. p 11-18.

ILIUTA, I.; DAM-JOHANSEN, K.; JENSEN, L. S.. “Mathematical modelling of an in-line low-Nox calciner”. *Chemical Engineering Science*. 57, 2002. p 805-820.

IRANZO, M. M.; HERRERO, J. M.; SANCHIS, J.; BLASCO, X.; GARCIA-NIETO, S.. “Applied Pareto multi-objective optimization by stochastic solvers”. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*. 22, 2009. p 455–465.

LEUNG, Y. W.; WANG, Y. “Multiobjective Programming Using Uniform Design and Genetic Algorithm”. *IEEE Transactions, Man and Cybernetics - part C: Applications and Reviews*, vol. 30, nº 3, 2000.

LORA, E. E. S.; “Prevenção e Controle da Poluição nos Setores Energéticos, Industrial e de Transporte”. Brasília – DF: ANEEL, 2002.

KAANTEE, U.; ZEVENHOVEN, R.; BACKMAN, R.; HUPA, M.. “Modelling a cement manufacturing process to study possible impacts of alternative fuels”. TMS Fall 2002 Extraction and Processing Division Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects. Lulea, Suécia, 16 – 20 de Junho, 2002.

KAANTEE, U.; ZEVENHOVEN, R.; BACKMAN, R.; HUPA, M.. “Cement manufacturing using alternative fuels and the advantages of process modeling”. *Fuel Processing Technology* 85, p. 293-301, 2004.

KACIMI, L.; SIMON-MASSERON, A.; GHOMARI, A.; DERRICHE, Z.. “Reduction of clinkerization temperature by using phosphogypsum”. *Journal of Hazardous Materials* 137, 2006. p 129-137.

KAEFER, L.F. “A Evolução do Concreto Armado”. PEF 5707 – Conceção, Projeto e Realização das estruturas: aspectos históricos – São Paulo. 1998.

KAKALI, G.; TSIVILIS, S.; KOLOVOS, K.; VOGLIS, N.; AIVALIOTIS, J.; PERRAKI, T.; PASSIALAKOU, E.; STAMATAKIS, M.. ”Use of secondary mineralizing raw materials in cement production. A case study of a wolframite–stibnite ore”. *Cement & Concrete Composites* 27, p. 155-161, 2005.

KANTRO, D. L.; BRUNAUER, S.; WEISE, C. H.. “The ball mill hydration of tricalcium silicate at room temperature”. *Journal of Colloid Science*, 14, 4, p. 363-376, 1959.

KOLOVOS, K. G. “Waste ammunition as secondary mineralizing raw material in Portland cement production”. *Cement & Concrete Composites* 28, p. 133-143, 2006.

KOLOVOS, K.; LOUTSI, P.; TSIVILIS, S.; KAKALI, G.. “The effect of foreign ions on the reactivity of the $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system Part I: Anions”. *Cement and Concrete Research* 31, p. 425-429, 2001.

KONAK, A.; COIT, D. W.; SMITH, A. E.. “Multi-objective optimization using genetic algorithms: A tutorial”. *Reliability Engineering and System Safety* 91, p. 992–1007, 2006.

KLEMM, W. A.. “Cement Manufacturing – A historical perspective”. In: BHATTY, Javed I.; MILLER, F. MacGregor e KOSMATKA, Steven H. *Innovations in Portland Cement Manufacturing*, CD400. Skokie, Illinois, U.S.A. Portland Cement Association, 2004. P. 1-36.

MANIAS; C. G.. “Kiln Burning Systems”. In: BHATTY, Javed I.; MILLER, F. MacGregor e KOSMATKA, Steven H. *Innovations in Portland Cement Manufacturing*, CD400. Skokie, Illinois, U.S.A. Portland Cement Association, 2004. P. 239 - 268.

MANDAL, ROY, P.. “Modeling the compressive strength of molasses–cement sand system using design of experiments and back propagation neural network”. *Journal of Materials Processing Technology* 180, p. 167–173, 2006.

MANZANARES FILHO, N.; ALBUQUERQUE, R. B. da F.. “Accelerating Controlled Random Search Algorithms using a Distribution Strategy”. In: *EngOpt 2008- International*

Conference on Engineering Optimization, 2008, Rio de Janeiro - RJ - Brasil. EngOpt 2008 Proceedings. Rio de Janeiro - RJ - Brasil : COPPE/UFRJ, 2008. v. 1. p. 1-9.

MARÍNGOLO, V.. “Clínquer Co-Processado: Produto de Tecnologia Integrada para Sustentabilidade e Competitividade na Indústria de Cimento”. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo – USP. São Paulo – SP, 2001.

MARTINS, V. C.. “Otimização dos Processos de Dosagem e Proporcionamento do Concreto Dosado em Central com a Utilização de Aditivos: Estudo de Caso”. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis – SC, 2005.

MILLER, F. M.. “Raw Mix Design Considerations”. In: BHATTY, Javed I.; MILLER, F. MacGregor e KOSMATKA, Steven H. Innovations in Portland Cement Manufacturing, CD400. Skokie, Illinois, U.S.A. Portland Cement Association, 2004. P. 65-80.

MINOCHA, A. K.; NEERAJ, J.; VERMA, C.L. “Effect of inorganic materials on the solidification of heavy metal sludge”. Cement and Concrete Research, 33, 2003. p 1695-1701.

MOINO, C. A. A.. “Metodologia para Projeto Inverso de Aerofólios em Grades de Turbomáquinas Via Otimização por Busca Aleatória Controlada”. 2006. 78 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.. “Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros”. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. – LTC - Segunda Edição. 2003.

MOKRZYCKI, E., BOCHEN’CZYK, A. U.. “Alternative fuels for the cement industry”. Applied Energy 74, 2003. p 95-100.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. “Response Surface Methodology - Process and Product Optimization Using Designed Experiments”. Wiley Interscience, 2002.

NASH, S.G., SOFER, A., “Linear and nonlinear programming”, Copyright McGraw-Hill. New York 1996.

NEMHAUSER, G. L.; RINNOOY KAN, A. H. G.; TODD, M. J.. “Handbooks in Operations Research and Management Science”. Volume 1: Optimization, north-Holland, 1991.

NOVOTNY, A. A.; FEIJÓO, R. A. e TAROCO, E. “Análise de sensibilidade contínua”. Laboratório de Computação Científica. Coordenação de formação de recursos humanos. Petrópolis – RJ, 2006.

OLIVEIRA, L. S. “Uma contribuição ao estudo dos métodos de otimização multi-objetivo”. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia – Uberlândia - MG. 2005.

OSBORNE, G. J.. “Durability of Portland blast-furnace slag cement concrete”. Cement and Concrete Composites 21, 1999. p 11-21.

OSS, H. G. van. “Cement” U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2004. Disponível em: <http://www.economywatch.com/mineral/cement-production.html>, acesso em 10 de setembro de 2009.

OTTOBONI, A. P.; SOUZA, I.; SILVA, R. J.; MENON, G. J... “Efficiency of Destruction of Waste Used in the Co-incineration in the Rotary Kilns”. Energy Conversion and Management, Great Britain, v. 39, p. 1899-1909, 1998.

PAGNONCELLI, B. K. “Otimização Estocástica e Aplicações”. Departamento de Matemática - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2006. Disponível em: <http://www.mat.puc-rio.br/~hjbortol/disciplinas/2006.1/soe/>, acesso em 10 de abril de 2007.

POLETTINI, A.; POMI, R.; SIRINI, P.; TESTA, F. “Properties of portland cement stalised MSWI fly ashes”. Journal of Hazardous Materials B88, p. 123 – 138, 2001.

PRADO, U. S.; SILVA, L. L.; MARTINELLI, J. R.; BRESSIANI, J. C.. “Obtenção de Fritas Utilizando Resíduos Industriais: Uso de Resíduo Perigoso da Indústria do Alumínio – SPL”. Cerâmica Industrial 13 (6), Novembro/Dezembro 2008.

PRICE, W. L. “A Controlled Randon Search Procedure for Global Optimisation”. The Computer Journal, Vol. 20, p. 367-370, 1977.

PRINCIANDARO, M.; MAZZIOTTI, G.; VEGLIÓ, F.. “Effect of Burning Supplementary Waste Fuels on the Pollutant Emissions by Cement Plants: a Statistical Analysis of Process Data”. Resources, Conservation and Recycling 00, p. 1-24, 2003.

PUERTAS, F.; BLANCO-VARELA, M. T.; VASQUEZ, T.; PALOMO A. “Influence of sand nature on burnability of white cement raw mixes made using CaF_2 and CaSO_4 , fluxing/Mineralizer pair”. Cement and Concrete Research, 26, p. 1361-1367, 1996.

PUERTAS, F.; SORIA, J.; BLANCO-VARELA, M. T.; VASQUEZ, T.. “Modification on the tricalcium aluminate phase in cements by manganese substitution”. Cement and Concrete Research, Volume 18, 6, p. 837-842, November 1988.

RACT, P. G.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. “Determination of Cu and Ni Incorporation Ration in Portland Cement Clinquer”. Waste Management 23, p. 281-286, 2003.

RAINA, K.; JANAKIRAMAN, L. K.. “Use of Mineralizer in Black Meal Process for Improved Clinkerization and Conservation of Energy”. Cement and Concrete Research 28, p. 1093-1099, 1998.

RAO, S. S.. “Engineering Optimization: Theory and Practice”. West Lafayette, Indiana, 1996. 895p.

RIBEIRO, J. C. J.. “Pneus, Poluição e Pobreza”, matéria publicada no jornal Estado de Minas, 2006. Disponível em: www.abetre.org.br. Acesso em 22 de agosto 2009.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F.. “Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos – Uma Estratégia sequencial de planejamentos”. 1ª Edição, Campinas, SP: Casa do Pão Editora, 2005.

SALOMON, V. G. “Avaliação dos efeitos da presença de metais pesados nos resíduos co-processados quando utilizados como combustíveis alternativos e matéria-prima na indústria cimenteira”. Tese de Mestrado. UNIFEI – Itajubá-MG, 2002.

SANTI, A. M. M. O “Emprego de resíduos como combustíveis complementares na produção de cimento, na perspectiva da energia, da sociedade e do meio ambiente. Estudo de caso: Minas Gerais no período 1980-1997”. Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas, S. Paulo. 1997.

SANTI, A.M.M.; SEVÁ Filho, A.O.. “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, R.J., 01 dezembro 1999.

SANTI, A.M.M.; SEVÁ Filho, A.O.. ”Combustíveis e riscos ambientais na fabricação de cimento; casos na Região do Calcário ao Norte de Belo Horizonte e possíveis generalizações” II Encontro Nacional de Pós-Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade – ANPPAS Campinas, 26 a 29 de maio de 2004.

SILVA, R. J. “ Análise Energética de Plantas de Produção de Cimento Portland”. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas – Brasil. 1994.

SITIVESP, Sindicato da industria de tintas e vernizes do Estado de São Paulo. www.sitivesp.org.br/ambiental/abril.html. Publicação Abril 2002.

SNIC - Sindicato Nacional da Indústria do Cimento. “Press Kit 2009, Relatório Parcial”. Disponível em: www.snic.org.br. Acessado em 11/11/2009.

SMITH, R. D.; CAMPBELL, J. A.; NIELSON, K.K.. “Characterization and formation of submicron particles in coal-fired plants” Atmospheric Environment (1967), Volume 13, 5, P.607-617, 1979.

STAFFORD, D.; GILL, A.. “Operational Considerations”. In: BHATTY, Javed I.; MILLER, F. MacGregor e KOSMATKA, Steven H. Innovations in Portland Cement Manufacturing, CD400. Skokie, Illinois, U.S.A. Portland Cement Association, 2004. P. 585 - 602.

STORN, R.; PRICE, K.. “Differential Evolution - A simple and efficient adaptive scheme for global optimization over continuous spaces”. Berkeley, California, International Computer Science Institute. p. 1-15. 1996.

SVINNING, K.. “Design and manufacture of portland cement – application of sensitivity analysis in exploration and optimisation”. Part I: Exploration. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 84. p. 177 – 187. 2006.

SVINNING, K.; HOSKULDSSON, A. “Design and Manufacture of Portland Cement – Application of sensitivity analysis in exploration and optimization Part II: optimization”. *Chemometrics and intelligent laboratory systems* 84. p. 188-194. 2006.

SZABÓ, L.; HIDALGO, I.; CISCAR, J. C.; SORIA, A.. “CO₂ emission trading within the European Union and Annex B countries: the cement industry case”. *Energy Policy* 34, p. 72-87, 2006.

TOKYAY, M.. “Effect of chemical composition of clinker on grinding energy requirement”. *Cement and Concrete Research* 29, p.531–535, 1999.

TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N.. “Burning wastes as an industrial resource: Their effect on Portland cement clinker”. *Cement and Concrete Research* 30, p. 137–144, 2000.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. “Regulatory Plan and Semiannual Regulatory Agenda”. *Registro Federal*, 71. n°237. 2006. Disponível em: <http://www.epa.gov/lawsregs/search/regagenda.html>. Acesso em: 05 de novembro de 2009.

VAMVUKA, D.; SALPIGIDOU, N.; KASTANAKI, E.; SFAKIOTAKIS, S.. “Possibility of using paper sludge in co-firing applications”. *Fuel* 88, p. 637–643, 2009.

VANDERPLAATS, G.N.. “Numerical optimization techniques for engineering design.” McGraw-Hill. Nova York. 2005.

YOUNG; G. L.; MILLER, F. M.. ”Kiln system operations in cement manufacturing”. In: BHATTY, Javed I.; MILLER, F. MacGregor e KOSMATKA, Steven H. *Innovations in Portland Cement Manufacturing*, CD400. Skokie, Illinois, U.S.A. Portland Cement Association, 2004. P. 287 - 330.

ZITZLER, E.. "Evolutionary Algorithms for Multiobjective Optimization: Methods and Applications". 1999. 132 f. Tese (doutorado) - Swiss Federal Institute of Technology Zurich.